

# ÁCIDOS Y BASES



**¿Cuáles son las ideas principales?** Los ácidos de Brønsted son dadores de protones; las bases de Brønsted son aceptores de protones. La composición de una solución de un ácido o una base se ajusta de inmediato para satisfacer los valores de las constantes de equilibrio para todas las reacciones de transferencia de protón que suceden.

**¿Por qué necesitamos saber esto?** En el Capítulo 10 se explicaron los conceptos de los equilibrios químicos en los sistemas gaseosos; en este capítulo se extienden esos conceptos a los sistemas acuosos, que son importantes en toda la química y la biología. Los equilibrios entre los ácidos, las bases y el agua en las células vegetales y animales son vitales para la supervivencia de los organismos. Para mantener las sociedades humanas y proteger nuestros ecosistemas, también se necesitan estos conceptos para comprender la acidez de la lluvia, de los cursos de agua natural como lagos y ríos y del suministro del agua corriente.

**¿Qué conocimientos previos necesitamos?** Este capítulo se basa en la introducción presentada en la Sección J respecto de los ácidos y las bases. También extiende los principios de la termodinámica (Caps. 7 y 8) y del equilibrio químico (Cap. 10) a los sistemas acuosos. En menor medida, emplea los conceptos de enlaces de hidrógeno (Sección 5.5), polaridad del enlace (Sección 2.12) y fuerza del enlace (Secciones 2.14 y 2.15).

De los de las clases de compuestos más importantes en el mundo de la química son los ácidos y las bases. Están implicados en cantidades enormes de reacciones, en procedimientos sintéticos y analíticos de laboratorio, en la industria y en los organismos vivos. No es exagerado decir que la mayoría de los procesos que se realizan dentro de nuestro cuerpo son reacciones de ácidos y bases: se podría considerar que la vida es una prolongada variación en las concentraciones de las sustancias.

En este capítulo veremos qué son los ácidos y las bases y por qué éstos varían en fuerza. Usaremos la termodinámica, especialmente las constantes de equilibrio, para analizar en forma cuantitativa la potencia de los ácidos y las bases y así ampliar el conocimiento respecto de su comportamiento. Después usaremos la noción de los equilibrios de ácidos y bases para examinar sistemas en los cuales tiene lugar más de un equilibrio simultáneamente, dado que se producen en muchos sistemas naturales de importancia ecológica y biológica.

## NATURALEZA DE LOS ÁCIDOS Y LAS BASES

Cuando los químicos advierten que las reacciones de muchas sustancias exhiben un patrón similar, formulan una definición que incluye todas esas variedades de sustancias. Entonces, mediante la identificación de una sustancia como perteneciente a esa clase, ellos conocen de inmediato mucho acerca de su comportamiento. La clasificación de esta clase permite comprender, en lugar de sólo memorizar, las propiedades de sustancias individuales. Las reacciones de las sustancias que denominamos “ácidos” y “bases” son un excelente ejemplo de este abordaje. Estas reacciones fueron identificadas inicialmente mediante el estudio de soluciones acuosas, lo que condujo a las definiciones de Arrhenius de ácidos y bases (Sección J). Sin embargo, los químicos descubrieron que reacciones similares también se llevan a cabo en soluciones no acuosas e incluso en ausencia de solvente. Las definiciones originales debieron ser reemplazadas por otras más generales que incorporaban este nuevo conocimiento.

### 11.1 Ácidos y bases de Brønsted-Lowry

En 1923, el químico danés Johannes Brønsted propuso que :

Un **ácido** es un donante de protones.

Una **base** es un aceptor de protones.

## Capítulo 11

### NATURALEZA DE LOS ÁCIDOS Y LAS BASES

- 11.1 Ácidos y bases de Brønsted-Lowry
- 11.2 Ácidos y bases de Lewis
- 11.3 Óxidos ácidos, básicos y anfóteros
- 11.4 Intercambio de protones entre moléculas de agua
- 11.5 Escala de pH
- 11.6 El pOH de las soluciones

### ÁCIDOS Y BASES DÉBILES

- 11.7 Constantes de acidez y basicidad
- 11.8 Pares conjugados
- 11.9 Estructura molecular y fuerza de los ácidos
- 11.10 Fuerza de los oxácidos y de los ácidos carboxílicos

### EL PH DE LAS SOLUCIONES DE ÁCIDOS Y BASES DÉBILES

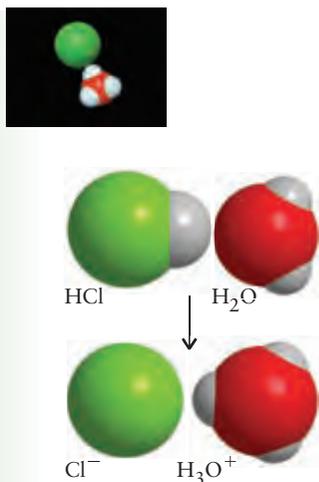
- 11.11 Soluciones de ácidos débiles
- 11.12 Soluciones de bases débiles
- 11.13 El pH de las soluciones salinas

### ÁCIDOS Y BASES POLIPRÓTICOS

- 11.14 El pH de la solución de un ácido poliprótico
- 11.15 Soluciones de las sales de los ácidos polipróticos
- 11.16 Concentraciones de las especies del soluto
- 11.17 Composición y pH

### AUTOPROTÓLISIS Y PH

- 11.18 Soluciones muy diluidas de ácidos y bases fuertes
- 11.19 Soluciones muy diluidas de ácidos débiles

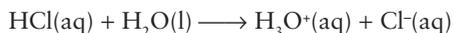


**FIGURA 11.1** Cuando una molécula de HCl se disuelve en agua, se forma un enlace de hidrógeno entre el átomo de H del HCl (el ácido) y el átomo de O de una molécula de H<sub>2</sub>O vecina (la base). El núcleo del átomo de hidrógeno se separa de la molécula de HCl para convertirse en parte de un ión hidronio.

Animación  
11.1

En estas definiciones, el término *protón* se refiere al ión de hidrógeno, H<sup>+</sup>. Un ácido es una especie que contiene un **átomo de hidrógeno ácido**, que es un átomo de hidrógeno que puede transferirse como núcleo, un protón, a otra especie que actúa como una base. Las mismas definiciones fueron propuestas independientemente por el químico inglés Thomas Lowry y la teoría basada en ellas se llama **teoría de Brønsted-Lowry** de los ácidos y las bases. Un donante de protones suele llamarse **ácido de Brønsted** y un aceptor de protones como **base de Brønsted**. Cuando nos referimos a un “ácido” o a una “base” en este capítulo queremos decir ácido de Brønsted y base de Brønsted.

Una sustancia puede actuar como ácido sólo si hay una base para aceptar sus protones ácidos. Un ácido no libera simplemente su protón ácido: el protón se *transfiere* a la base a través del contacto directo. Por ejemplo, el HCl es un ácido de Brønsted. En fase gaseosa, una molécula de HCl permanece intacta. Sin embargo, cuando el ácido clorhídrico se disuelve en agua, cada molécula de HCl transfiere inmediatamente un ión H<sup>+</sup> a una molécula de H<sub>2</sub>O vecina, que en este caso actúa como una base (Fig. 11.1). Este proceso es una **reacción de transferencia de protón**, una reacción en la que un protón se transfiere de una especie a otra. Se dice que la molécula de HCl se vuelve **desprotonada**:



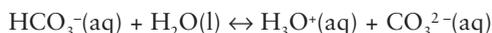
Puesto que en el equilibrio casi todas las moléculas de HCl donaron sus protones al agua, se clasifica al HCl como **ácido fuerte**. En esencia, la reacción de transferencia de protón se completa. El ión H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> recibe el nombre de **ión hidronio**. Está fuertemente hidratado en solución y existe cierta evidencia de que H<sub>9</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> constituye una mejor representación de dicha especie (o incluso grupos más grandes de moléculas de agua adheridas a un protón). El ión hidrógeno en agua a veces se representa como H<sup>+</sup>(aq), pero debemos recordar que H<sup>+</sup> no existe por sí solo en agua y que H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> es una mejor representación porque indica que una base de Brønsted (H<sub>2</sub>O) ha aceptado un protón.

Otro ejemplo de un ácido es el cianuro de hidrógeno, HCN, que transfiere su protón al agua cuando forma la solución conocida como ácido cianhídrico, HCN(aq). Empero, sólo una pequeña fracción de las moléculas de HCN dona sus protones y, por esto, como se describió en la Sección J, clasificamos al HCN como un **ácido débil** en agua. La reacción de transferencia de protón se escribe como un equilibrio:



Como todos los equilibrios químicos, este equilibrio es dinámico y debiéramos pensar que los protones están en incesante intercambio entre el HCN y las moléculas de H<sub>2</sub>O, con una concentración constante pero baja de iones CN<sup>-</sup> y H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. La reacción de transferencia de protones de un ácido fuerte, como HCl, en agua también es dinámica, pero el equilibrio se encuentra tan fuertemente a favor de los productos que representamos sólo por su reacción directa con una flecha simple.

En la Sección J vimos que un ácido de Arrhenius es un compuesto que produce iones hidronio en agua y que una base de Arrhenius es un compuesto que produce iones hidróxido en agua. La definición de Brønsted incluye también la posibilidad de que un ión sea un ácido (una opción no permitida por la definición de Arrhenius). Por ejemplo, un ión hidrogenocarbonato, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, una de las especies presentes en las aguas naturales, pueden actuar como un ácido y donar un protón a una molécula de H<sub>2</sub>O (Fig. 11.2):



La reacción continúa hasta completarse si se eliminan los iones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> por precipitación con iones Ca<sup>2+</sup> formando un precipitado de carbonato de calcio. Sin embargo, ante la ausencia de iones que eliminen los iones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, el equilibrio se mantiene firmemente a favor de los reactantes porque es difícil extraer un protón con carga positiva del ión HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

En la teoría de Brønsted-Lowry, la fuerza de un ácido depende del grado con el cual éste dona protones al solvente. Por consiguiente, la diferencia entre ácidos fuertes y débiles puede resumirse como sigue:

Un **ácido fuerte** está completamente desprotonado en solución.

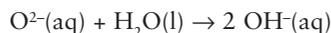
Un **ácido débil** está sólo parcialmente desprotonado en solución.



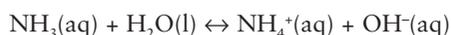
**FIGURA 11.2** Las estalactitas cuelgan desde el techo de una gruta y las estalagmitas crecen desde el suelo. Ambas formaciones están constituidas por carbonato de calcio insoluble generado a partir de los iones solubles de carbonato hidrogenado presentes en el agua subterránea.

La fuerza de un ácido depende del solvente y un ácido que es fuerte en agua puede ser débil en otro solvente y viceversa (véase Sección 11.8). Sin embargo, dado que casi todas las reacciones en los tejidos vivos y la mayoría de las reacciones en los laboratorios tienen lugar en el agua, a menos que se especifique de otro modo, el solvente utilizado en este capítulo es el agua.

Una base de Brønsted tiene un par solitario de electrones al cual puede unirse el protón. Por ejemplo, un ión óxido es una base de Brønsted. Cuando el CaO se disuelve en agua, el campo eléctrico fuerte del pequeño ión  $O^{2-}$ , extremadamente cargado, remueve un protón de una molécula de  $H_2O$  vecina (Fig. 11.3). En este proceso se forma un enlace covalente coordinado entre el protón y un par solitario de electrones del ión óxido. Al aceptar el protón, el ión óxido se ha **protonado**. Cada ión óxido presente acepta un protón del agua y, de esta manera, el  $O^{2-}$  es un ejemplo de *base fuerte* en agua, una especie que está completamente protonada. Es decir, la siguiente reacción continúa hasta completarse:



Otro ejemplo de una base de Brønsted es el amoníaco. Cuando el amoníaco se disuelve en agua, el par solitario de electrones sobre el átomo de N acepta un protón del  $H_2O$ :



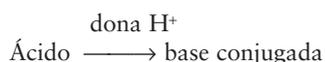
El hecho de que la molécula de  $NH_3$  es eléctricamente neutra significa que tiene mucha menor fuerza de atracción de protón que el ión óxido. Como consecuencia, sólo una pequeña proporción de las moléculas de  $NH_3$  se convierte en iones  $NH_4^{+}$  (Fig. 11.4). Por consiguiente, el amoníaco es un ejemplo de *base débil*. Todas las aminas, derivados orgánicos del amoníaco, como la metilamina,  $CH_3NH_2$ , son bases débiles en agua. Puesto que el equilibrio de transferencia de protón en una solución acuosa de amoníaco es dinámico, debemos imaginar a los protones como intercambiándose incesantemente entre las moléculas de  $NH_3$  y las moléculas de  $H_2O$ , de manera que existe una concentración baja, pero constante, de iones  $NH_4^{+}$  y  $OH^{-}$ . La transferencia protónica a la base fuerte  $O^{2-}$  es también dinámica, pero el equilibrio se encuentra tan dirigido hacia los productos que, como en un ácido fuerte, lo representamos simplemente por su reacción directa con una flecha única. Podemos resumir la distinción entre bases fuerte y débil como sigue:

Una **base fuerte** está completamente protonada en solución.  
Una **base débil** está sólo parcialmente protonada en solución.

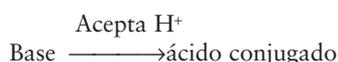
Como en el caso de los ácidos, la fuerza de una base depende del solvente; una base que es fuerte en agua puede ser débil en otro solvente y viceversa. En el Cuadro J.1 se mencionan las bases fuertes comunes.

**Nota sobre buenas prácticas:** Los óxidos y los hidróxidos de los álcalis y los metales alcalinotérreos no son bases de Brønsted; los iones óxido e hidróxido que contienen son las bases (los cationes son iones espectadores). Sin embargo, por conveniencia y usando las definiciones de Arrhenius, los químicos suelen referirse a los compuestos en sí como bases.

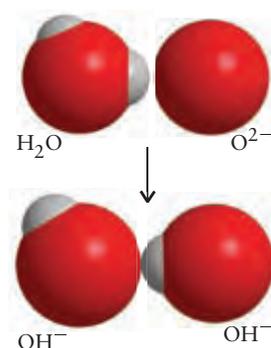
Las especies producidas por transferencia de protón en solución acuosa pueden también donar un protón al agua o aceptar un protón de ella y, por lo tanto, pueden clasificarse como un ácido o una base. Por ejemplo, el ión  $CN^{-}$  producido cuando el HCN se desprotona puede aceptar un protón de una molécula de  $H_2O$  vecina y formar nuevamente HCN. Por consiguiente, según la definición de Brønsted,  $CN^{-}$  es una base: recibe el nombre de “base conjugada” del HCN. En general, una **base conjugada** es la especie remanente cuando el ácido dona un protón:



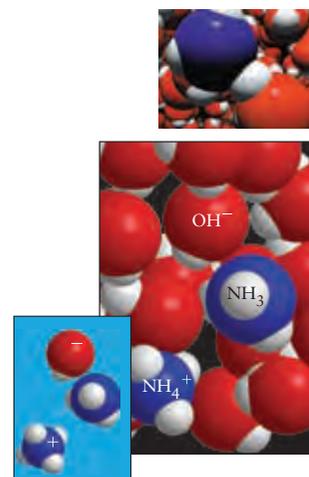
Puesto que el HCN es el ácido que se origina cuando se transfiere un protón a un ión cianuro, éste es el “ácido conjugado” de la base  $CN^{-}$ . En general, un **ácido conjugado** es la especie que se forma cuando una base acepta un protón:



Un enlace covalente coordinado es aquel en el que ambos electrones de unión provienen del mismo átomo (Sección 2.11)



**FIGURA 11.3** Cuando un ión óxido está presente en el agua, ejerce una atracción tan fuerte sobre el núcleo de un átomo de hidrógeno de una molécula de agua vecina que el ión de hidrógeno es expulsado de la molécula bajo la forma de protón. Como resultado, el ión óxido forma dos iones hidróxido.



**FIGURA 11.4** En este esquema molecular de la estructura de una solución de amoníaco en agua en el equilibrio se observa que las moléculas de  $NH_3$  están aún presentes debido a que sólo un pequeño porcentaje de ellas ha sido protonado por transferencia de iones hidrógeno desde el agua. En una solución característica, sólo alrededor de 1 en 100 moléculas de  $NH_3$  está protonada. El recuadro superpuesto muestra sólo las especies del soluto.



**FIGURA 11.5** El polvo blanco es cloruro de amonio formado por amoníaco gaseoso y gas de ácido clorhídrico que se escapa del ácido clorhídrico concentrado.

### EJEMPLO 11.1 Determinación de las fórmulas de ácidos y bases conjugados

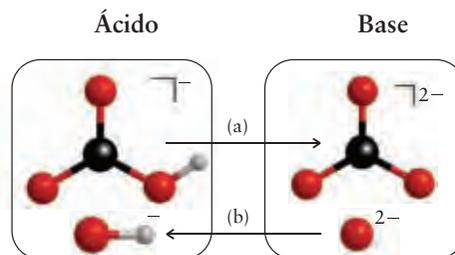
Escriba las fórmulas de (a) la base conjugada de  $\text{HCO}_3^-$  y (b) el ácido conjugado de  $\text{O}^{2-}$ .

**ESTRATEGIA** Para proceder en forma sistemática, elimine un ión  $\text{H}^+$  para formar una base conjugada y agregue un ión  $\text{H}^+$  para formar un ácido conjugado.

### SOLUCIÓN

La base conjugada de un ácido tiene un ión  $\text{H}^+$  menos que el ácido; el ácido conjugado de una base tiene un ión  $\text{H}^+$  más que el de la base.

(a) La base conjugada de  $\text{HCO}_3^-$  es  $\text{CO}_3^{2-}$  y (b) el ácido conjugado de  $\text{O}^{2-}$  es  $\text{OH}^-$ .



**Autoevaluación 11.1A** ¿Cuál es (a) el ácido conjugado de  $\text{OH}^-$ ; (b) la base conjugada de  $\text{HPO}_4^{2-}$ ?

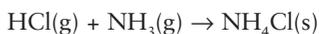
[*Respuesta:* (a)  $\text{H}_2\text{O}$ ; (b)  $\text{PO}_4^{3-}$ ]

**Autoevaluación 11.1B** ¿Cuál es (a) el ácido conjugado de  $\text{H}_2\text{O}$ ; (b) la base conjugada de  $\text{NH}_3$ ?

Las definiciones de ácidos y bases de Brønsted se aplican también a las especies en solventes no acuosos e incluso a las reacciones en fase gaseosa. Por ejemplo, cuando el ácido acético puro se agrega al amoníaco líquido, la transferencia de protón se lleva a cabo y se alcanza el siguiente equilibrio:



(La denominación “am” hace referencia a una especie disuelta en amoníaco líquido.) Un ejemplo de transferencia de protón en fase gaseosa es la reacción de los gases de ácido clorhídrico y amoníaco. Producen un polvo fino de cloruro de amonio que a menudo puede observarse cubriendo las superficies de los laboratorios químicos (Fig. 11.5):



*Un ácido de Brønsted es un donante de protones y una base de Brønsted es un aceptor de protones. La base conjugada de un ácido es la base formada cuando un ácido ha cedido un protón. El ácido conjugado de una base es el ácido que se forma cuando la base ha aceptado un protón. Un ácido fuerte está completamente desprotonado en solución; un ácido débil está sólo parcialmente desprotonado en solución. Una base fuerte está completamente protonada en solución; una base débil está sólo parcialmente protonada en solución.*

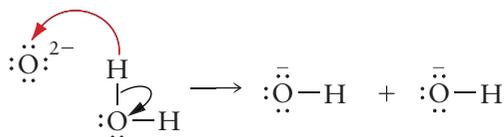
## 11.2 Ácidos y bases de Lewis

La teoría de Brønsted-Lowry se centra en la transferencia de un protón de una especie a otra. Sin embargo, los conceptos de ácidos y bases tienen un significado mucho más amplio que la transferencia de protones. Incluso pueden clasificarse más sustancias como ácidos o bases si se consideran las definiciones desarrolladas por G. N. Lewis:

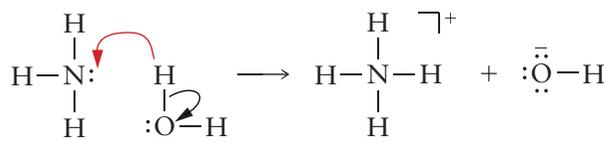
Un **ácido de Lewis** es un aceptor de un par de electrones.  
Una **base de Lewis** es un donante de un par de electrones.

Cuando una base de Lewis dona un par de electrones a un ácido de Lewis, ambos forman un enlace covalente coordinado. Un protón ( $\text{H}^+$ ) es un aceptor de un par de electrones y, por consiguiente, un ácido de Lewis, dado que puede unirse a (“aceptar”) un par solitario de electrones en una base de Lewis. En otras palabras, un ácido de Brønsted es *donante* de un ácido de Lewis particular, un protón.

La teoría de Lewis es más general que la de Brønsted-Lowry. Por ejemplo, los átomos metálicos y los iones pueden actuar como ácidos de Lewis, como en el caso de la formación de  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  a partir de átomos de níquel (ácido de Lewis) y de monóxido de carbono (base de Lewis), pero no son ácidos de Brønsted. Del mismo modo, una base de Brønsted es una clase especial de base de Lewis, la que puede utilizar un par solitario para formar un enlace covalente coordinado con un protón. Por ejemplo, un ión óxido es una base de Lewis. Forma un enlace covalente coordinado con un protón, un ácido de Lewis, mediante la provisión de los dos electrones necesarios para el enlace:



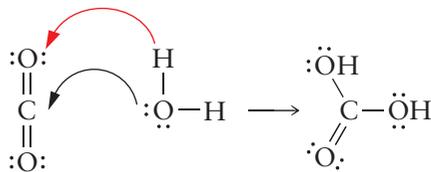
La flecha curva negra muestra la dirección en la cual puede imaginarse que se mueven los electrones; la flecha curva roja muestra la transferencia de protón. De manera similar, cuando la base de Lewis amoníaco,  $\text{NH}_3$ , se disuelve en agua, algunas de sus moléculas aceptan protones a partir de moléculas de agua:



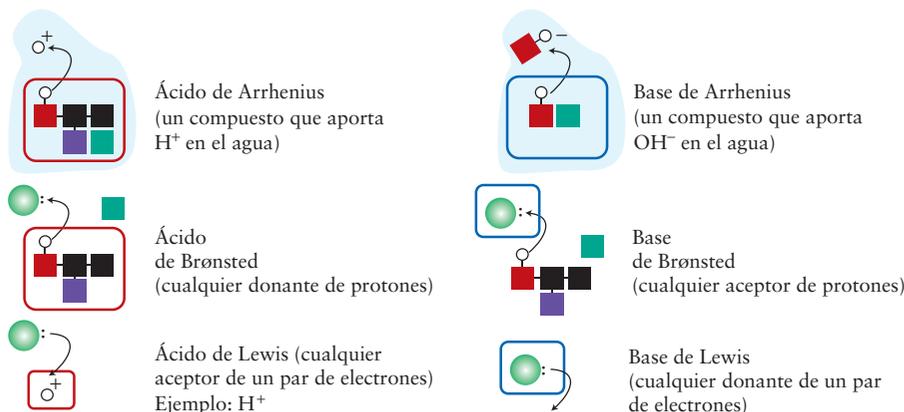
La definición de Lewis de una base es más amplia que la definición de Brønsted. Es decir, aunque toda base de Brønsted es también una base de Lewis, no toda base de Lewis es una base de Brønsted. Por ejemplo, el monóxido de carbono es una base de Lewis importante en sus reacciones con los metales, pero no es una base de Brønsted porque no acepta protones.

**Nota sobre buenas prácticas:** Las entidades que son consideradas como ácidos y bases son diferentes en cada teoría. En la teoría de Lewis, el protón es un ácido; en la teoría de Brønsted, la especie que *aporta* el protón es el ácido. En ambas teorías, la de Lewis y la de Brønsted, la especie que acepta un protón es una base; en la teoría de Arrhenius, el compuesto que *aporta* el protón aceptor es la base (Fig. 11.6).

Muchos óxidos no metálicos son ácidos de Lewis que reaccionan con agua para originar ácidos de Brønsted. Un ejemplo es la reacción del  $\text{CO}_2$  con agua:



En esta reacción, el átomo de C del  $\text{CO}_2$ , el ácido de Lewis, acepta un par de electrones del átomo de O de una molécula de agua, la base de Lewis, y un protón migra desde el átomo de oxígeno del  $\text{H}_2\text{O}$  a un átomo de oxígeno del  $\text{CO}_2$ . El producto, una molécula de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , es un ácido de Brønsted.



**FIGURA 11.6** La columna de la izquierda ilustra la acción de ácidos en las definiciones de Arrhenius, Brønsted y Lewis. La columna de la derecha muestra la acción de las bases correspondientes. En cada caso los rectángulos redondeados encierran el ácido y la base y los pequeños círculos blancos representan iones hidrógeno. El cuadrado verde representa un ión acompañante. La definición de Arrhenius incluye cualquier ión acompañante, mientras que la definición de Brønsted puede aplicarse ya sea a un compuesto o, como aquí, a un ión. Nótese que sólo la definición de Arrhenius requiere la presencia de agua (el fondo azul).

Aunque las definiciones de Lewis son extensiones naturales de las definiciones de Brønsted, son también amplias para la mayoría de nuestros propósitos. Como la transferencia de protones cumple una función muy especial en la química, nos centraremos en ella en el resto del capítulo. No obstante, en el Capítulo 16 veremos que las definiciones de Lewis tienen una función muy importante y serán desplazadas a un escenario central.

**Autoevaluación 11.2A** Identifique (a) los ácidos y las bases de Brønsted tanto en los reactivos como en los productos del equilibrio de transferencia de protón  $\text{HNO}_2(\text{aq}) + \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{NO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})$ . (b) ¿Cuáles de las especies (no necesariamente mostradas de manera explícita) son ácidos de Lewis y cuáles son bases de Lewis?

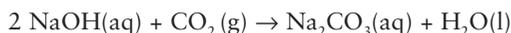
[*Respuesta:* (a) ácidos de Brønsted,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ; bases de Brønsted,  $\text{HPO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_2^-$ ; (b) ácido de Lewis,  $\text{H}^+$ ; bases de Lewis,  $\text{HPO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_2^-$ ]

**Autoevaluación 11.2B** Identifique (a) los ácidos y bases de Brønsted tanto en los reactivos como en los productos del equilibrio de transferencia de protón  $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq})$ . (b) ¿Cuáles de las especies (no necesariamente mostradas de manera explícita) son ácidos de Lewis y cuáles son bases de Lewis?

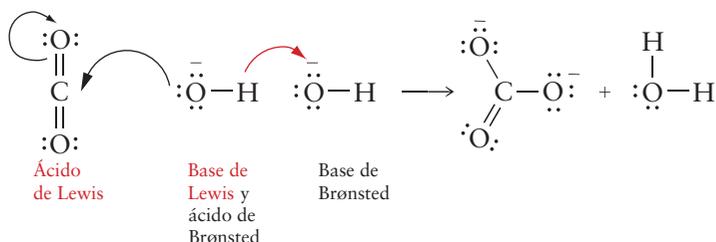
*Un ácido de Lewis es un aceptor de un par de electrones; una base de Lewis es un donante de un par de electrones. Un protón es un ácido de Lewis que se une a un par solitario provisto por una base de Lewis.*

### 11.3 Óxidos ácidos, básicos y anfóteros

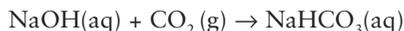
Un **óxido ácido** es un óxido que reacciona con el agua para formar un ácido de Brønsted: un ejemplo es el  $\text{CO}_2$ , que forma  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , como vimos en la Sección 11.2. Los óxidos ácidos son compuestos *moleculares*, como el  $\text{CO}_2$ , que son ácidos de Lewis que reaccionan con bases. El dióxido de carbono, por ejemplo, reacciona con el  $\text{OH}^-$  presente en hidróxido de sodio acuoso:



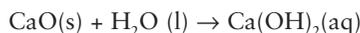
Podemos entrever la complejidad subyacente de esta reacción, aparentemente, si vemos que el  $\text{CO}_2$  del  $\text{OH}^-$  actúa como base de Lewis y transfiere protones a otro ión  $\text{OH}^-$  que actúa como base de Brønsted (aunque estos procesos se muestran aquí, no tienen lugar en un paso):



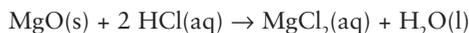
La costra blanca que se observa con frecuencia en la superficie de los sedimentos de hidróxido de sodio es una mezcla de carbonato de sodio originado de esta manera y de hidrogenocarbonato de sodio formado en una reacción similar:



Un **óxido básico** es un óxido que reacciona con el agua formando una solución de iones hidróxido, como en la reacción



Los óxidos básicos son compuestos *iónicos* que pueden reaccionar con ácidos para dar una sal y agua. Por ejemplo, el óxido de magnesio, un óxido básico, reacciona con el ácido clorhídrico:



En esta reacción, la base  $\text{O}^{2-}$  acepta dos protones de los iones hidronio presentes en la solución de ácido clorhídrico.

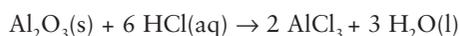
2	13/III	14/IV	15/V	16/VI
BeO	B			
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si		
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO SnO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Te
		PbO PbO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Po

**FIGURA 11.7** Los elementos cercanos ubicados sobre la línea diagonal de los metaloides o cercanos a ella suelen formar óxidos anfóteros (indicados con letras rojas).

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
+3	+4	+4	+4	+4	+4,+3	+3	+3	+2	+2

**FIGURA 11.8** Ciertos elementos del bloque d forman óxidos anfóteros, en especial en los estados de oxidación intermedios de su rango (como se muestra aquí para el Período 4).

Es una característica de los metales formar óxidos básicos y una de los no metales formar óxidos ácidos; pero ¿qué sucede con los elementos que se ubican en la frontera diagonal entre metales y no metales? En estos elementos, desde el berilio hasta el polonio, el carácter metálico se combina con el carácter no metálico y los óxidos de estos elementos tienen carácter tanto ácido como básico (Fig. 11.7). Las sustancias que reaccionan tanto con ácidos como con bases se clasifican como **anfóteras**, del término griego que significa “ambos”. Por ejemplo, el óxido de aluminio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , es anfótero. Reacciona con ácidos:



y también reacciona con bases:



El producto de la segunda reacción es el aluminato de sodio, que contiene el ión aluminato,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Otros elementos de los grupos principales que forman óxidos anfóteros se muestran en la Figura 11.7. El carácter ácido, anfótero o básico de los óxidos de los metales del bloque d depende de su estado de oxidación (Fig. 11.8, véase también el Cap. 16).

*Los metales forman óxidos básicos; los no metales forman óxidos ácidos; los elementos ubicados sobre la línea diagonal entre el berilio y el polonio y varios metales del bloque d forman óxidos anfóteros.*

## 11.4 Intercambio de protones entre moléculas de agua

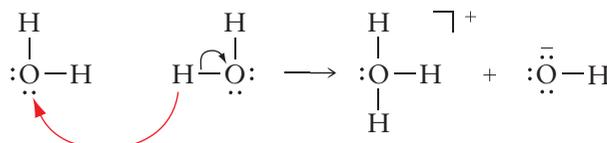
Una consecuencia importante de las definiciones de Brønsted acerca de los ácidos y de las bases es que la misma sustancia puede funcionar tanto como un ácido como una base. Por ejemplo, se ha visto que una molécula de agua acepta un protón de una molécula de ácido (como HCl o HCN) para formar un ión  $\text{H}_3\text{O}^+$ . De esta manera, el agua es una base. Sin embargo, una molécula de agua puede donar un protón a una base (como  $\text{O}^{2-}$  o  $\text{NH}_3$ ) y convertirse en un ión  $\text{OH}^-$ . Así, el agua es también un ácido. El agua se describe como **anfiprótica**, lo que significa que puede actuar como un donante de protones o como un aceptor de protones.

**Nota sobre buenas prácticas:** Diferenciar entre *anfótero* y *anfiprótico*. El metal de aluminio es anfótero (reacciona tanto con ácidos como con bases), pero no tiene átomos de hidrógeno para donar como protones y no es anfiprótico.

Puesto que el agua es anfiprótica (debido a que es tanto un ácido de Brønsted como una base de Brønsted) la transferencia de protón entre las moléculas de agua ocurre incluso en el agua pura, con una molécula que actúa como un donante de protones y una molécula vecina que actúa como base:



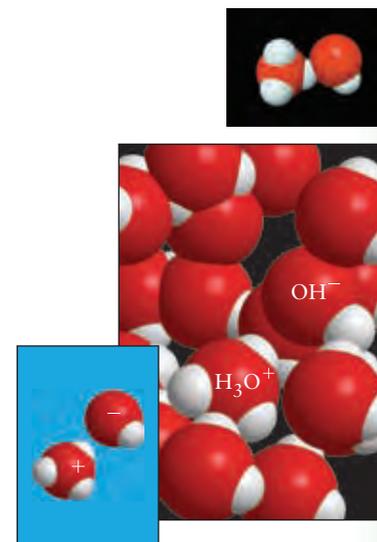
Con mayor detalle, la reacción directa es:



La reacción es muy rápida en ambas direcciones y, así, el equilibrio está siempre presente en el agua y en las soluciones acuosas. En cada vaso de agua, los protones de los átomos de hidrógeno migran incesantemente entre las moléculas. Este tipo de reacción, en la que una molécula transfiere un protón a otra molécula de la misma clase, se denomina **autoprotólisis** (Fig. 11.9).

La constante de equilibrio para la reacción A es

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^2}$$



**FIGURA 11.9** Como resultado de la autoprotólisis, el agua pura está compuesta tanto por iones hidronio e hidróxido como por moléculas de agua. La concentración de iones que resulta de la autoprotólisis es sólo de alrededor de  $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , y por lo tanto alrededor de 1 molécula en 200 millones está ionizada. El recuadro superpuesto muestra sólo los iones.

$K_w$  también se conoce comúnmente como *constante de autoionización* y a veces *constante del producto iónico del agua*.

En las soluciones acuosas diluidas (las únicas que se consideran en este capítulo), el solvente, agua, es prácticamente puro y por lo tanto su actividad puede considerarse como igual a 1. La expresión resultante recibe el nombre de **constante de autoprotólisis** del agua y se escribe como  $K_w$ :

$$K_w = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-} \quad (1a)$$

Como se vio en la Sección 10.2, la actividad de un soluto J en una solución diluida es aproximadamente igual a la molaridad respecto de la concentración molar estándar,  $[J]/c^\circ$ , con  $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , y por lo tanto una forma práctica de esta expresión es

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (1b)^*$$

donde, como en el Capítulo 10, se ha simplificado la apariencia de la expresión al sustituir  $[J]/c^\circ$  por  $[J]$ , el valor de la molaridad en moles por litro sin las unidades.

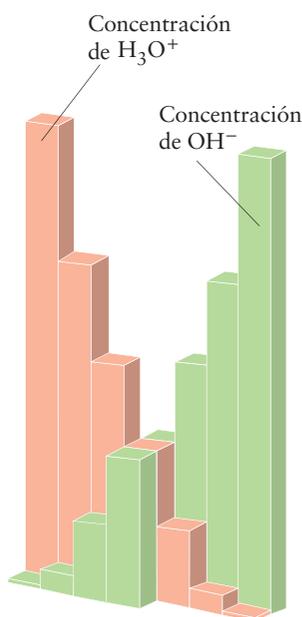
En el agua pura a 25 °C, las concentraciones molares de  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  son iguales (porque el líquido es eléctricamente neutro en su totalidad) y se sabe por medio de experimentos que su valor es de  $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; de esta manera a 25 °C,

$$K_w = (1,0 \times 10^{-7}) \times (1,0 \times 10^{-7}) = 1,0 \times 10^{-14}$$

Las concentraciones de  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  son muy pequeñas en el agua pura, lo que explica por qué el agua pura es un conductor tan malo de la electricidad. Para imaginar el diminuto alcance de la autoprotólisis, imagine cada letra de este libro como una molécula de agua. Se debería buscar entre más de 50 libros para encontrar una molécula de agua ionizada. A menos que se indique lo contrario, todos los cálculos de este libro son a 25 °C.

**Para reflexionar:** La reacción de autoprotólisis es endotérmica; ¿esperaría usted que  $K_w$  aumente o disminuya a medida que aumenta la temperatura?

Es importante recordar que  $K_w$ , en esencia, no es diferente de las constantes de equilibrio descritas en el Capítulo 10. Dado que  $K_w$  es una constante de equilibrio, el producto de las concentraciones de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  es siempre igual a  $K_w$ . La concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  puede aumentarse agregando un ácido, pero la concentración de los iones  $\text{OH}^-$  responderá de inmediato disminuyendo para preservar el valor de  $K_w$ . Alternativamente, se puede incrementar la concentración de los iones  $\text{OH}^-$  agregando una base y la concentración de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  experimentará la disminución correspondiente. El equilibrio de autoprotólisis relaciona las concentraciones de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  de manera similar a un balancín: cuando una sube, la otra debe bajar (Fig. 11.10).



**FIGURA 11.10** El producto de las concentraciones de los iones hidronio e hidróxido en agua (agua pura y soluciones acuosas) es una constante. Si la concentración de un tipo de ión aumenta, la otra debe disminuir para mantener constante el producto de las concentraciones de iones.

### EJEMPLO 11.2 Cálculo de las concentraciones de los iones en una solución de un metal hidróxido

¿Cuáles son las molaridades de  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  en el  $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{aq})$  0,0030 M a 25 °C?

**Consideraciones** Como el compuesto proporciona iones  $\text{OH}^-$ , ellos estarán presentes en concentraciones abrumadoras pero, no obstante, debe ser una concentración diminuta de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  para mantener el valor de  $K_w$ .

**ESTRATEGIA** Casi todos los hidróxidos de los Grupos 1 y 2 pueden tratarse como totalmente disociados en iones en solución. Decida, a partir de la fórmula química, cuántos iones  $\text{OH}^-$  son provistos por cada fórmula unitaria y calcule la molaridad de estos iones en la solución. Para hallar la molaridad de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ , utilice la constante de autoprotólisis del agua  $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ .

### SOLUCIÓN

Decida si el compuesto está totalmente disociado en solución.

Como el bario es un metal alcalinotérreo,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , se disocia casi completamente en agua para proporcionar iones  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$ .

K	Ca	Sc
Rb	Sr	Y
Cs	Ba	Lu

Encuentre la relación molar del ión hidróxido a hidróxido de bario.

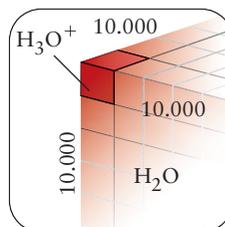


Calcule la concentración de iones hidróxido a partir de la concentración del soluto.

$$[\text{OH}^-] = 2 \times 0,0030 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0,0060 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Reordene  $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$  para encontrar la concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,0060} = 1,7 \times 10^{-12}$$



**Conclusión** La concentración de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  en la solución es de  $1,7 \text{ pmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $1 \text{ pmol} = 10^{-12} \text{ mol}$ ), que es un valor muy pequeño, como se esperaba, pero no es cero.

**Autoevaluación 11.3A** Estime las molaridades de (a)  $\text{H}_3\text{O}^+$  y (b)  $\text{OH}^-$  a  $25^\circ\text{C}$  en el  $\text{HI}(\text{aq})$   $6,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ .

[Respuesta: (a)  $60 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (b)  $0,17 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ]

**Autoevaluación 11.3B** Estime las molaridades de (a)  $\text{H}_3\text{O}^+$  y (b)  $\text{OH}^-$  a  $25^\circ\text{C}$  en el  $\text{NaOH}(\text{aq})$   $2,2 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

*En las soluciones acuosas, las concentraciones de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  se relacionan a través del equilibrio de autoprotólisis; si una concentración aumenta, la otra debe disminuir para mantener el valor de  $K_w$ .*

## 11.5 Escala de pH

Al describir cuantitativamente las concentraciones de ácidos y bases se presenta la dificultad de que la concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  puede variar en muchos órdenes de magnitud: en algunas soluciones es mayor de  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  y, en otras, menor de  $10^{-14} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Los químicos evitan la falta de practicidad de trabajar con un rango tan amplio de valores mediante el informe de la concentración de iones hidronio en términos del **pH** de la solución, el logaritmo negativo (en base 10) de la actividad del ión hidronio:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (2a)$$

donde  $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ$  (para soluciones tan diluidas que pueden ser tratadas como ideales). Al igual que en el Capítulo 10, se simplifica la expresión interpretando a  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  como la concentración molar de  $\text{H}_3\text{O}^+$  en moles por litro sin las unidades y se escribe

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (2b)^*$$

Por ejemplo, el pH del agua pura, en la que la molaridad de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  es  $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ , es

$$\text{pH} = -\log(1,0 \times 10^{-7}) = 7,00$$

**Para reflexionar:** ¿Esperaría que el pH del agua pura aumente o disminuya con el aumento de la temperatura?

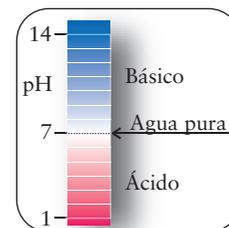
**Nota sobre buenas prácticas:** El número de dígitos que sigue a la coma decimal en un valor de pH es igual al número de cifras significativas de la concentración molar correspondiente, puesto que los dígitos que preceden a la coma decimal simplemente indican la potencia de 10 en los datos (como en  $\log 10^5 = 5$ ).

La escala de pH fue presentada por el químico danés Søren Sørensen en 1909 en el curso de su trabajo sobre el control de calidad en la elaboración de la cerveza y se utiliza en la actualidad en todos los ámbitos de la ciencia, la medicina, la agricultura y la ingeniería.

Se utiliza el logaritmo negativo de manera que la mayoría de los valores de pH son números positivos.

El signo negativo en la definición de pH significa que cuanto mayor es la concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  menor es el pH:

- El pH de una solución básica es mayor de 7.
- El pH del agua pura es 7.
- El pH de una solución ácida es menor de 7.



Observe que a medida que aumenta la concentración de iones hidronio el pH disminuye. Dado que el pH es un logaritmo común (en base 10), el cambio de una unidad de pH significa que la concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  se modifica en un factor de 10. Por ejemplo, cuando la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  aumenta en un factor de 10, de  $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , el pH disminuye de 5 a 4. La mayoría de las soluciones usadas en química tienen un pH que varía de 0 a 14, pero son posibles valores fuera de estos límites.

*Para reflexionar:* ¿El pH puede ser negativo? Si es así, ¿qué significaría?

### EJEMPLO 11.3 Cálculo del pH a partir de una concentración

¿Cuál es el pH de (a) la sangre humana, en la que la concentración molar de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  es  $4,0 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (b)  $\text{HCl}(\text{aq})$   $0,020 \text{ M}$ ; (c)  $\text{KOH}(\text{aq})$   $0,040 \text{ M}$ ?

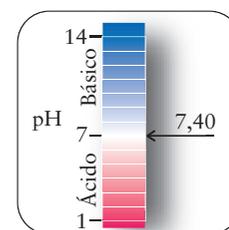
**Consideraciones** La concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  en sangre es menor que la del agua pura, de modo que sería esperable un  $\text{pH} > 7$ ; en el  $\text{HCl}(\text{aq})$ , un ácido, es de esperar un  $\text{pH} < 7$  y en el  $\text{KOH}(\text{aq})$ , una base, un  $\text{pH} > 7$ .

**ESTRATEGIA** El pH se calcula a partir de la Ecuación 2b. Para ácidos fuertes, la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  es igual a la molaridad del ácido. Para bases fuertes, halle en primer lugar la concentración de  $\text{OH}^-$ , después convierta esa concentración en  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  empleando  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$ , como se describe en el Ejemplo 11.2.

### SOLUCIÓN

(a) A partir de  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ ,

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log (4,0 \times 10^{-8}) \\ &= 7,40 \end{aligned}$$

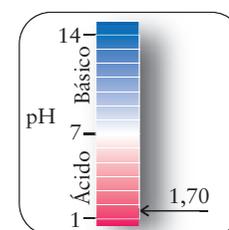


(b)  $\text{HCl}$  es un ácido fuerte y por lo tanto se encuentra completamente desprotonado en agua.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}] = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

A partir de  $-\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ ,

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log 0,020 \\ &= 1,70 \end{aligned}$$



(c) Como  $\text{KOH}$  proporciona un ión  $\text{OH}^-$  por fórmula unitaria,

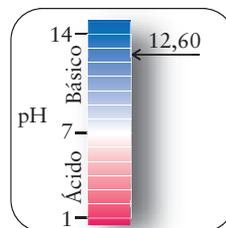
$$[\text{OH}^-] = [\text{KOH}] = 0,040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Encontrar  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  a partir de  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$  en la forma  $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w/[\text{OH}^-]$ .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,040} = 2,5 \times 10^{-13}$$

A partir de  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ ,

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log (2,5 \times 10^{-13}) \\ &= 12,60 \end{aligned}$$



**Conclusión** Los valores de pH calculados coinciden con los esperados.

**Autoevaluación 11.4A** Calcule el pH de (a) amoníaco de uso domiciliario, para el cual la concentración de  $\text{OH}^-$  es de alrededor de  $3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (b)  $\text{HClO}_4(\text{aq})$   $6,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ .

[Respuesta: (a) 11,5; (b) 4,22]

**Autoevaluación 11.4B** Calcule el pH del  $\text{NaOH}(\text{aq})$   $0,077 \text{ M}$ .

El valor aproximado del pH de una solución acuosa puede estimarse muy rápidamente con una cinta de *papel indicador universal*, que adopta diferentes colores a diferentes valores de pH. Las mediciones más precisas se realizan con un *peachímetro* (Fig. 11.11). Este instrumento consiste en un voltímetro conectado a dos electrodos que se sumergen dentro de la solución. La diferencia de potencial eléctrico entre los electrodos es proporcional al pH (como se explicará en la Sección 13.10); de esta manera, una vez que se calibra la escala sobre el medidor, el pH puede leerse directamente.

Para convertir el pH en concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ , se invierte el signo del pH y luego se aplica su antilogaritmo:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad (3)$$

#### EJEMPLO 11.4 Cálculo de la concentración del ión hidronio a partir del pH

¿Cuál es la concentración del ión hidronio en una solución de  $\text{pH} = 4,83$ ?

**Consideraciones** Puesto que el pH es menor de 7, el pH del agua pura, la solución debe ser ácida y se espera una concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  mayor de  $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**ESTRATEGIA** Para calcular el valor preciso de la Ecuación 3 se cambia en primer lugar el signo del pH y luego se determina su antilogaritmo:

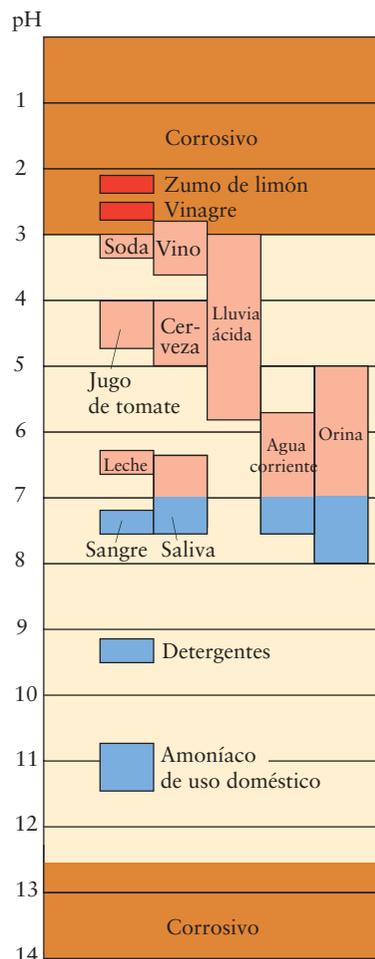


(a)



(b)

**FIGURA 11.11** Un peachímetro es un voltímetro que mide el pH electroquímicamente. Las dos muestras son (a) zumo de naranja y (b) zumo de limón. Observe que el zumo de limón posee menor pH y, por lo tanto, mayor concentración de iones hidronio.



**FIGURA 11.12** Valores de pH característicos de algunas soluciones acuosas comunes. Las regiones de color óxido indican los rangos de pH para los líquidos que se consideran corrosivos.

## SOLUCIÓN

De  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,83} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

**Conclusión** Como se esperaba, la concentración es mayor que en el agua pura, por un factor de más de 100.

**Autoevaluación 11.5A** El pH de los líquidos gástricos es de alrededor de 1,7. ¿Cuál es la concentración de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  en el estómago?

[Respuesta:  $2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ]

**Autoevaluación 11.5B** El pH de los líquidos pancreáticos, que facilitan la digestión de los alimentos una vez que éstos han dejado el estómago, es de alrededor de 8,2. ¿Cuál es la concentración aproximada de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  en los líquidos pancreáticos?

La Figura 11.12 muestra los resultados de la medición del pH de una selección de líquidos y bebidas. El jugo de limón fresco, como ya se ha descrito, tiene un pH de 2,5, correspondiente a una concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  de  $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $1 \text{ mmol} = 10^{-3} \text{ mol}$ ). La lluvia natural (no contaminada), con una acidez debida en su mayor parte al dióxido de carbono disuelto, suele tener un pH de aproximado de 5,7.

En los Estados Unidos, la Environmental Protection Agency (EPA) define los desechos como “corrosivos” si su pH es menor que 3,0 (altamente ácido) o mayor que 12,5 (altamente básico). El zumo de limón, con un pH de alrededor de 2,5, debería ser considerado como corrosivo; de la misma forma deberían serlo las soluciones de  $\text{NaOH}(\text{aq})$  1 M, para las cuales el pH es 14.

*La escala de pH se utiliza para informar la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$ :  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ . Un  $\text{pH} > 7$  denota una solución básica; un  $\text{pH} < 7$  indica una solución ácida; una solución neutra tiene  $\text{pH} = 7$ .*

## 11.6 El pOH de las soluciones

Muchas expresiones cuantitativas relativas a los ácidos y las bases se simplifican enormemente y se recuerdan con más facilidad cuando se emplean logaritmos. El término pX es una generalización del pH:

$$\text{pX} = -\log X \quad (4)$$

Por ejemplo, el pOH se define como

$$\text{pOH} = -\log a_{\text{OH}^-} \quad (5a)$$

que, por las mismas razones que las indicadas para el pH, se simplifica normalmente a

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \quad (5b)^*$$

El pOH es conveniente para indicar la concentración de los iones  $\text{OH}^-$  en solución. Por ejemplo, en el agua pura, donde  $[\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , el pOH es 7,00. De manera similar, con la expresión  $\text{p}K_w$  se quiere indicar

$$\text{p}K_w = -\log K_w = -\log(1,0 \times 10^{-14}) = 14,00 \text{ (a } 25 \text{ }^\circ\text{C)}$$

Los valores de pH y pOH están relacionados entre sí. Para hallar dicha relación, se debe empezar por la expresión de la constante de autoprotólisis del agua:  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$ . Después se toman logaritmos en ambos miembros de la ecuación

$$\log [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = \log K_w$$

Ahora utilizamos  $\log ab = \log a + \log b$  para obtener:

$$\log [\text{H}_3\text{O}^+] + \log [\text{OH}^-] = \log K_w$$

La multiplicación de ambos miembros de la ecuación por  $-1$  da como resultado

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log [\text{OH}^-] = -\log K_w$$

que es lo mismo que

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w \quad (6a)^*$$

Como  $\text{p}K_w = 14,00$  a  $25^\circ\text{C}$ , a dicha temperatura

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14,00 \quad (6b)$$

La Ecuación 6 muestra que el pH y el pOH de una solución poseen valores complementarios: si uno de ellos aumenta, el otro disminuye de manera que la suma de ambos permanece constante (Fig. 11.13).

*El pH y el pOH de una solución se relacionan mediante la expresión  $\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w$ .*

## ÁCIDOS Y BASES DÉBILES

Las soluciones de diferentes ácidos con la misma concentración pueden no presentar el mismo pH. Por ejemplo, el pH del  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$   $0,10\text{ M}$  es cercano a 3; pero el  $\text{HCl}(\text{aq})$   $0,10\text{ M}$  tiene un pH cercano a 1. Se debe concluir que la concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  en el  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$   $0,10\text{ M}$  es *menor* que la del  $\text{HCl}(\text{aq})$   $0,10\text{ M}$ . De manera similar, se observa que la molaridad de  $\text{OH}^-$  es menor en el  $\text{NH}_3(\text{aq})$   $0,10\text{ M}$  que en el  $\text{NaOH}(\text{aq})$   $0,10\text{ M}$ . La explicación para esto debe ser que el  $\text{CH}_3\text{COOH}$  no está completamente desprotonado y que el  $\text{NH}_3$  no se encuentra completamente protonado en agua. Es decir que el ácido acético y el amoníaco son un ácido débil y una base débil, respectivamente. La desprotonación incompleta del  $\text{CH}_3\text{COOH}$  explica por qué las soluciones de HCl y de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  con la misma molaridad reaccionan en distintas proporciones con un metal (Fig. 11.14).

La mayoría de los ácidos y de las bases que existen en la naturaleza son débiles. Por ejemplo, la acidez natural del agua fluvial se debe generalmente a la presencia de ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ , originado a partir del  $\text{CO}_2$  disuelto), de iones hidrogenofosfato,  $\text{HPO}_4^{2-}$  y iones dihidrogenofosfato,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (provenientes del escurrimiento de los fertilizantes), y de ácidos carboxílicos surgidos de la degradación de los tejidos vegetales. De manera similar, la mayoría de las bases que existen en la naturaleza son débiles. Surgen con frecuencia a partir de la descomposición (en ausencia de aire) de compuestos que contienen nitrógeno. Por ejemplo, el olor del pescado muerto se debe a las aminas, que son bases débiles.

En esta parte del capítulo se desarrolla una medida cuantitativa de la fuerza de los ácidos y de las bases débiles. Después se emplea esta información para explorar cómo se relaciona la fuerza de un ácido con su estructura molecular.

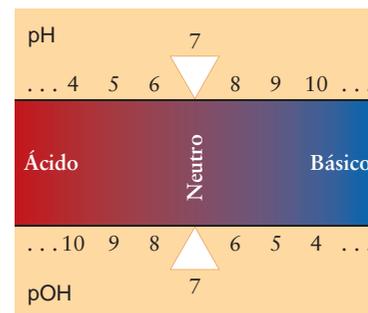
### 11.7 Constantes de acidez y basicidad

Al imaginar la composición molecular de una solución de un ácido débil en agua, se piensa en una solución que contiene

- moléculas o iones del ácido;
- pequeñas concentraciones de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y la base conjugada del ácido, y



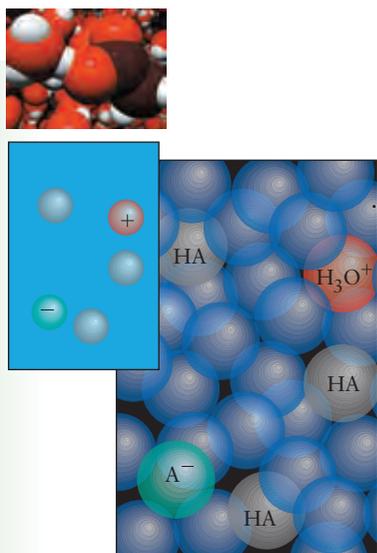
Principios de Química. 5ª ed. Atkins / Jones. Editorial Médica Panamericana 2012



**FIGURA 11.13** Los números a lo largo de la parte superior del rectángulo representan valores de pH para una variedad de soluciones y los de la parte inferior son los valores de pOH de las mismas soluciones. Obsérvese que la suma de los valores de pH y pOH para una solución dada es siempre igual a 14. La mayoría de los valores de pH y pOH se encuentran en el rango de 1 a 14, pero dichos valores pueden ubicarse por fuera de él e incluso ser negativos.

El jugo de limón, que contiene ácido cítrico, se agrega frecuentemente a las preparaciones con pescado para facilitar la eliminación del olor de algunas de estas aminas.

**FIGURA 11.14** Se agregaron bloques similares de magnesio metálico a soluciones de HCl, un ácido fuerte (izquierda), y de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , un ácido débil (derecha). A pesar de que los ácidos poseen la misma concentración, el grado de producción de hidrógeno, que depende de la concentración de iones hidronio, es mucho mayor en el ácido fuerte.



**FIGURA 11.15** En una solución de un ácido débil, sólo algunos de los átomos de hidrógeno ácido están presentes como iones hidronio (esferas rojas) y la solución contiene elevada proporción de las moléculas del ácido original (HA, esferas grises). La esfera verde representa a la base conjugada del ácido y las esferas azules constituyen las moléculas de agua. El recuadro superpuesto muestra sólo las especies del soluto.

- una concentración muy pero muy pequeña de iones  $\text{OH}^-$ , que mantienen el equilibrio de autoprotólisis.

Todas estas especies se encuentran en un equilibrio dinámico incesante. De manera similar, para una solución de una base débil, se imaginan

- las moléculas o iones de la base;
- pequeñas concentraciones de iones  $\text{OH}^-$  y el ácido conjugado de la base, y
- una concentración muy pero muy pequeña de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ , que mantienen el equilibrio de autoprotólisis.

Dado que los ácidos y las bases conjugadas están en equilibrio en solución, podemos utilizar la constante de equilibrio para la transferencia de protón entre el soluto y el solvente como indicador de sus fuerzas. Por ejemplo, para el ácido acético en agua,



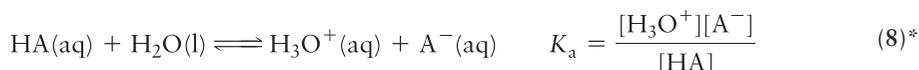
la constante de equilibrio es

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} + a_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Como las soluciones en consideración están diluidas y el agua es casi pura, la actividad del  $\text{H}_2\text{O}$  puede igualarse a 1. La expresión resultante se denomina **constante de acidez**,  $K_a$ . Si se realiza una aproximación adicional reemplazando las actividades de las especies del soluto por los valores numéricos de sus concentraciones molares, se puede escribir la expresión para la constante de acidez del ácido acético como

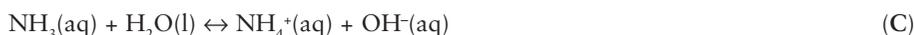
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

El valor experimental de  $K_a$  a 25 °C para el ácido acético es  $1,8 \times 10^{-5}$ . Este valor bajo indica que sólo una pequeña proporción de las moléculas de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  donan sus protones cuando se disuelven en agua. Aproximadamente 99 de cada 100 moléculas de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  pueden permanecer intactas en  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$  1 M (el valor real depende de la concentración del ácido, como veremos). Este valor es característico de los ácidos débiles en agua (Fig. 11.15). En general, la constante de acidez para un ácido HA es



El Cuadro 11.1 enumera las constantes de acidez de algunos otros ácidos débiles en solución acuosa.

También puede escribirse una constante de equilibrio para el equilibrio de transferencia de protón de una base en agua. Para el amoníaco acuoso, por ejemplo,



**CUADRO 11.1** Constantes de acidez a 25 °C\*

Ácido	$K_a$	$\text{p}K_a$	Ácido	$K_a$	$\text{p}K_a$
ácido tricloroacético, $\text{CCl}_3\text{COOH}$	$3,0 \times 10^{-1}$	0,52	ácido fórmico, $\text{HCOOH}$	$1,8 \times 10^{-4}$	3,75
ácido benenosulfónico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	$2,0 \times 10^{-1}$	0,70	ácido benzoico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,5 \times 10^{-5}$	4,19
ácido yódico, $\text{HIO}_3$	$1,7 \times 10^{-1}$	0,77	ácido acético, $\text{CH}_3\text{COOH}$	$1,8 \times 10^{-5}$	4,75
ácido sulfuroso, $\text{H}_2\text{SO}_3$	$1,5 \times 10^{-2}$	1,81	ácido carbónico, $\text{H}_2\text{CO}_3$	$4,3 \times 10^{-7}$	6,37
ácido cloroso, $\text{HClO}_2$	$1,0 \times 10^{-2}$	2,00	ácido hipocloroso, $\text{HClO}$	$3,0 \times 10^{-8}$	7,53
ácido fosfórico, $\text{H}_3\text{PO}_4$	$7,6 \times 10^{-3}$	2,12	ácido hipobromoso, $\text{HBrO}$	$2,0 \times 10^{-9}$	8,69
ácido cloroacético, $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	$1,4 \times 10^{-3}$	2,85	ácido bórico, $\text{B}(\text{OH})_3^\dagger$	$7,2 \times 10^{-10}$	9,14
ácido láctico, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$8,4 \times 10^{-4}$	3,08	ácido cianhídrico, $\text{HCN}$	$4,9 \times 10^{-10}$	9,31
ácido nitroso, $\text{HNO}_2$	$4,3 \times 10^{-4}$	3,37	fenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,3 \times 10^{-10}$	9,89
ácido fluorhídrico, $\text{HF}$	$3,5 \times 10^{-4}$	3,45	ácido hipoyodoso, $\text{HIO}$	$2,3 \times 10^{-11}$	10,64

\* Los valores de  $K_a$  enumerados aquí fueron calculados a partir de valores de  $\text{p}K_a$  con más cifras significativas que las que se muestran, de manera tal de minimizar errores de redondeo. Los valores para los ácidos polipróticos –aquellos capaces de donar más de un protón– hacen referencia a la primera desprotonación.

† El equilibrio de transferencia de protón es  $\text{B}(\text{OH})_3 + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{B}(\text{OH})_2^-(\text{aq})$ .

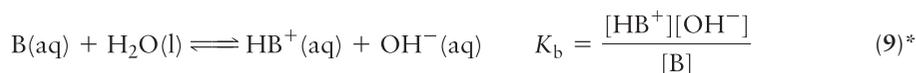
la constante de equilibrio es

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

En soluciones diluidas el agua es casi pura y su actividad puede igualarse a 1. Con esta aproximación, se obtiene la **constante de basicidad**,  $K_b$ . Si se hace la aproximación adicional de reemplazar las actividades de las especies del soluto por los valores numéricos de sus concentraciones molares, se puede escribir la expresión para la constante de basicidad del amoníaco como

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

El valor experimental de  $K_b$  a 25 °C para el amoníaco en agua es  $1,8 \times 10^{-5}$ . Este valor bajo indica que normalmente sólo una pequeña proporción de las moléculas de  $\text{NH}_3$  están presentes como  $\text{NH}_4^+$ . Los cálculos en el equilibrio muestran que sólo 1 de cada 100 moléculas está protonada en una solución típica (Fig. 11.16). En general, la constante de basicidad para una base B en agua es



El valor de  $K_b$  nos indica cuán lejos continúa la reacción hacia la derecha. Cuanto menor es el valor de  $K_b$ , más débil es la capacidad de la base para aceptar un protón. El Cuadro 11.2 enumera las constantes de basicidad de algunas bases débiles en solución acuosa.

Las constantes de acidez y de basicidad suelen informarse como sus logaritmos negativos, mediante la definición

$$\text{p}K_a = -\log K_a \quad \text{p}K_b = -\log K_b \quad (10)^*$$

Cuando se piensa acerca de las fuerzas de ácidos y bases debiéramos notar que:

- Cuanto más débil es el ácido mayor es el valor de  $K_a$  y mayor el de  $\text{p}K_a$ .

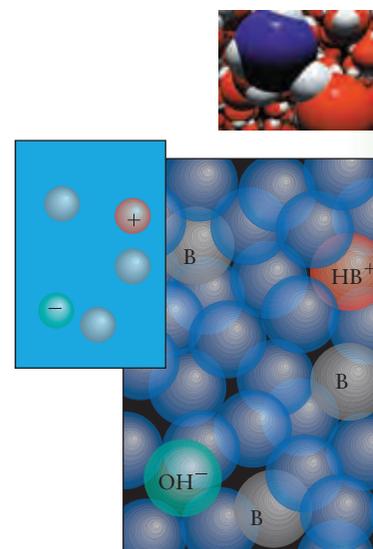
Por ejemplo, el  $\text{p}K_a$  del ácido tricloroacético es 0,5, mientras que el del ácido acético, un ácido mucho más débil, es cercano a 5. Observaciones similares se aplican para las bases:

- Cuanto más débil es la base, mayor es el valor de  $K_b$  y mayor el valor de  $\text{p}K_b$ .

Los valores de  $\text{p}K_a$  y de  $\text{p}K_b$  se incluyen en los Cuadros 11.1 y 11.2.

*La fuerza de un ácido para donar un protón se mide a través de su constante de acidez; la fuerza de una base para aceptar un protón se mide por su constante de basicidad. Cuanto menores son las constantes, más débiles son las fuerzas respectivas. Cuanto mayor es el valor de  $\text{p}K$ , más débil es el ácido o la base.*

$K_b$  es también ampliamente conocida como *constante de ionización de una base*.



**FIGURA 11.16** En una solución de una base débil, sólo una pequeña proporción de las moléculas de la base (B, representadas por esferas grises) han aceptado los protones provenientes de moléculas de agua (esferas azules) para formar iones  $\text{HB}^+$  (esfera roja) y  $\text{OH}^-$  (esfera verde). El recuadro superpuesto muestra sólo las especies del soluto.



**CUADRO 11.2** Constantes de basicidad a 25 °C\*

Base	$K_b$	$\text{p}K_b$	Base	$K_b$	$\text{p}K_b$
urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$1,3 \times 10^{-14}$	13,90	amoníaco, $\text{NH}_3$	$1,8 \times 10^{-5}$	4,75
anilina, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$4,3 \times 10^{-10}$	9,37	trimetilamina, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$6,5 \times 10^{-5}$	4,19
piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$1,8 \times 10^{-9}$	8,75	metilamina, $\text{CH}_3\text{NH}_2$	$3,6 \times 10^{-4}$	3,44
hidroxilamina, $\text{NH}_2\text{OH}$	$1,1 \times 10^{-8}$	7,97	dimetilamina, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$5,4 \times 10^{-4}$	3,27
nicotina, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$	$1,0 \times 10^{-6}$	5,98	etilamina, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$6,5 \times 10^{-4}$	3,19
morfina, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$	$1,6 \times 10^{-6}$	5,79	trietilamina, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$1,0 \times 10^{-3}$	2,99
hidracina, $\text{NH}_2\text{NH}_2$	$1,7 \times 10^{-6}$	5,77			

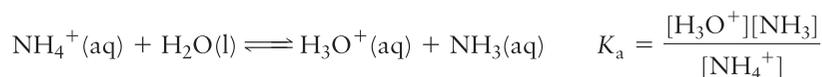
\*Los valores de  $K_b$  enumerados aquí fueron calculados a partir de valores de  $\text{p}K_b$  con más cifras significativas que las que se muestran, de manera tal de minimizar errores de redondeo.

## 11.8 Pares conjugados

El ácido clorhídrico se clasifica como un ácido fuerte porque se encuentra completamente desprotonado en agua. Se deduce que su base conjugada,  $\text{Cl}^-$ , debe ser un aceptor de protones muy pero muy débil (de hecho, más débil que el  $\text{H}_2\text{O}$ ). A la inversa, el ácido acético es un ácido débil. Su base conjugada, el ión acetato,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , debe ser un aceptor de protones relativamente bueno, puesto que forma fácilmente moléculas de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en agua. De manera similar, dado que la metilamina,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , es una base más fuerte que el amoníaco (véase Cuadro 11.2), el ácido conjugado de la metilamina –el ión metilamonio,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ – debe ser un donante de protones más débil (y por consiguiente un ácido más débil) que el  $\text{NH}_4^+$ . En general,

- cuanto más fuerte es el ácido, más débil es su base conjugada, y
- cuanto más fuerte es la base, más débil es su ácido conjugado.

Para expresar las fuerzas relativas de un ácido y de su base conjugada (un “par ácido-base conjugado”), se considera el caso especial del equilibrio de transferencia de protón del amoníaco, reacción C, para el cual la constante de basicidad se expuso anteriormente ( $K_b = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3]$ ). Consideremos ahora el equilibrio de transferencia de protón del ácido conjugado del amoníaco,  $\text{NH}_4^+$ , en agua:



La multiplicación de las dos constantes de equilibrio,  $K_a$  para  $\text{NH}_4^+$  da como resultado

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

A la derecha se reconoce el término  $K_w$ ; por lo tanto se puede escribir

$$K_a \times K_b = K_w \quad (11a)^*$$

Se puede expresar la Ecuación 11a de otra manera, mediante la aplicación de logaritmos a ambos lados de la ecuación:

$$\log K_a + \log K_b = \log K_w$$

La multiplicación de toda la expresión por  $-1$  transforma esta expresión en

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w \quad (11b)^*$$

Esta expresión se aplica a cualquier par ácido-base conjugado, donde  $K_a$  es la constante de acidez del ácido y  $K_b$  es la constante de basicidad de su base conjugada.

**Autoevaluación 11.6A** Escriba la fórmula química del ácido conjugado de la base piridina,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , y calcule su  $\text{p}K_a$ .

[Respuesta:  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ , 5,25]

**Autoevaluación 11.6B** Escriba la fórmula química de la base conjugada del ácido  $\text{HIO}_3$  y calcule su  $\text{p}K_b$ .

La Ecuación 11 (en cualquiera de sus dos formas) confirma la relación de balancín que existe entre las fuerzas de los ácidos y las de sus bases conjugadas. La Ecuación 11a muestra que si un ácido posee una  $K_a$  grande, su base conjugada debe tener una  $K_b$  pequeña. De manera similar, si una base tiene una  $K_b$  grande, su ácido conjugado debe tener una  $K_a$  pequeña. La Ecuación 11b nos dice que si el  $\text{p}K_a$  de un ácido es grande, entonces el  $\text{p}K_b$  de su base conjugada es pequeño, y viceversa. Esta relación recíproca se resume en la Figura 11.17 y en el Cuadro 11.3. Por ejemplo, puesto que el  $\text{p}K_b$  del amoníaco en agua es 4,75, el  $\text{p}K_a$  del  $\text{NH}_4^+$  es

$$\text{p}K_a = \text{p}K_w - \text{p}K_b = 14,00 - 4,75 = 9,25$$

Este valor muestra que el  $\text{NH}_4^+$  es un ácido más débil que el ácido bórico ( $\text{p}K_a = 9,14$ ) pero más fuerte que el ácido cianhídrico ( $\text{HCN}$ ,  $\text{p}K_a = 9,31$ ). En consecuencia, como comprobaremos en la Sección 11.13, las soluciones de las sales de amonio, como el  $\text{NH}_4\text{Cl}$  son ácidas.

$\text{p}K_a$   $\text{p}K_b$

2,00	12,00	Ácido cloroso
4,75	9,25	Ácido acético
7,53	6,47	Ácido hipocloroso
Amoníaco	9,25	4,75
Metilamina	10,56	3,44

**FIGURA 11.17** Como se muestra aquí para cinco pares ácido-base conjugados, la suma del  $\text{p}K_a$  de un ácido (rosado) y del  $\text{p}K_b$  de su base conjugada (azul) es constante e igual a  $\text{p}K_w$ , cuyo valor es de 14,00 a 25 °C.

**CUADRO 11.3** Pares ácido-base conjugados ordenados según su fuerza

$pK_a$	Nombre del ácido	Fórmula del ácido	Fórmula de la base	Nombre de la base	$pK_b$
	<i>Ácido fuerte</i>			<i>Base muy débil</i>	
	ácido yodhídrico	HI	I <sup>-</sup>	ión yoduro	
	ácido perclórico	HClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	ión perclorato	
	ácido bromhídrico	HBr	Br <sup>-</sup>	ión bromuro	
	ácido clorhídrico	HCl	Cl <sup>-</sup>	ión cloruro	
	ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	ión hidrogenosulfato	
	ácido clórico	HClO <sub>3</sub>	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ión clorato	
	ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ión nitrato	
	<i>ión hidronio</i>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	<i>agua</i>	
1,92	ión hidrogenosulfato	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ión sulfato	12,08
3,37	ácido nitroso	HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	ión nitrito	10,63
3,45	ácido fluorhídrico	HF	F <sup>-</sup>	ión fluoruro	10,55
4,75	ácido acético	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	ión acetato	9,25
6,37	ácido carbónico	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ión hidrogenocarbonato	7,63
6,89	ácido sulfhídrico	H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	ión hidrogenosulfuro	7,11
9,25	ión amonio	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	amoníaco	4,75
9,31	ácido cianhídrico	HCN	CN <sup>-</sup>	ión cianuro	4,69
10,25	ión hidrogenocarbonato	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	ión carbonato	3,75
	ión metilamonio	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	metilamina	3,44
	<i>agua</i>	H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	<i>ión hidróxido</i>	
	amoníaco	NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	ión amida	
	hidrógeno	H <sub>2</sub>	H <sup>-</sup>	ión hidruro	
	metano	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ión metilo	
	ión hidróxido	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	ión óxido	
	<i>Ácido muy débil</i>			<i>Base fuerte</i>	

Aunque la transferencia de protón en una solución de un ácido fuerte es de hecho un equilibrio, la fuerza de donación del protón de un ácido fuerte, HA, es tan superior a la del H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> que la transferencia de protón al agua se completa efectivamente. Como resultado, la solución contiene sólo iones H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> y A<sup>-</sup>; casi no existen moléculas remanentes de HA. En otras palabras, la única especie ácida presente en una solución acuosa de un ácido fuerte, además de las moléculas de H<sub>2</sub>O, es el ión H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Dado que todos los ácidos fuertes en agua se comportan como si fueran soluciones del ácido H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, se dice que los ácidos fuertes están **nivelados** a la fuerza del ácido H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> en agua.

El ácido sulfúrico es un caso especial, dado que la pérdida de su primer hidrógeno ácido origina un ácido débil, el ión HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

### EJEMPLO 11.5 Determinación de cuál es el ácido o la base más fuerte de dos especies dadas

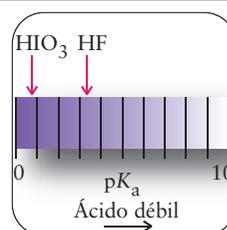
Decida cuál de los miembros de cada uno de los siguientes pares es el ácido o la base más fuerte en agua: (a) ácido: HF o HIO<sub>3</sub>; (b) base: NO<sub>2</sub><sup>-</sup> o CN<sup>-</sup>.

**ESTRATEGIA** Cuanto mayor es la  $K_a$  de un ácido débil, más fuerte es el ácido y más débil es su base conjugada. De manera similar, cuanto mayor es la  $K_b$  de una base débil, más fuerte es la base y más débil es su ácido conjugado.

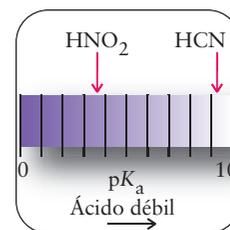
### SOLUCIÓN

Compare los valores de  $K_a$  y de  $K_b$ , (o  $pK_a$  y  $pK_b$ ) en los Cuadros 11.1 y 11.2.

(a) Como  $K_a(\text{HIO}_3) > K_a(\text{HF})$ , o  $pK_a(\text{HIO}_3) < pK_a(\text{HF})$  se deduce que HIO<sub>3</sub> es un ácido más fuerte que HF.



(b) Puesto que  $K_a(\text{HNO}_2) > K_a(\text{HCN})$ , o  $\text{p}K_a(\text{HNO}_2) < \text{p}K_a(\text{HCN})$ ,  $\text{HNO}_2$  es un ácido más fuerte que el  $\text{HCN}$ . Dado que el ácido más fuerte presenta la base conjugada más débil, se concluye que  $\text{NO}_2^-$  es una base más débil que  $\text{CN}^-$ . Por lo tanto,  $\text{CN}^-$  es la base más fuerte.



**Autoevaluación 11.7A** Utilice los Cuadros 11.1 y 11.2 para determinar cuál de las especies de cada uno de los siguientes pares es el ácido o la base más fuerte: (a) ácido:  $\text{HF}$  o  $\text{HIO}$ ; (b) base:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$  o  $\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-$ ; (c) base:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  o  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ; (d) ácido:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$  o  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ .

[Respuesta: ácidos más fuertes: (a)  $\text{HF}$ ; (d)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ ; bases más fuertes: (b)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ ; (c)  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ]

**Autoevaluación 11.7B** Utilice los Cuadros 11.1 y 11.2 para determinar cuál de las especies de cada uno de los siguientes pares es el ácido o la base más fuerte: (a) base:  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  o  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ; (b) ácido:  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$  o  $\text{NH}_2\text{NH}_3^+$ ; (c) ácido:  $\text{HIO}_3$  o  $\text{HClO}_2$ ; (d) base:  $\text{ClO}_2^-$  o  $\text{HSO}_3^-$ .

*Cuanto más fuerte es el ácido, más débil es su base conjugada; cuanto más fuerte es la base, más débil es su ácido conjugado.*

## 11.9 Estructura molecular y fuerza de los ácidos

Los químicos suelen interpretar las tendencias de las propiedades de los compuestos considerando las estructuras de sus moléculas. Sin embargo, existen dos razones por las que las fuerzas relativas de los ácidos y de las bases son difíciles de predecir. En primer lugar,  $K_a$  y  $K_b$  son constantes de equilibrio y, por lo tanto, están relacionadas con la energía libre de Gibbs de la reacción de transferencia de protón. Por consiguiente, sus valores dependen de consideraciones respecto de la entropía así como de la energía. En segundo lugar, el solvente desempeña una función significativa en las reacciones de transferencia de protón y, por lo tanto, no puede pretenderse relacionar la fuerza del ácido solamente con la molécula en sí misma. Sin embargo, a pesar de que los valores absolutos son difíciles de predecir, pueden buscarse tendencias dentro de las series de compuestos que presentan estructuras similares y en el mismo solvente (normalmente agua). Puesto que la fuerza de un ácido en soluciones acuosas depende de la ruptura del enlace  $\text{H}-\text{A}$  y de la formación de un enlace  $\text{H}-\text{OH}_2^+$ , se podría suponer que uno de los factores que determina la fuerza es la facilidad con la cual esos enlaces pueden romperse y generarse.

*Para reflexionar:* ¿La entropía del sistema aumentará o disminuirá cuando una molécula ácida es desprotonada en agua?

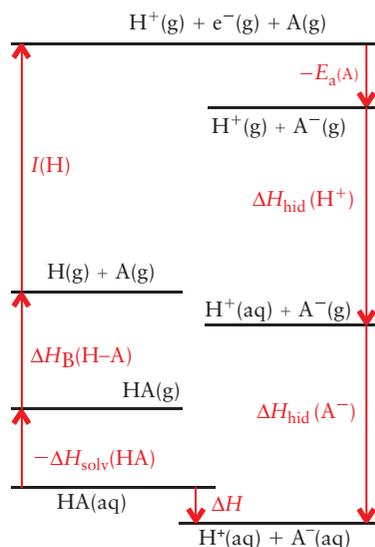
Primero, consideramos los *ácidos binarios*, ácidos compuestos por hidrógeno y otro elemento, como  $\text{HCl}$  y  $\text{H}_2\text{S}$  y, en general,  $\text{HA}$ . Como el cambio de la entalpía de un proceso no depende de la vía, podemos desglosar el cambio de la entalpía para la transferencia de protón desde  $\text{HA}$  a  $\text{H}_2\text{O}$  en solución en la siguiente secuencia hipotética (Fig. 11.18):

Paso	Reacción	Cambio de entalpía
eliminación de $\text{HA}$ de la solución:	$\text{HA}(\text{aq}) \rightarrow \text{HA}(\text{g})$	$\Delta H_{\text{solv}}(\text{HA})$
disociación de $\text{HA}$ :	$\text{HA}(\text{g}) \rightarrow \text{H}(\text{g}) + \text{A}(\text{g})$	$\Delta H_{\text{B}}(\text{H}-\text{A})$
ionización de $\text{H}$ :	$\text{H}(\text{g}) \rightarrow \text{H}^+(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g})$	$I(\text{H})$
unión de electrones a $\text{A}$ :	$\text{A}(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g}) \rightarrow \text{A}^-(\text{g})$	$-E_a(\text{A})$
hidratación de $\text{H}^+$ :	$\text{H}^+(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$\Delta H_{\text{hid}}(\text{H}^+)$
hidratación de $\text{A}^-$ :	$\text{A}^-(\text{g}) \rightarrow \text{A}^-(\text{aq})$	$\Delta H_{\text{hid}}(\text{A}^-)$

El cambio de entalpía para el proceso global  $\text{HA}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{A}^-(\text{aq})$  es por lo tanto:

$$\Delta H = -\Delta H_{\text{solv}}(\text{HA}) - \Delta H_{\text{B}}(\text{H}-\text{A}) + I(\text{H}) - E_a(\text{A}) + \Delta H_{\text{hid}}(\text{H}^+) + \Delta H_{\text{hid}}(\text{A}^-)$$

Usted dispone aquí de una oportunidad para proponer una teoría.



**FIGURA 11.18** Ciclo termodinámico para el análisis de las contribuciones a las fuerzas de los ácidos binarios.

**CUADRO 11.4** Contribuciones de la entalpía de transferencia de protón de los ácidos binarios (todos los valores en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )\*

Ácido	$\Delta H_{\text{sol}}(\text{HA})$	$\Delta H_{\text{B}}(\text{H}-\text{A})$	$I(\text{H})$	$E_{\text{a}}(\text{A})$	$\Delta H_{\text{hid}}(\text{H}^+)$	$\Delta H_{\text{hid}}(\text{A}^-)$	$\Delta H$
HF	-49	565	1.312	328	-1.103	-510	-15
HCl	? -35	431	1.312	349	-1.103	-367	-41
HBr	? -35	366	1.312	325	-1.103	-336	-51
HI	? -35	299	1.312	295	-1.103	-291	-43
H <sub>2</sub> O	-41	492	1.312	178	-1.103	-520	+44
NH <sub>3</sub>	-34	453	1.312	71	-1.103	-500	+125

\*En gris están las contribuciones constantes de todos los ácidos. Los colores se explican en el texto. Los valores precedidos por ? son estimaciones. Las afinidades electrónicas son para los iones negativos.

En el Cuadro 11.4 se muestra una lista de varios ácidos binarios, que incluye el H<sub>2</sub>O (el valor para su eliminación de la solución,  $-\Delta H_{\text{sol}}$ , corresponde a su vaporización) y el valor resultante de  $\Delta H$  de la transferencia de protón a las moléculas de agua. Nótese que aquí NH<sub>3</sub> se incluye en su función como ácido que puede perder H<sup>+</sup> para formar NH<sub>2</sub><sup>-</sup>. Nuestra tarea es tratar de identificar las contribuciones que explican las tendencias en la fuerza del ácido. Como ya señalamos, debemos recordar que de hecho consideramos las energías libres de Gibbs, si bien la función de la entropía es difícil de estimar. Cualquier discrepancia entre lo que identificamos y lo que observamos podría deberse a la falta de reconocimiento de las consideraciones de la entropía. Por consiguiente, tomamos la precaución de considerar que, cuando la entalpía de la transferencia de protón (el valor de  $\Delta H$  en el cuadro) se torna más negativa (la transferencia de protón se torna más exotérmica), la fuerza del ácido de HA aumenta.

En primer lugar consideramos las tendencias a través de un período (la hilera superior y las dos hileras inferiores del Cuadro 11.4, que refieren al N, O y F del Período 2). Sabemos que la fuerza del ácido aumenta en el orden NH<sub>3</sub> < H<sub>2</sub>O < HF, y vemos que  $\Delta H$  sigue esta tendencia:

	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF
$\Delta H$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	+125	+44	-15

La contribución dominante a las fuerzas relativas de los ácidos a través de un período parece ser la tendencia de las afinidades electrónicas a través del período (véanse los números en azul del cuadro). Una manera de interpretar la función de la afinidad electrónica es señalar su función en la definición de la electronegatividad (Sección 2.12) y la polaridad del enlace. Primero, señalamos que cuanto más fuerte sea el enlace de hidrógeno que forma HA con el átomo de O de una molécula de H<sub>2</sub>O, más probable resultará la transferencia del protón. Se sabe que cuanto más polar es el enlace H-A, mayor es la carga positiva parcial sobre el átomo de H; por consiguiente, más fuerte es el enlace de hidrógeno H<sub>2</sub>O...H-A y más fácilmente HA pierde su protón. Puesto que la polaridad del enlace H-A aumenta con la electronegatividad de A, se puede predecir que *cuanto más grande es la electronegatividad de A, más fuerte es el ácido HA*. Por ejemplo, la diferencia de electronegatividad para el enlace N-H es 0,8 y para F-H es 1,8 (véase Fig. 2.12); por consiguiente, el enlace F-H es marcadamente más polar que el enlace N-H. Esta diferencia es compatible con la observación de que HF, pero no NH<sub>3</sub>, es un ácido en agua.

Ahora considere las fuerzas relativas de los ácidos binarios dentro del mismo grupo. Sabemos que en el Grupo VII/17 las fuerzas de los ácidos están en el orden HF < HCl < HBr < HI. Los valores de  $\Delta H$  casi siguen esta tendencia:

	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta H$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	-15	-41	-51	-43

La entalpía de la transferencia de protón del HI al agua no es compatible con la tendencia medida en forma experimental: podría ser un efecto de la entropía. La contribución dominante a las fuerzas relativas de los ácidos en sentido descendente en un grupo parece ser la tendencia en las entalpías de enlace (véanse los números en rojo del cuadro). Se admite que las entalpías de hidratación de A<sup>-</sup> en sentido descendente cambian mucho, pero cambian de una manera que es opuesta a la tendencia observada en las fuerzas (la hidratación

es menos exotérmica en el sentido descendente del grupo), de modo que la tendencia en las entalpías de enlace deben dominar incluso esa tendencia.

*Las fuerzas ácidas de los ácidos binarios a través de un período se correlaciona con las afinidades electrónicas; las fuerzas ácidas en sentido descendente del grupo se correlaciona con la fuerza del enlace.*

### 11.10 Fuerza de los oxácidos y de los ácidos carboxílicos

A partir de los oxácidos se puede aprender más acerca del efecto de la estructura sobre la acidez. Estos ácidos forman familias estructuralmente relacionadas y de esta manera se puede examinar el efecto de diferentes átomos centrales con el mismo número de átomos de O (como en el  $\text{HClO}_3$  y en el  $\text{HBrO}_3$ ). Alternativamente, se puede analizar la influencia de diferentes cantidades de átomos de O unidos al mismo átomo central (como en el  $\text{HClO}_3$  y en el  $\text{HClO}_4$ ). En el caso de los ácidos binarios examinamos las contribuciones de la transferencia de protón a las entalpías, pero se dispone de escasos datos respecto de las afinidades electrónicas de las especies poliatómicas, por lo que agregaremos las correlaciones con la polaridad del enlace establecida en la Sección 11.9.

La elevada polaridad del enlace O–H es una de las razones por las que el protón de un grupo –OH de una molécula de oxácido es ácido. Por ejemplo, el ácido fosforoso,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , tiene la estructura  $(\text{HO})_2\text{PHO}$  (1): puede donar los protones de sus dos grupos –OH pero no el protón unido directamente al átomo de fósforo. Esta diferencia de comportamiento puede adjudicarse a la electronegatividad del fósforo (2,2), que es mucho menor que la del oxígeno (3,4). Sin embargo, en casi todos los oxácidos inorgánicos comunes todos los átomos de hidrógeno están unidos a átomos de oxígeno.

Considérese una familia de oxácidos en la que el número de átomos de O es constante, como en los ácidos hipohalosos  $\text{HClO}$ ,  $\text{HBrO}$  y  $\text{HIO}$ . En el Cuadro 11.5 se muestra *cuanto mayor es la electronegatividad del halógeno, más fuerte es el oxácido*. Una explicación parcial de esta tendencia es que los electrones se distancian levemente del enlace O–H a medida que aumenta la electronegatividad del halógeno. A medida que estos electrones se desplazan hacia el átomo central, el enlace O–H se torna más polar y, por lo tanto, la molécula se vuelve un ácido más fuerte. Un halógeno que tiene alta electronegatividad debilita también la base conjugada haciendo que los electrones de la molécula estén menos accesibles al protón entrante.

Considérese ahora una familia de oxácidos en la cual el número de átomos de oxígeno varía, como en el caso de los oxácidos del cloro  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}_3$  y  $\text{HClO}_4$  o en los oxácidos del azufre  $\text{H}_2\text{SO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Cuando se analiza el Cuadro 11.6, se observa que *cuanto mayor es el número de átomos de oxígeno unidos al átomo central más fuerte es el ácido*. Dado que el número de oxidación del átomo central aumenta a medida que se incre-



1 Ácido fosforoso,  $\text{H}_3\text{PO}_3$

**CUADRO 11.5** Correlación entre la fuerza ácida y la electronegatividad

Ácido, HXO	Estructura*	Electronegatividad del átomo X	$\text{p}K_a$
ácido hipocloroso, $\text{HClO}$		3,2	7,53
ácido hipobromoso, $\text{HBrO}$		3,0	8,69
ácido hipoyodoso, $\text{HIO}$		2,7	10,64

\*Las flechas rojas indican la dirección del desplazamiento de la densidad electrónica desde el enlace O–H.

CUADRO 11.6 Correlación entre la fuerza ácida y el número de oxidación

Ácido	Estructura*	Número de oxidación del átomo de cloro	pK <sub>a</sub>
ácido hipocloroso, HClO	$\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{--}\ddot{\text{O}}\text{--H}$	+1	7,53
ácido cloroso, HClO <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{--}\ddot{\text{O}}\text{--H} \end{array}$	+3	2,00
ácido clórico, HClO <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{--}\ddot{\text{O}}\text{--H} \\ \parallel \\ \text{:O:} \end{array}$	+5	fuerte
ácido perclórico, HClO <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \ddot{\text{O}}\text{--}\ddot{\text{Cl}}\text{--}\ddot{\text{O}}\text{--H} \\ \parallel \\ \text{:O:} \end{array}$	+7	fuerte

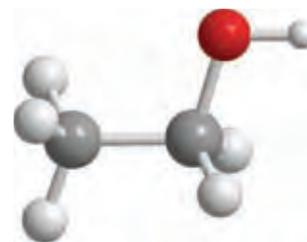
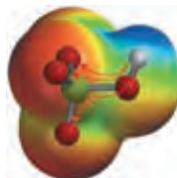
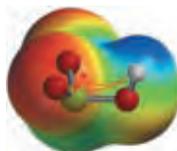
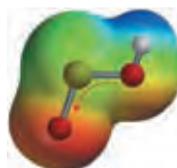
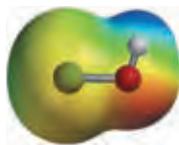
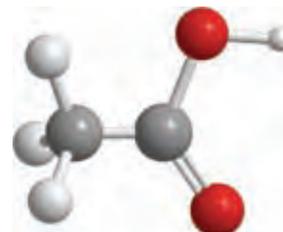
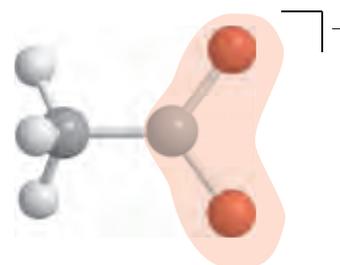
\*Las flechas rojas indican la dirección del desplazamiento de la densidad electrónica desde el enlace O–H. Las estructuras de Lewis mostradas son las que tienen los cambios más probables, pero es improbable que los órdenes de unión sean tan altos como estas estructuras sugieren.

menta el número de átomos de O, también puede concluirse que *cuanto mayor es el número de oxidación del átomo central más fuerte es el ácido*.

El efecto del número de átomos de O sobre la fuerza de los ácidos orgánicos es similar. Por ejemplo, se ha visto (Sección D) que los alcoholes son compuestos orgánicos en los que un grupo –OH está unido a un átomo de carbono, como en el etanol (2). Por otra parte, los ácidos carboxílicos tienen dos átomos de O unidos al mismo átomo de carbono: uno de ellos es un átomo de O de un doble enlace terminal y el otro es el átomo de O de un grupo –OH, como en el ácido acético (3). A pesar de que los ácidos carboxílicos son ácidos débiles, éstos son ácidos mucho más fuertes que los alcoholes, en parte como resultado del poder de desplazamiento de electrones del segundo átomo de O. De hecho, los alcoholes tienen un poder de donación de protones tan débil que usualmente no son considerados oxácidos.

La fuerza de un ácido carboxílico también está aumentada en relación con la de un alcohol a través de la deslocalización de electrones de la base conjugada. El segundo átomo de O del grupo carboxílico proporciona un átomo electronegativo adicional sobre el cual puede dispersarse la carga negativa de la base conjugada. Esta deslocalización electrónica estabiliza al anión carboxilato, –CO<sub>2</sub><sup>–</sup> (4). Además, dado que la carga está distribuida sobre varios átomos, es menos efectiva en atraer un protón. Por consiguiente, un ión carboxilato es una base mucho más débil que la base conjugada de un alcohol (por ejemplo, el ión etóxido, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O<sup>–</sup>).

**Nota sobre buenas prácticas:** La fórmula de un ácido carboxílico se escribe RCOOH, ya que los dos átomos de O son distintos (uno es parte de un grupo OH); sin embargo, la fórmula de un carboxilato se escribe RCO<sub>2</sub><sup>–</sup> porque los dos átomos de O son equivalentes.

2 Etanol, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH3 Ácido acético, CH<sub>3</sub>COOH4 Ión acetato, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>–</sup>

La fuerza de los ácidos carboxílicos varía también con la capacidad total de desplazamiento de electrones de los átomos unidos al grupo carboxílico. Puesto que el hidrógeno es menos electronegativo que el cloro (2,2 y 3,2, respectivamente), el grupo  $-\text{CH}_3$  unido al  $-\text{COOH}$  en el ácido acético tiene menos poder de desplazamiento de electrones que el grupo  $-\text{CCl}_3$  del ácido tricloroacético. Por consiguiente, se espera que el  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  sea un ácido más fuerte que el  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . En concordancia con esta predicción, el  $\text{p}K_a$  del ácido acético es de 4,75, mientras que en el ácido tricloroacético es de 0,52.

### EJEMPLO 11.6 Predicción de la fuerza ácida relativa a partir de la estructura molecular

A partir de sus estructuras moleculares, prediga cuál de los dos ácidos en cada uno de los siguientes pares es el más fuerte: (a)  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{H}_2\text{Se}$ ; (b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ; (c)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

**ESTRATEGIA** Identifique las tendencias relevantes en el resumen del Cuadro 11.7.

### SOLUCIÓN

(a) El azufre y el selenio se ubican en el mismo grupo y se espera que el enlace  $\text{H}-\text{Se}$  sea más débil que el enlace  $\text{H}-\text{S}$ .

Por lo tanto, se puede esperar que el  $\text{H}_2\text{Se}$  sea el ácido más fuerte.

(b) El  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tiene el mayor número de átomos de O unidos al átomo de S y el número de oxidación del azufre es +6, mientras que en el  $\text{H}_2\text{SO}_3$  el azufre tiene un número de oxidación de sólo +4.

**CUADRO 11.7** Correlación entre la estructura molecular y la fuerza ácida\*

Tipo de ácido	Tendencia	
Binario	Cuanto más polar es el enlace $\text{H}-\text{A}$ , más fuerte es el ácido. <i>Este efecto es dominante para los ácidos del mismo período.</i>	
	Cuanto más débil es el enlace $\text{H}-\text{A}$ , más fuerte es el ácido. <i>Este efecto es dominante para los ácidos del mismo grupo.</i>	
Oxácido	Cuanto mayor es el número de átomos de O unidos al átomo central (cuanto mayor es el número de oxidación del átomo central), más fuerte es el ácido.	
	Para el mismo número de átomos de O unidos al átomo central, cuanto mayor es la electronegatividad del átomo central, más fuerte es el ácido.	
Carboxílico	Cuanto mayor es la electronegatividad de los grupos unidos al grupo carboxilo, más fuerte es el ácido.	

\*En cada diagrama, la flecha naranja vertical indica el aumento correspondiente de la fuerza ácida.

Por lo tanto, se espera que el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sea el ácido más fuerte, como lo anticipamos.

(c) Ambos ácidos tienen cuatro átomos de O unidos al átomo central, pero la electronegatividad del azufre es mayor que la del fósforo.

Por lo tanto, se espera que el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sea el ácido más fuerte.

**Autoevaluación 11.8A** Para cada uno de los siguientes pares, prediga cuál de los ácidos es más fuerte: (a)  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{HCl}$ ; (b)  $\text{HNO}_2$  y  $\text{HNO}_3$ ; (c)  $\text{H}_2\text{SO}_3$  y  $\text{HClO}_3$ .

[Respuesta: (a)  $\text{HCl}$ ; (b)  $\text{HNO}_3$ ; (c)  $\text{HClO}_3$ ]

**Autoevaluación 11.8B** Mencione la siguiente lista de ácidos carboxílicos en orden de fuerza creciente:  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ .

*Cuanto mayor es el número de átomos de oxígeno y más electronegativos son los átomos presentes en una molécula, más fuerte es el ácido. Estas tendencias se resumen en el Cuadro 11.7.*

## EL PH DE LAS SOLUCIONES DE ÁCIDOS Y BASES DÉBILES

El resto de este capítulo es una variación de un tema presentado en el Capítulo 10: la utilización de las constantes de equilibrio para el cálculo de la composición de las soluciones de ácidos, bases y sales en equilibrio. Veremos cómo predecir el pH de las soluciones de ácidos y bases débiles y cómo calcular el grado de desprotonación de un ácido débil y el grado de protonación de una base débil. Estudiaremos también cómo calcular el pH de una solución de una sal en la cual su catión o su anión pueden ser un ácido o una base débil.

### 11.11 Soluciones de ácidos débiles

La primera tarea es calcular el pH de una solución de un ácido débil, como el ácido acético en agua. La **concentración inicial** del ácido es su concentración tal como se lo prepara, como si ninguna molécula del ácido hubiera donado protones. Para un ácido fuerte, la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  en solución es la misma que la concentración inicial del ácido fuerte, puesto que todas las moléculas del ácido se encuentran desprotonadas. Sin embargo, para hallar la molaridad de  $\text{H}_3\text{O}^+$  en una solución de un ácido débil, se debe tener en cuenta el equilibrio entre el ácido HA, su base conjugada  $\text{A}^-$  y el agua (Ecuación 8). Podemos esperar que el pH sea un poco más alto del de un ácido fuerte. La técnica, que se basa en el empleo de un cuadro de equilibrio semejante al presentado en el Capítulo 10, se expone en la Herramienta 11.1.

El cálculo que se resume en la Herramienta 11.1 también permite predecir la **desprotonación porcentual**, el porcentaje de moléculas de HA que se encuentran desprotonadas en la solución:

$$\text{Desprotonación porcentual} = \frac{\text{Concentración de } \text{A}^-}{\text{Concentración inicial de HA}} \times 100\% \quad (12a)^*$$

Para expresar la desprotonación porcentual en términos de pH de la solución se utiliza la igualdad  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$ , que se deduce de la relación estequiométrica 1 mol  $\text{A}^-$  1 mol  $\text{H}_3\text{O}^+$  para la reacción de desprotonación de la Ecuación 8. Entonces,

$$\text{Desprotonación porcentual} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]_{\text{inicial}}} \times 100\% \quad (12b)^*$$

Un pequeño porcentaje de moléculas desprotonadas indica que el ácido HA es muy débil.

La concentración inicial a veces se denomina *concentración analítica o concentración formal* (F).

#### HERRAMIENTA 11.1

#### CÓMO CALCULAR EL PH DE UNA SOLUCIÓN DE UN ÁCIDO DÉBIL

##### FUNDAMENTOS

Dado que un equilibrio de transferencia de protón se establece tan pronto como un ácido débil se disuelve en agua, las concentraciones del ácido, del ión hidronio y de la base conjugada del ácido deben satisfacer siempre la constante de acidez del ácido. Se puede calcular cualquiera de dichas cantidades mediante la construcción de un cuadro de equilibrio semejante al de la Herramienta 10.1.

##### PROCEDIMIENTO

**Paso 1** Escriba la ecuación química y la  $K_a$  para el equilibrio de transferencia de protón. Construya un cuadro con las columnas identificadas por el ácido (HA),  $\text{H}_3\text{O}^+$ , y la base conjugada del ácido ( $\text{A}^-$ ). En la primera fila debajo de los títulos, indique las molaridades iniciales de cada especie.

Para este paso, asuma que ninguna de las moléculas del ácido ha sido desprotonada.

**Paso 2** En la segunda fila, escriba los cambios en las molaridades que son necesarios para que la reacción alcance el equilibrio.

Se desconoce el número de moléculas de ácido que pierden sus protones y, por lo tanto, se asume que la molaridad del ácido decrece en  $x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  como resultado de la desprotonación. La estequiometría de la reacción aporta los otros cambios en términos de  $x$ .

**Paso 3** En la tercera fila escriba las molaridades en el equilibrio mediante la suma del cambio en las molaridades (paso 2) a los valores iniciales para cada sustancia (paso 1).

	Ácido, HA	$\text{H}_3\text{O}^+$	Base conjugada, $\text{A}^-$
<b>Paso 1</b> Concentración inicial	$[\text{HA}]_{\text{inicial}}$	0	0
<b>Paso 2</b> Cambio en la concentración	$-x$	$+x$	$+x$
<b>Paso 3</b> Concentración en el equilibrio	$[\text{HA}]_{\text{inicial}} - x$	$x$	$x$

A pesar de que un *cambio* en la concentración puede ser positivo (un incremento) o negativo (una disminución), el valor de la concentración debe ser siempre positivo.

**Paso 4** Emplee el valor de  $K_a$  para calcular el valor de  $x$ .

El cálculo de  $x$  suele simplificarse, como se muestra en la Herramienta 10.1, ignorando los cambios de menos del 5% de la concentración inicial del ácido. Sin embargo, al finalizar el cálculo, se debe confirmar que  $x$  es coherente con la aproximación empleada, calculando el porcentaje de ácido desprotonado. Si este porcentaje es mayor del 5%, la expresión exacta para  $K_a$  debe ser resuelta para  $x$ . Un cálculo exacto requiere la resolución de una ecuación cuadrática, como se explica en la Herramienta 10.1. Si el pH es mayor de 6, el ácido está tan diluido o es tan débil que la autoprotólisis del agua contribuye de manera significativa al pH. En estos casos, debemos utilizar los procedimientos descritos en las Secciones 11.18 y 11.19 que toman en consideración la autoprotólisis del agua en una solución ácida sólo cuando la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  calculada es sustancialmente (alrededor de 10 veces) mayor que  $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , lo que corresponde a un pH de 6 o menor.

A pesar de que se calcula el pH hasta el número de cifras significativas apropiado para los datos, a menudo la fiabilidad de las respuestas es considerablemente menor. Una razón de esta escasa fiabilidad es que se ignoran las interacciones entre los iones en la solución.

Este procedimiento se ilustra en los Ejemplos 11.7 y 11.8.

### EJEMPLO 11.7 Cálculo del pH y de la desprotonación porcentual de un ácido débil

Calcule el pH y la desprotonación porcentual del  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en  $0,080 \text{ M}$  de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (aq), dado que la  $K_a$  del ácido acético es  $1,8 \times 10^{-5}$ .

**Consideraciones** Como la solución es ácida, se espera un  $\text{pH} < 7$ . Como el ácido es débil, se espera sólo una desprotonación porcentual pequeña.

**ESTRATEGIA** Siguiendo el procedimiento de la Herramienta 11.1, se escribe el equilibrio de transferencia de protón,



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

y construimos el cuadro de equilibrio, con las concentraciones expresadas en moles por litro.

**¿Qué deberíamos suponer?** Hay dos suposiciones. (1) La desprotonación es tan leve que la concentración de equilibrio del ácido es casi la misma que su concentración inicial. (2) La autoprotólisis del agua no contribuye significativamente al pH.

**SOLUCIÓN** Primero, establecemos el cuadro de equilibrio:

	Especie		
	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$
<b>Paso 1</b> Concentración inicial	0,080	0	0
<b>Paso 2</b> Cambio en la concentración	$-x$	$+x$	$+x$
<b>Paso 3</b> Concentración en el equilibrio	$0,080 - x$	$x$	$x$

**Paso 4** Sustituya las concentraciones en el equilibrio dentro de  $K_a$ .

$$K_a = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{x \times x}{0,080 - x}$$

Asuma que  $x \ll 0,080$ .

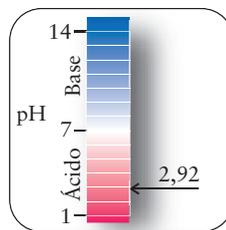
$$1,8 \times 10^{-5} \approx \frac{x^2}{0,080}$$

Resuelva  $x$  (que debe ser positiva)

$$x \approx \sqrt{0,080 \times (1,8 \times 10^{-5})} = 1,2 \times 10^{-3}$$

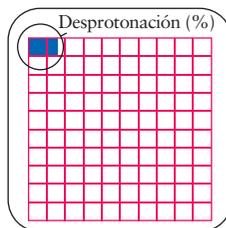
De  $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$  y  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ ;

$$\begin{aligned} \text{pH} &\approx -\log(1,2 \times 10^{-3}) \\ &= 2,92 \end{aligned}$$



De desprotonación porcentual =  $([\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HA}]_{\text{inicial}}) \times 100\%$   
con  $[\text{HA}]_{\text{inicial}} = 0,080$ .

$$\begin{aligned} \text{Desprotonación porcentual} &= \frac{1,2 \times 10^{-3}}{0,080} \times 100\% \\ &= 1,5\% \end{aligned}$$



**Conclusión** Como se anticipó, el pH es menor de 7 y la desprotonación porcentual es pequeña. El cuadrado azul en la red en el gráfico final representa el porcentaje de las moléculas de ácido que están desprotonadas. Vemos que  $x$  es menor del 5% de 0,10 y la aproximación es válida. Puesto que el  $\text{pH} < 6$ , la suposición de que la autoprotólisis del agua puede ser ignorada es válida.

**Autoevaluación 11.9A** Calcule el pH y la desprotonación porcentual del ácido láctico acuoso 0,50 M. Véase el Cuadro 11.1 para el valor de  $K_a$ . Asegúrese de verificar cualquier aproximación para determinar si es válida.

[Respuesta: 1,69; 4,1%]

**Autoevaluación 11.9B** Calcule el pH y la desprotonación porcentual del ácido cloroacético acuoso 0,22 M. Asegúrese de verificar cualquier aproximación para determinar si es válida.

### EJEMPLO 11.8 Cálculo de $K_a$ y $\text{p}K_a$ de un ácido débil a partir del pH

El pH de una solución acuosa 0,010 M del antiséptico ácido mandélico,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ , es 2,95. ¿Cuáles son los valores de  $K_a$  y de  $\text{p}K_a$  del ácido mandélico?

**Consideraciones** El ácido mandélico es un ácido carboxílico y, por consiguiente, es de esperar que  $K_a$  sea  $\ll 1$ .

**ESTRATEGIA** Calcule la concentración del ión hidronio a partir del pH y luego el valor de  $K_a$  a partir de la concentración inicial del ácido y de la concentración del ión hidronio.

¿Qué deberíamos suponer? Como en el Ejemplo 11.7, asumimos que la autoprotólisis del agua no contribuye significativamente al pH.

### SOLUCIÓN

A partir de  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ ,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,95} \text{ mol.L}^{-1} = 0,0011 \text{ mol.L}^{-1}$$

Registre las relaciones entre las concentraciones en el equilibrio.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]; [\text{HA}] = [\text{HA}]_{\text{inicial}} - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Utilice  $K_a$  en la forma  $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2/([\text{HA}]_{\text{inicial}} - [\text{H}_3\text{O}^+])$  y sustituya los datos.

$$K_a = \frac{(0,0011)^2}{0,010 - 0,0011} = 1,4 \times 10^{-4}$$

De  $\text{p}K_a = -\log K_a$ ,

$$\text{p}K_a = -\log 1,4 \times 10^{-4} = 3,85$$

**Conclusión** Como era de esperar,  $K_a \ll 1$ .

**Autoevaluación 11.10A** El pH de una solución acuosa de ácido crotonico,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{COOH}$ , 0,20 M, que se utiliza en investigación medicinal y en la fabricación de vitamina A sintética, es de 2,69. ¿Cuál es la  $K_a$  del ácido crotonico?

[Respuesta:  $2,1 \times 10^{-5}$ ]

**Autoevaluación 11.10B** El pH de una solución acuosa 0,50 M del intermediario metabólico ácido homogentísico,  $\text{C}_7\text{H}_5(\text{OH})_2\text{COOH}$ , es 2,35. ¿Cuál es la  $K_a$  de dicho ácido?

*Para calcular el pH y la desprotonación porcentual de una solución de un ácido débil, construya un cuadro de equilibrio y determine la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  mediante el empleo de la constante de acidez.*

## 11.12 Soluciones de bases débiles

En el tratamiento de los ácidos débiles, encontramos que la desprotonación porcentual daba una indicación de la fuerza de un ácido. De manera similar, cuando se describen las fuerzas de las bases débiles, resulta útil conocer la **protonación porcentual**, el porcentaje de moléculas de base que han sido protonadas:

$$\begin{aligned} \text{Protonación porcentual} &= \frac{\text{concentración de HB}^+}{\text{concentración inicial de B}} \times 100\% \\ &= \frac{[\text{HB}^+]}{[\text{B}]_{\text{inicial}}} \times 100\% \end{aligned} \quad (13)^*$$

Aquí,  $[\text{B}]_{\text{inicial}}$  es la concentración molar inicial de la base, su concentración basada en la suposición de que no ocurrió protonación (su concentración “analítica” o “formal”).

### HERRAMIENTA 11.2

### CÓMO CALCULAR EL pH DE UNA SOLUCIÓN DE UNA BASE DÉBIL

#### FUNDAMENTOS

El equilibrio de transferencia de protón se establece tan pronto como una base débil se disuelve en agua y, de esta manera, se puede calcular la concentración del ión hidróxido a partir de la concentración inicial de la base y del valor de su constante de basicidad. Dado que los iones hidróxido están en equilibrio con los iones hidronio, se puede utilizar el  $\text{pOH}$  y el  $\text{p}K_w$  para calcular el pH.

#### PROCEDIMIENTO

**Paso 1** Escriba el equilibrio de transferencia de protón como en la Ecuación 9 y construya un cuadro con las columnas identificadas por la base B, su ácido conjugado  $\text{BH}^+$  y  $\text{OH}^-$ . En la pri-

mera fila, indique las concentraciones iniciales de cada especie. Para los valores iniciales, asuma que ninguna molécula de la base ha sido protonada.

**Paso 2** Escriba los cambios en las concentraciones que son necesarios para que la reacción alcance el equilibrio.

Asuma que la molaridad de la base decrece en  $x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  como resultado de la protonación. La estequiometría de la reacción aporta los otros cambios en términos de  $x$ .

**Paso 3** Escriba las concentraciones en el equilibrio mediante la suma del cambio en la concentración (paso 2) a la concentración inicial para cada sustancia (paso 1).

	B	BH <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>
<b>Paso 1</b> Concentración inicial	[B] <sub>inicial</sub>	0	0
<b>Paso 2</b> Cambio en la concentración	-x	+x	+x
<b>Paso 3</b> Concentración en el equilibrio	[B] <sub>inicial</sub> - x	x	x

A pesar de que un cambio en la concentración puede ser positivo (un incremento) o negativo (una disminución), la concentración en sí misma debe ser siempre positiva.

**Paso 4** Utilice el valor de  $K_b$  para calcular el valor de  $x$ . Con frecuencia, el cálculo de  $x$  puede simplificarse, como se explica en la Herramienta 11.1. Se ignora la contribución de la autoprotólisis del agua a la concentración del ión hidróxido si la concentración de iones hidróxido es mayor que  $10^{-6}$  mol·L<sup>-1</sup>.

**Paso 5** Determine el pOH de la solución y después calcule el pH a partir del pOH mediante el empleo de la Ecuación 6b.

**Este procedimiento se ilustra en el Ejemplo 11.9.**

Como en la Herramienta 11.1, si bien calculamos el pH para el número de cifras significativas apropiado para los datos, la fiabilidad de las respuestas es considerablemente menor.

### EJEMPLO 11.9 Cálculo del pH y la protonación porcentual de una base débil

Calcular el pH y la protonación porcentual de una solución acuosa 0,20 M de metilamina, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>. La  $K_b$  para CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> es  $3,6 \times 10^{-4}$ .

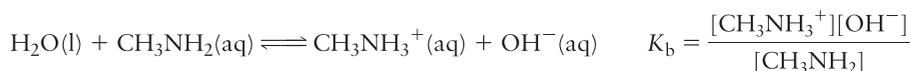
**Consideraciones** Dado que la amina es una base débil (como todas las aminas) deberíamos esperar un pH > 7 y sólo una pequeña protonación porcentual.

**ESTRATEGIA** Proceder de la misma manera que en la Herramienta 11.2.

**¿Qué deberíamos suponer?** Como en el Ejemplo 11.7, hacemos dos suposiciones. (1) La base es tan débil que sufre escasa desprotonación, de modo que la concentración de equilibrio de la base es casi la misma que su concentración inicial. (2) La autoprotólisis del agua no contribuye significativamente al pH.

#### SOLUCIÓN

Primero, escribimos el equilibrio de la transferencia de protón y el cuadro de equilibrio correspondiente, con todas las concentraciones expresadas en moles por litro:



	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>
<b>Paso 1</b> Concentración inicial	0,20	0	0
<b>Paso 2</b> Cambio en la concentración	-x	+x	+x
<b>Paso 3</b> Concentración en el equilibrio	0,20 - x	x	x

**Paso 4** Sustituya las concentraciones en el equilibrio dentro de la expresión para  $K_b$ .

$$K_b = 3,6 \times 10^{-4} = \frac{x \times x}{0,20 - x}$$

Asuma que  $x \ll 0,20$ .

$$3,6 \times 10^{-4} \approx \frac{x^2}{0,20}$$

Resuelva  $x$ .

$$x \approx \sqrt{0,20 \times (3,6 \times 10^{-4})} = 8,5 \times 10^{-3}$$

Verifique la suposición de que  $x \ll 0,20$

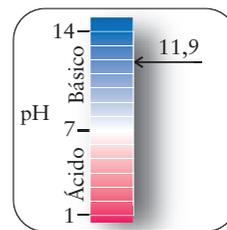
$8,5 \times 10^{-3} \ll 0,20$  por lo tanto, la aproximación es válida.

A partir de  $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$  siendo  $[\text{OH}^-] = x$ ,

$$\text{pOH} \approx -\log(8,5 \times 10^{-3}) = 2,07$$

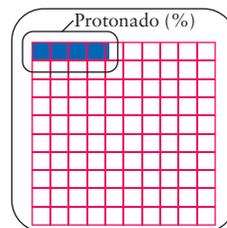
**Paso 5** A partir de  $\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH}$ ,

$$\begin{aligned}\text{pH} &\approx 14,00 - 2,07 \\ &= 11,93\end{aligned}$$



A partir de la Ecuación 13, con  $[\text{HB}^+] = x$  y  $[\text{B}]_{\text{inicial}} = 0,20$ ,

$$\begin{aligned}\text{Protonación porcentual} &= \frac{8,5 \times 10^{-3}}{0,20} \times 100\% \\ &= 4,2\%\end{aligned}$$



**Conclusión** Como se anticipó, el pH es mayor de 7 y la protonación porcentual es pequeña. Es decir, el 4,2% de la metilamina está presente bajo la forma protonada,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ . Dado que el pH es mayor que 8, la suposición de que este equilibrio determina el pH y que la autoprotólisis puede ignorarse es válida.

**Autoevaluación 11.11A** Estime el pH y el porcentaje de base protonada en la hidroxilamina acuosa,  $\text{NH}_2\text{OH}(\text{aq})$ , 0,15 M.

[Respuesta: 9,61; 0,027%]

**Autoevaluación 11.11B** Estime el pH y el porcentaje de base protonada en la nicotina,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2(\text{aq})$ , 0,012 M.

*Para calcular el pH de una solución de una base débil, construya un cuadro de equilibrio para calcular el pOH a partir del valor de la  $K_b$  y convierta dicho pOH en pH utilizando  $\text{pH} + \text{pOH} = 14,00$ .*

### 11.13 El pH de las soluciones salinas

En la Sección J se estudió que una sal se produce como consecuencia de la neutralización de un ácido por una base. Sin embargo, si se mide el pH de la solución de una sal, en general no se obtiene el valor “neutro” ( $\text{pH} = 7$ ). Por ejemplo, si se neutraliza el  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$  0,3 M con  $\text{NaOH}(\text{aq})$  0,3 M, la solución de acetato de sodio resultante tiene  $\text{pH} = 9,0$ . ¿Cómo puede ser esto? La teoría de Brønsted-Lowry nos explica por qué. Según esta teoría, un ión puede ser un ácido o una base. El ión acetato, por ejemplo, es una base, y el ión amonio es un ácido. El pH de una solución de una sal depende de la acidez y de la basicidad relativa de sus iones.

El Cuadro 11.8 enumera algunos cationes que son ácidos en agua. Éstos se agrupan en cuatro categorías generales:

- Todos los cationes que son ácidos conjugados de bases débiles producen soluciones ácidas.

Los ácidos conjugados de bases débiles, como el  $\text{NH}_4^+$ , actúan como donantes de protones y de esta forma puede esperarse que formen soluciones ácidas.

- Los pequeños cationes de metales, altamente cargados, que pueden actuar como ácidos de Lewis en agua, como  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , producen soluciones ácidas, incluso a pesar de que los mismos cationes no posean iones de hidrógeno para ceder (Fig. 11.19).

Los protones provienen de las moléculas de agua que hidratan estos cationes metálicos en solución (Fig. 11.20). Las moléculas de agua actúan como bases de Lewis y comparten electrones con los cationes metálicos. Esta pérdida parcial de electrones debilita a los enlaces O–H y permite que uno o más iones de hidrógeno se pierdan de las moléculas de agua. Los cationes pequeños altamente cargados ejercen la mayor atracción sobre los electrones y de esta manera forman las soluciones más ácidas.

- Los cationes de los metales de los Grupos 1 y 2, al igual que aquellos de carga +1 de los otros grupos, son ácidos de Lewis tan débiles que los iones hidratados no actúan como ácidos.



**FIGURA 11.19** Estas cuatro soluciones muestran que los cationes hidratados pueden ser significativamente ácidos. De izquierda a derecha, los tubos contienen agua pura,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq})$  0,1 M,  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq})$  0,1 M y  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$  0,1 M. Todos los tubos contienen unas pocas gotas de indicador universal, que cambia de color con la acidez creciente desde el verde en una solución neutra pasando por el amarillo hasta el rojo. Los números superpuestos indican el valor de pH de cada solución.

**CUADRO 11.8** Carácter ácido y valores de  $K_a$  de los cationes comunes en agua\*

Carácter	Ejemplos	$K_a$	$pK_a$
<b>Ácido</b>			
ácidos conjugados de bases débiles	ión anilinio $C_6H_5NH_3^+$	$2,3 \times 10^{-5}$	4,64
	ión piridinio, $C_5H_5NH^+$	$5,6 \times 10^{-6}$	5,24
	ión amonio, $NH_4^+$	$5,6 \times 10^{-10}$	9,25
	ión metilamonio, $CH_3NH_3^+$	$2,8 \times 10^{-11}$	10,56
cationes metálicos pequeños, altamente cargados	$Fe^{3+}$ como $Fe(H_2O)_6^{3+}$	$3,5 \times 10^{-3}$	2,46
	$Cr^{3+}$ como $Cr(H_2O)_6^{3+}$	$1,3 \times 10^{-4}$	3,89
	$Al^{3+}$ como $Al(H_2O)_6^{3+}$	$1,4 \times 10^{-5}$	4,85
	$Cu^{2+}$ como $Cu(H_2O)_6^{2+}$	$3,2 \times 10^{-8}$	7,49
	$Ni^{2+}$ como $Ni(H_2O)_6^{2+}$	$9,3 \times 10^{-10}$	9,03
	$Fe^{2+}$ como $Fe(H_2O)_6^{2+}$	$8 \times 10^{-11}$	10,1
<b>Neutro</b>			
cationes de los Grupos 1 y 2	$Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}$		
cationes de metales con carga +1	$Ag^+$		
<b>Básico</b>	ninguno		

\*Al igual que en el Cuadro 11.1, los valores experimentales de  $pK_a$  presentan más cifras significativas de las que se muestran aquí, y los valores de  $K_a$  fueron calculados a partir de esos datos.

Estos cationes metálicos son demasiado grandes o tienen una carga demasiado pequeña para tener un efecto polarizante apreciable sobre las moléculas de agua de hidratación que los rodean y, por lo tanto, las moléculas de agua no liberan fácilmente sus protones. Estos cationes se denominan a menudo “cationes neutros” dado que su efecto sobre el pH es muy escaso.

Nótese que ningún catión es básico. Los cationes no pueden aceptar protones con facilidad, porque la carga positiva del catión repele la carga positiva de los protones que ingresan.

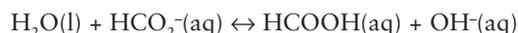
- Muy pocos aniones que contienen hidrógeno producen soluciones ácidas.

A un protón cargado positivamente le resulta difícil separarse de un anión con carga negativa. Dentro de los pocos aniones que actúan como ácidos se incluyen el  $H_2PO_4^-$  y el  $HSO_4^-$ .

El Cuadro 11.9 resume los tipos de aniones más comunes en solución.

- Todos los aniones que son bases conjugadas de ácidos débiles producen soluciones básicas.

Por ejemplo, el ácido fórmico,  $HCOOH$ , presente en el veneno de las hormigas, es un ácido débil y, por lo tanto, el ión formiato actúa como una base en agua:



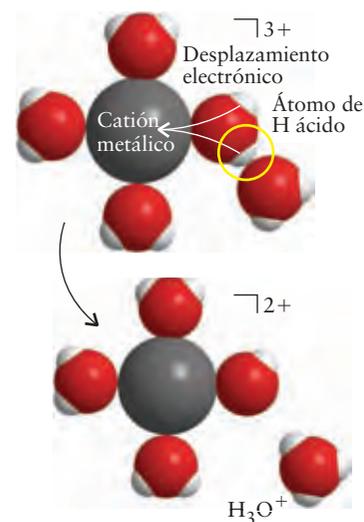
Los iones formiato y los otros iones que se enumeran en la última fila del Cuadro 11.9 actúan como bases en agua.

- Los aniones de los ácidos fuertes (entre los que se incluyen  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$  y  $ClO_4^-$ ) son bases tan débiles que no tienen un efecto significativo sobre el pH de una solución.

Estos aniones se consideran “neutros” en agua.

**CUADRO 11.9** Carácter ácido y básico de aniones frecuentes en agua

Carácter	Ejemplos
<b>Ácido</b>	
muy pocos	$HSO_4^-$ , $H_2PO_4^-$
<b>Neutro</b>	
bases conjugadas de ácidos fuertes	$Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$ , $NO_3^-$ , $ClO_4^-$
<b>Básico</b>	
bases conjugadas de ácidos débiles	$F^-$ , $O^{2-}$ , $OH^-$ , $S^{2-}$ , $HS^-$ , $CN^-$ , $CO_3^{2-}$ , $PO_4^{3-}$ , $NO_2^-$ , $CH_3CO_2^-$ , otros iones carboxilato



**FIGURA 11.20** En el agua, los cationes de  $Al^{3+}$  se encuentran hidratados por moléculas de agua que pueden actuar como ácidos de Brønsted. Para mayor claridad se representan aquí sólo cuatro moléculas de agua, a pesar de que es típico que un catión metálico posea seis moléculas de  $H_2O$  unidas a él. La acidez del ión se origina de la transferencia de un ión hidrógeno desde unas moléculas de agua que hidratan hasta una molécula de agua de la solución.

Para determinar si la solución de una sal será ácida, básica o neutra, se debe considerar tanto al catión como al anión. En primer lugar, se examina el anión para determinar si se trata de la base conjugada de un ácido débil. Si el anión no es ácido ni básico, entonces se examina al catión para evaluar si es un ión metálico ácido o el ácido conjugado de una base débil. Si un ión es un ácido y el otro es una base, como en el  $\text{NH}_4\text{F}$ , el pH está afectado por las reacciones de ambos iones con el agua y deben considerarse ambos equilibrios, como en la Sección 11.19.

**Autoevaluación 11.12A** Emplee los Cuadros 11.8 y 11.9 para determinar si las soluciones acuosas de las sales (a)  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ ; (b)  $\text{CrCl}_3$ ; (c)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  son ácidas, neutras o básicas.

[*Respuesta:* (a) básica; (b) ácida; (c) ácida]

**Autoevaluación 11.12B** Decida si las soluciones acuosas de (a)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , (b)  $\text{AlCl}_3$  y (c)  $\text{KNO}_3$  son ácidas, neutras o básicas.

Para calcular el pH de una solución salina, se puede utilizar el procedimiento del cuadro de equilibrio descrito en las Herramientas 11.1 y 11.2: un catión ácido se trata como un ácido débil y un anión básico como una base débil. Sin embargo, a menudo debemos primero calcular la  $K_a$  o la  $K_b$  para los iones ácidos o básicos. Los Ejemplos 11.10 y 11.11 ilustran el procedimiento.

### EJEMPLO 11.10 Cálculo del pH de una solución salina con un catión ácido

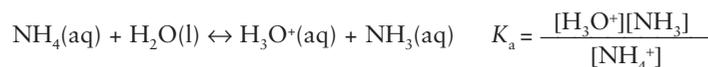
Estime el pH del  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$  0,15 M.

**Consideraciones** Puesto que el  $\text{NH}_4^+$  es un ácido débil y que el  $\text{Cl}^-$  es neutro, se espera un  $\text{pH} < 7$ .

**ESTRATEGIA** Se considera la solución como la de un ácido débil y se emplea el cuadro de equilibrio como en el procedimiento de la Herramienta 11.1 para calcular la composición y, por lo tanto, el pH. En primer lugar, escriba la ecuación química de la transferencia de protón al agua y la expresión para  $K_a$ . Si el valor de  $K_a$  no está disponible, obténgalo a partir de  $K_b$  de la base conjugada empleando para ello  $K_a = K_w/K_b$  (Ecuación 11a). La concentración inicial del catión ácido es igual a la concentración del catión que la sal produciría si estuviera totalmente disociada y el catión hubiera retenido todos sus protones ácidos.

**¿Qué deberíamos suponer?** Debemos hacer dos suposiciones. (1) La magnitud de la desprotonación es tan pequeña que el cambio de la concentración de  $\text{NH}_4^+$  es insignificante. (2) La autoprotólisis del agua no afecta de modo significativo el pH.

**SOLUCIÓN** El equilibrio que debe considerarse es



En el Cuadro 11.2 se observa que para  $\text{NH}_3$ ,  $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$ . Primero se debe construir el siguiente cuadro de equilibrio, con todas las molaridades expresadas en moles por litro:

	Especie		
	$\text{NH}_4^+$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{NH}_3$
<b>Paso 1</b> Concentración inicial	0,15	0	0
<b>Paso 2</b> Cambio en la concentración	-x	+ x	+ x
<b>Paso 3</b> Concentración en el equilibrio	0,15 - x	x	x

**Paso 4** A partir de  $K_a = K_w/K_b$ ,

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

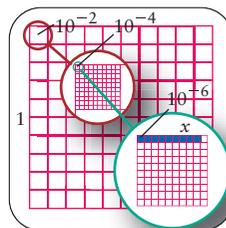
Sustituya las concentraciones en el equilibrio en la expresión para  $K_a$  y asuma que  $x \ll 0,15$ :

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

Resuelva  $x$ .

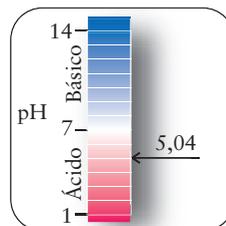
$$x \approx \sqrt{0,15 \times (5,6 \times 10^{-10})}$$

$$= 9,2 \times 10^{-6}$$

A partir de  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$  con  $[\text{H}_3\text{O}^+] = x$ ,

$$\text{pH} \approx -\log(9,2 \times 10^{-6})$$

$$= 5,04$$



**Conclusión** Como anticipamos, el pH es menor de 7. La aproximación de que  $x$  es menor que el 5% de 0,15 es válida por un amplio margen. Además, la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $9,2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) es mucho mayor que la generada por la autoprotólisis del agua ( $1,0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) y, por lo tanto, es válido ignorar esta última contribución.

**Autoevaluación 11.13A** Estime el pH del cloruro de metilamonio acuoso,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}(\text{aq})$ , 0,10 M; el catión es  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ .

[Respuesta: 5,78]

**Autoevaluación 11.13B** Estime el pH del  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{aq})$  0,10 M.

### EJEMPLO 11.11 Cálculo del pH de una solución salina con un anión básico

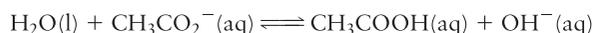
Estimar el pH del  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{aq})$  0,15 M.

**Consideraciones** El ión  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  es la base conjugada de un ácido débil; así, la solución será básica y deberíamos esperar un  $\text{pH} > 7$ .

**ESTRATEGIA** Utilice el procedimiento de la Herramienta 11.2, tomando la concentración inicial de la base a partir de la concentración de la sal agregada. Se requiere la  $K_b$  para el anión básico, que deberá calcularse a partir de la  $K_a$  de su ácido conjugado. Convierta el pOH en pH por la fórmula  $\text{pH} + \text{pOH} = 14,00$ .

**¿Qué deberíamos suponer?** Como en el Ejemplo 11.10, debemos hacer dos suposiciones. (1) Como la protonación de la base débil es tan pequeña, la concentración de los iones acetato retiene su valor inicial. (2) La autoprotólisis del agua no afecta de modo significativo el pH.

**SOLUCIÓN** La transferencia de protón en equilibrio es



$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}$$

La concentración inicial de  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  es  $2 \times 0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , puesto que cada fórmula unitaria de la sal aporta dos iones  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ . El Cuadro 11.1 indica que la  $K_a$  del  $\text{CH}_3\text{COOH}$  es  $1,8 \times 10^{-5}$ . Primero construimos el cuadro de equilibrio.

	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{OH}^-$
<b>Paso 1</b> Concentración inicial	0,30	0	0
<b>Paso 2</b> Cambio en la concentración	-x	+x	+x
<b>Paso 3</b> Concentración en el equilibrio	0,30 - x	x	x

**Paso 4** Halle la  $K_b$  del ión  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  a partir de  $K_b = K_w/K_a$ .

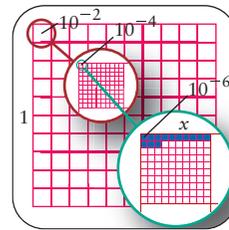
$$K_b = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10}$$

Sustituya las concentraciones en el equilibrio dentro de la expresión para  $K_b$  y asuma que  $x$  es menor que el 5% de 0,30 (es decir,  $x < 0,015$ ).

$$5,6 \times 10^{-10} = \frac{x \times x}{0,30 - x} \approx \frac{x^2}{0,30}$$

Resuelva  $x$ .

$$\begin{aligned} x &\approx \sqrt{0,30 \times (5,6 \times 10^{-10})} \\ &= 1,3 \times 10^{-5} \end{aligned}$$



Verifique la suposición de que  $x < 0,015$ .

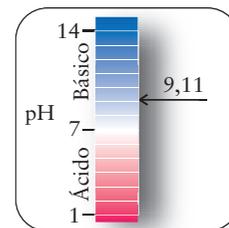
$$1,3 \times 10^{-5} < 0,015$$

A partir de  $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$  con  $[\text{OH}^-] = x$ ,

$$\text{pOH} \approx -\log (1,3 \times 10^{-5}) = 4,89$$

A partir de  $\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH}$ ,

$$\begin{aligned} \text{pH} &\approx 14,00 - 4,89 \\ &= 9,11 \end{aligned}$$



**Conclusión** Como anticipamos, el pH es mayor de 7. La concentración de  $\text{OH}^-$  surgida a partir del equilibrio de transferencia de protón ( $13 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) es mucho mayor que la generada a partir de la autoprotólisis del agua ( $0,10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) y, por lo tanto, es válido ignorar la autoprotólisis.

**Autoevaluación 11.14A** Estime el pH del benzoato de potasio,  $\text{KC}_6\text{H}_5\text{CO}_2(\text{aq})$  0,10 M. Véase el Cuadro 11.1 para obtener los datos necesarios.

[Respuesta: 8,59]

**Autoevaluación 11.14B** Estime el pH del  $\text{KF}(\text{aq})$  0,020 M; recurra al Cuadro 11.1 para obtener los datos necesarios.

*Las sales que contienen ácidos conjugados de bases débiles producen soluciones acuosas ácidas; de la misma forma lo hacen las sales que contienen cationes metálicos pequeños altamente cargados. Las sales que contienen bases conjugadas de ácidos débiles producen soluciones acuosas básicas.*

## ÁCIDOS Y BASES POLIPRÓTICOS

Un ácido poliprótico es un compuesto que puede donar más de un protón. Muchos de los ácidos comunes son polipróticos, como el ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y el ácido carbónico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , que pueden donar dos protones cada uno, y el ácido fosfórico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , que puede donar tres protones. Los ácidos polipróticos desempeñan una función fundamental en los sistemas biológicos ya que muchas enzimas pueden ser consideradas como ácidos polipróticos que llevan a cabo sus funciones vitales mediante la donación de un protón después de otro. Una base poliprótica es una especie que puede aceptar más de un protón. Los ejemplos incluyen a los aniones  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{SO}_3^{2-}$ , que pueden aceptar dos protones, y el anión  $\text{PO}_4^{3-}$ , que puede aceptar tres protones.

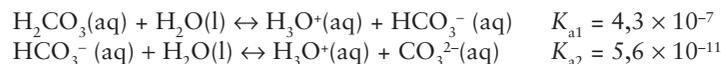
Se considera que un ácido poliprótico dona protones en una sucesión de etapas de desprotonación. Por ejemplo, una molécula de ácido carbónico puede perder un protón para formar  $\text{HCO}_3^-$  y luego este ión puede donar el protón remanente para dar origen al  $\text{CO}_3^{2-}$ . Es necesario estudiar cómo se debe tener en cuenta esta sucesión de desprotonaciones cuando se determina el pH de la solución de un ácido poliprótico o de una de sus sales. Además,

se verá cómo dependen las concentraciones relativas de los iones en solución, como  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , del pH de la solución.

*Para reflexionar:* ¿Usted considera que las desprotonaciones sucesivas de un ácido poliprótico producirán ácidos fuertes o débiles?

### 11.14 El pH de la solución de un ácido poliprótico

El ácido carbónico es un importante componente natural del ambiente puesto que se forma siempre que el dióxido de carbono se disuelve en el agua de los lagos o del mar. De hecho, los océanos proporcionan uno de los mecanismos fundamentales para el mantenimiento de una concentración constante de dióxido de carbono en la atmósfera. El ácido carbónico participa en dos equilibrios de transferencia de protón consecutivos:



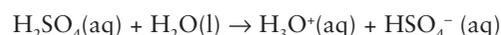
La base conjugada del  $\text{H}_2\text{CO}_3$  en el primer equilibrio,  $\text{HCO}_3^-$ , actúa como un ácido en el segundo equilibrio. A su vez, este ión produce su propia base conjugada,  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Los ácidos polipróticos donan sus protones en forma sucesiva, con la consecuente reducción significativa de la constante de acidez, en general por un factor de alrededor de  $10^3$  o más, con cada pérdida de protón (Cuadro 11.10):

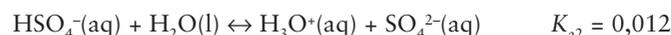
$$K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3} \gg \dots$$

La disminución puede deberse a la atracción entre cargas opuestas: resulta más difícil que un protón cargado positivamente se pierda de un ión con carga negativa (como el  $\text{HCO}_3^-$ ) que de la molécula no cargada original ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Por ejemplo, el ácido sulfúrico es un ácido fuerte y pierde su primer protón para dar origen a su base conjugada, el ión hidrogenosulfato,  $\text{HSO}_4^-$ ; sin embargo, este ión es un ácido débil.

El ácido sulfúrico es el único ácido poliprótico común para el cual la primera desprotonación es completa. La segunda desprotonación contribuye levemente a la molaridad de  $\text{H}_3\text{O}^+$  y, de esta manera, el pH global será levemente menor que el debido solamente a la primera desprotonación. Por ejemplo, en el  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$  0,010 M la primera desprotonación es completa:



Esto da lugar a una concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  igual a la concentración inicial del ácido, 0,010 mol·L<sup>-1</sup>. Este valor corresponde a un pH = 2,0. Sin embargo, la base conjugada,  $\text{HSO}_4^-$ , también aporta protones a la solución y, de esta manera, se necesita tener en cuenta el segundo equilibrio de transferencia de protón:



Por consiguiente, para calcular el pH de una solución de ácido sulfúrico, se construye un cuadro de equilibrio en el que las concentraciones iniciales son aquellas debidas a la primera desprotonación:  $[\text{HSO}_4^-] = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  y  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0$ . Después se resuelve la ecuación para el nuevo valor de concentración del ión hidronio:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} \quad 0,012 = \frac{(0,010 + x) \times x}{0,010 - x}$$

**CUADRO 11.10** Constantes de acidez de los ácidos polipróticos

Ácido	$K_{a1}$	$\text{p}K_{a1}$	$K_{a2}$	$\text{p}K_{a2}$	$K_{a3}$	$\text{p}K_{a3}$
ácido sulfúrico, $\text{H}_2\text{SO}_4$	fuerte		$1,2 \times 10^{-2}$	1,92		
ácido oxálico, $(\text{COOH})_2$	$5,9 \times 10^{-2}$	1,23	$6,5 \times 10^{-5}$	4,19		
ácido sulfuroso, $\text{H}_2\text{SO}_3$	$1,5 \times 10^{-2}$	1,81	$1,2 \times 10^{-7}$	6,91		
ácido fosforoso, $\text{H}_3\text{PO}_3$	$1,0 \times 10^{-2}$	2,00	$2,6 \times 10^{-7}$	6,59		
ácido fosfórico, $\text{H}_3\text{PO}_4$	$7,6 \times 10^{-3}$	2,12	$6,2 \times 10^{-8}$	7,21	$2,1 \times 10^{-13}$	12,68
ácido tartárico, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{COOH})_2$	$6,0 \times 10^{-4}$	3,22	$1,5 \times 10^{-5}$	4,82		
ácido carbónico, $\text{H}_2\text{CO}_3$	$4,3 \times 10^{-7}$	6,37	$5,6 \times 10^{-11}$	10,25		
ácido sulfhídrico, $\text{H}_2\text{S}$	$1,3 \times 10^{-7}$	6,89	$7,1 \times 10^{-15}$	14,15		

De esta manera, hallamos  $x = 4,3 \times 10^{-3}$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,014 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  y  $\text{pH} = 1,9$ , que es levemente menor que el  $\text{pH} = 2,0$  que calculamos sobre la base de la primera desprotonación sola.

**Autoevaluación 11.15A** Estime el pH del  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$  0,050 M. [Respuesta: 1,23]

**Autoevaluación 11.15B** Estime el pH del  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$  0,10 M.

Si los valores de  $K_{a1}$  y  $K_{a2}$  de un ácido poliprótico están próximos entre sí, los cálculos son más complicados y deben considerarse ambos equilibrios.

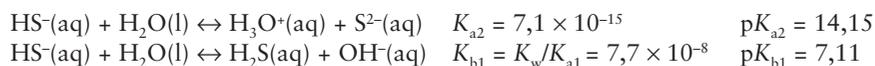
Los ácidos de origen de los ácidos polipróticos distintos del ácido sulfúrico son débiles y las constantes de acidez de las sucesivas etapas de desprotonación son en general muy diferentes. Como resultado, salvo para el ácido sulfúrico, para calcular el pH de un ácido poliprótico, simplemente se utiliza  $K_{a1}$  y se tiene en cuenta sólo la primera desprotonación; es decir, se considera al ácido como un ácido monoprótico débil (véase Herramienta 11.1). Las desprotonaciones subsiguientes ocurren, pero la  $K_a$  proporcionada es menor que alrededor de  $K_{a1}/1.000$ , no afectan significativamente el pH y pueden ignorarse.

*El pH de un ácido poliprótico para el cual todas las desprotonaciones son débiles se estima mediante el empleo sólo del primer equilibrio de desprotonación y se asume que la desprotonación adicional es insignificante. Una excepción es el ácido sulfúrico, el único ácido poliprótico común que es un ácido fuerte en su primera desprotonación.*

Excepciones son el  $\text{HSO}_4^-$ , que es una base débil, y el  $\text{HPO}_3^{2-}$ , que no actúa como ácido porque su protón no es ácido (Sección 11.10).

## 11.15 Soluciones de las sales de los ácidos polipróticos

La base conjugada de un ácido poliprótico es anfiprótica: puede actuar como un ácido o como una base puesto que puede donar su átomo de hidrógeno ácido remanente o aceptar un átomo de hidrógeno ácido y volver al ácido original. Por ejemplo, un ión hidrogenosulfuro,  $\text{HS}^-$ , en agua actúa como un ácido y como una base:



Como  $\text{HS}^-$  es anfiprótico, no es evidente de inmediato si una solución acuosa de  $\text{NaHS}$  será ácida o básica. Sin embargo, podemos usar los valores de  $\text{p}K_a$  y  $\text{p}K_b$  del ión  $\text{HS}^-$  para concluir que:

- $\text{HS}^-$  es un ácido débil tal que dominará el carácter básico de  $\text{S}^{2-}$  y el  $\text{pH} > 7$ .
- $\text{HS}^-$  es una base débil; de nuevo  $\text{pH} > 7$ .

La primera conclusión se origina de la  $\text{p}K_{a2}$  grande del  $\text{H}_2\text{S}$ . La segunda conclusión surge de  $\text{p}K_{b1}$  que tiene un valor intermedio y, por consiguiente (por la relación en la ecuación 11b),  $\text{p}K_{a1}$  de  $\text{H}_2\text{S}$  también tiene un valor intermedio. Este razonamiento sugiere que el pH será grande si  $\text{p}K_{a1}$  y  $\text{p}K_{a2}$  son relativamente grandes. En efecto, si hacemos algunas suposiciones razonables podemos usar

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) \quad (14)^*$$

La fórmula es fiable siempre que  $S \gg K_w/K_{a2}$  y  $S \gg K_{a1}$ , donde  $S$  es la concentración inicial (analítica o formal) de la sal. Si estos criterios no se satisfacen debe utilizarse una expresión más complicada: ésta y su derivación, incluso la derivación de esta versión simplificada, puede encontrarse en el sitio web de este libro.

### EJEMPLO 11.12 Estimación del pH de la solución de una sal anfiprótica

Estime el pH de (a)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$  0,20 M; (b)  $\text{Na}_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7(\text{aq})$  0,20 M, una sal del ácido cítrico,  $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ . Para el ácido cítrico,  $\text{p}K_{a2} = 5,95$  y  $\text{p}K_{a3} = 6,39$ .

**ESTRATEGIA** Se utiliza la Ecuación 14 para determinar el pH de las sales de la base conjugada diprótica ( $\text{H}_2\text{A}^-$ ) de un ácido triprótico ( $\text{H}_3\text{A}$ ) y de la base conjugada monoprótica ( $\text{HA}^-$ ) de un ácido diprótico ( $\text{H}_2\text{A}$ ). Sin embargo, cuando el soluto es una sal de un anión que ha perdido dos protones, como  $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$ , se debe ajustar la expresión para emplear los valores de  $\text{p}K_a$ s vecinos apropiados.

¿Qué deberíamos suponer? Es necesario verificar que  $S \gg K_w/K_{a2}$  y  $S \gg K_{a1}$ .

**SOLUCIÓN** (a) Para  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $K_{a1} = 7,6 \times 10^{-3}$  y  $K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8}$ , y de esta manera,  $\text{p}K_{a1} = 2,12$  y  $\text{p}K_{a2} = 7,21$ ; por consiguiente, para la solución de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,

Verifique que  $S \gg K_w/K_{a2}$  y  $S \gg K_{a1}$ .

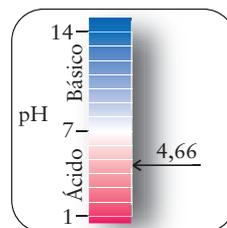
$$S = 0,20, \quad \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{6,2 \times 10^{-8}} = 1,6 \times 10^{-7}, \quad \text{así } S \gg \frac{K_w}{K_{a2}}$$

$$S = 0,20, \quad K_{a1} = 7,6 \times 10^{-3}, \quad \text{así } S \gg K_{a1}$$

Por consiguiente, el uso de la Ecuación 14 es válido.

De  $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$ ,

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (2,12 + 7,21) \\ = 4,66$$



(b) Para el ácido cítrico,  $\text{p}K_{a2} = 5,95$  y  $\text{p}K_{a3} = 6,39$ . Por consiguiente, para la solución de  $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$ ,

Verificar que  $S \gg K_w/K_{a3}$  y  $S \gg K_{a2}$ ,

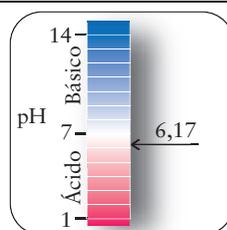
$$S = 0,20, \quad \frac{K_w}{K_{a3}} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{4,1 \times 10^{-7}} = 2,4 \times 10^{-8}, \quad \text{así } S \gg \frac{K_w}{K_{a3}}$$

$$S = 0,20, \quad K_{a2} = 1,1 \times 10^{-6}, \quad \text{así } S \gg K_{a2}$$

Por consiguiente, el uso de la Ecuación 14 es válido.

De  $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a2} + \text{p}K_{a3})$ ,

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (5,95 + 6,39) \\ = 6,17$$



**Autoevaluación 11.16A** Estime el pH del  $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$  0,10 M.

[Respuesta: 8,31]

**Autoevaluación 11.16B** Estime el pH del  $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$  0,50 M.

Suponga que se debe estimar el pH de una solución acuosa de una molécula de ácido poliprótico completamente desprotonada. Un ejemplo de esto es una solución de sulfuro de sodio, en la que están presentes los iones sulfuro,  $\text{S}^{2-}$ ; otro ejemplo lo constituye una solución de fosfato de potasio, que contiene iones  $\text{PO}_4^{3-}$ . En una solución de ese tipo, el anión actúa como una base: acepta protones del agua. Para este tipo de soluciones se pueden emplear las técnicas para el cálculo del pH de un anión básico que se ilustran en el Ejemplo 11.11. La  $K_a$  que debe utilizarse en el cálculo es para la desprotonación que produce el ión que está en estudio. Para el  $\text{S}^{2-}$  se emplearía la  $K_{a2}$  del  $\text{H}_2\text{S}$  y para el  $\text{PO}_4^{3-}$  se utilizaría la  $K_{a3}$  del  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

*El pH de la solución acuosa de una sal anfiprótica puede estimarse a partir del promedio de los  $\text{p}K_a$  de la sal y su ácido conjugado. El pH de la solución de una sal de la base conjugada final de un ácido poliprótico se obtiene de la reacción del anión con agua.*

## 11.16 Concentraciones de las especies del soluto

Los químicos ambientalistas que estudian la contaminación causada por el escurrimiento de fertilizantes en los campos o los mineralogistas que estudian la formación de las rocas sedimentarias a medida que el agua subterránea gotea a través de las formaciones rocosas pueden requerir saber no sólo el pH sino también las concentraciones de cada uno de los iones presentes en la solución. Por ejemplo, pueden necesitar saber la concentración del ión sulfito en una solución de ácido sulfuroso o las concentraciones de los iones fosfato e hidrogenofosfato en una solución de ácido fosfórico. Los cálculos descritos en la Herramienta 11.1 nos

indican el pH (la concentración del ión hidrógeno) pero no dan las concentraciones de todas las especies del soluto en solución, que para el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  incluye  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$ . Para calcularlas, se deben tener en cuenta todos estos equilibrios de transferencia de protón que se producen en la solución.

Para simplificar los cálculos, se empieza considerando la concentración relativa de cada especie en solución y se identifican los términos que pueden ignorarse. En este caso, se emplea la regla general de que las concentraciones de las especies que están presentes en mayor cantidad no se ven afectadas significativamente por las concentraciones de las especies presentes en menor cantidad, en especial si las diferencias de las concentraciones son grandes.

### HERRAMIENTA 11.3

### CÓMO CALCULAR LAS CONCENTRACIONES DE TODAS LAS ESPECIES EN UNA SOLUCIÓN DE UN ÁCIDO POLIPRÓTICO

#### FUNDAMENTOS

Se asume que el ácido poliprótico es la especie del soluto presente en la mayor proporción. También se asume que sólo la primera desprotonación contribuye de manera significativa a  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  y que la autoprotólisis del agua no contribuye significativamente a  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  o  $[\text{OH}^-]$ .

#### PROCEDIMIENTO PARA UN ÁCIDO DIPRÓTICO

**Paso 1** A partir del equilibrio de desprotonación del ácido ( $\text{H}_2\text{A}$ ) determine las concentraciones de la base conjugada ( $\text{HA}^-$ ) y de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , como se ilustra en el Ejemplo 11.7.

**Paso 2** Halle la concentración de  $\text{A}^{2-}$  a partir del segundo equilibrio de desprotonación (el correspondiente a  $\text{HA}^-$ ) mediante la sustitución de las concentraciones de  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{HA}^-$  obtenidas en el paso 1 dentro de la expresión para  $K_{a2}$ .

**Paso 3** Halle la concentración de  $\text{OH}^-$  por la división de  $K_w$  por la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

#### PROCEDIMIENTO PARA UN ÁCIDO TRIPRÓTICO

**Paso 1** A partir del equilibrio de desprotonación del ácido ( $\text{H}_3\text{A}$ ) determine las concentraciones de la base conjugada ( $\text{H}_2\text{A}^-$ ) y de  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

**Paso 2** Halle la concentración de  $\text{HA}^{2-}$  a partir del segundo equilibrio de desprotonación (el correspondiente a  $\text{H}_2\text{A}^-$ ) mediante la sustitución de las concentraciones de  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{H}_2\text{A}^-$  obtenidas en el paso 1 dentro de la expresión para  $K_{a2}$ .

**Paso 3** Encuentre la concentración de  $\text{A}^{3-}$  a partir del equilibrio de desprotonación de  $\text{HA}^{2-}$  sustituyendo las concentraciones de  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{HA}^{2-}$  desde el paso 2 en la expresión por  $K_{a3}$ . La concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  es la misma en los 3 cálculos porque sólo la primera desprotonación contribuye mucho con este valor.

**Paso 4** Halle la concentración de  $\text{OH}^-$  por la división de  $K_w$  por la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Este procedimiento se ilustra en el ejemplo 11.13.

### EJEMPLO 11.13 Cálculo de las concentraciones de todas las especies en una solución de un ácido poliprótico

Calcule las concentraciones de todas las especies del soluto en el  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$  0,10 M.

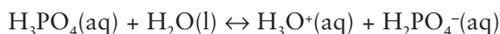
**Consideraciones** Dado que las desprotonaciones sucesivas producen ácidos cada vez más débiles, esperamos que las concentraciones se encuentren en el orden  $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HPO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-}$ , con muy pero muy pocas especies completamente desprotonadas.

**ESTRATEGIA** Seguir el procedimiento de la Herramienta 11.3.

**¿Qué deberíamos suponer?** Que sólo la primera desprotonación afecta el pH y que la autoprotólisis del agua no tiene un efecto significativo sobre el pH.

#### SOLUCIÓN

**Paso 1** El equilibrio de transferencia de protón primario es



y la primera constante de acidez, a partir del Cuadro 11.10 es  $7,6 \times 10^{-3}$ . El cuadro de equilibrio, con las concentraciones expresadas en moles por litro, es

	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$
Concentración inicial	0,10	0	0
Cambio en la concentración	-x	+ x	+ x
Concentración en el equilibrio	0,10 - x	x	x

De  $K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{H}_3\text{A}]}$ , asuma que  $x \ll 0,10$  y decida si la aproximación es válida.

$$K_{a1} = 7,6 \times 10^{-3} = \frac{x \times x}{0,10 - x} \approx \frac{x^2}{0,10}$$

resuelva para  $x \approx 0,028$ , que es el 28% de 0,10, demasiado grande para la aproximación.

Dado que el valor de  $x$  es de hecho mayor del 5% de 0,10, debemos emplear la ecuación cuadrática completa.

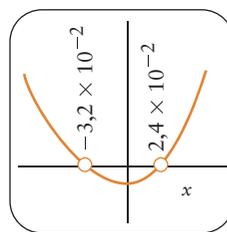
$$(7,6 \times 10^{-3}) \times (0,10 - x) = x^2$$

Reordene la ecuación.

$$x^2 + (7,6 \times 10^{-3})x - 7,6 \times 10^{-4} = 0$$

Resuelva  $x$  con la fórmula cuadrática.

$$x = 2,4 \times 10^{-2} \text{ o } -3,2 \times 10^{-2}$$

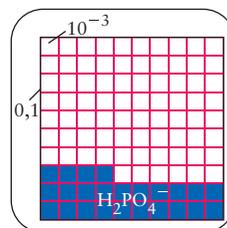


Descarte la raíz cuadrada negativa.

$$x = 2,4 \times 10^{-2}; \text{ por consiguiente } [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

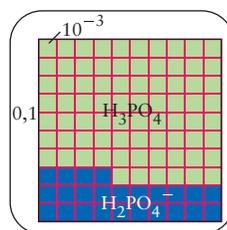
A partir de  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ ,

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 2,4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$



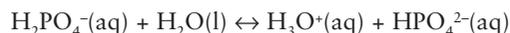
Se deduce del cuadro de equilibrio que

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{PO}_4] &\approx 0,10 - 0,024 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ &= 0,08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (0,076 redondeado a 0,08)} \end{aligned}$$



Las ilustraciones pequeñas muestran la composición porcentual de especies en la solución: azul para  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y verde para  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

**Paso 2** Ahora se emplea  $K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8}$  para hallar la concentración de  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Puesto que  $K_{a2} \ll K_{a1}$ , se puede asumir, sin temor a equivocarse, que la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  calculada en el paso 1 no se modifica por efecto de la segunda desprotonación. El equilibrio de transferencia de protón es



Se construye un cuadro de equilibrio con las concentraciones en moles por litro, con el uso de los resultados del paso 1 para las concentraciones de  $\text{H}_3\text{O}^+$  y de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ :

	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{HPO}_4^{2-}$
Concentración inicial (a partir del paso 1)	$2,4 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-2}$	0
Cambios en la concentración	$-x$	$+x$	$+x$
Concentración en el equilibrio	$2,4 \times 10^{-2} - x$	$2,4 \times 10^{-2} + x$	$x$

A partir de  $K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}^-]}$ , se asume que  $x \ll 2,4 \times 10^{-2}$ .

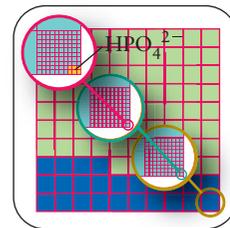
$$\begin{aligned} K_{a2} &= 6,2 \times 10^{-8} \\ &= \frac{(2,4 \times 10^{-2} + x) \times x}{2,4 \times 10^{-2} - x} \approx \frac{2,4 \times 10^{-2} \times x}{2,4 \times 10^{-2}} \\ &= x \end{aligned}$$

Verifique la suposición de que  $x \ll 2,4 \times 10^{-2}$ .

$$6,2 \times 10^{-8} \ll 2,4 \times 10^{-2}$$

A partir de  $[\text{HPO}_4^{2-}] = x \approx K_{a2}$ ,

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 6,2 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$



**Paso 3** La pérdida del protón final del  $\text{HPO}_4^{2-}$  produce el ión fosfato,  $\text{PO}_4^{3-}$ :



La constante de equilibrio es  $K_{a3} = 2,1 \times 10^{-13}$ , un valor muy pequeño. Se asume que la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  calculada en el paso 1 y la concentración de  $\text{HPO}_4^{2-}$  calculada en el paso 2 no se ven afectadas por la desprotonación adicional. Entonces, el cuadro de equilibrio es

	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{PO}_4^{3-}$
Concentración inicial (a partir del paso 2)	$6,2 \times 10^{-8}$	$2,4 \times 10^{-2}$	0
Cambios en la concentración	-x	+x	+x
Concentración en el equilibrio	$6,2 \times 10^{-8} - x$	$2,4 \times 10^{-2} + x$	x

De  $K_{a3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{3-}]}{[\text{HA}^{2-}]}$ ; dado que  $K_{a3}$  es tan pequeña, asuma que  $x \ll 6,2 \times 10^{-8}$  y simplifique la ecuación.

$$K_{a3} = 2,1 \times 10^{-13} = \frac{(2,4 \times 10^{-2} + x) \times x}{6,2 \times 10^{-8} - x} \approx \frac{2,4 \times 10^{-2} \times x}{6,2 \times 10^{-8}}$$

Resuelva x.

$$x \approx \frac{(2,1 \times 10^{-13}) \times (6,2 \times 10^{-8})}{2,4 \times 10^{-2}} = 5,4 \times 10^{-19}$$

A partir de  $[\text{PO}_4^{3-}] = x$ ,

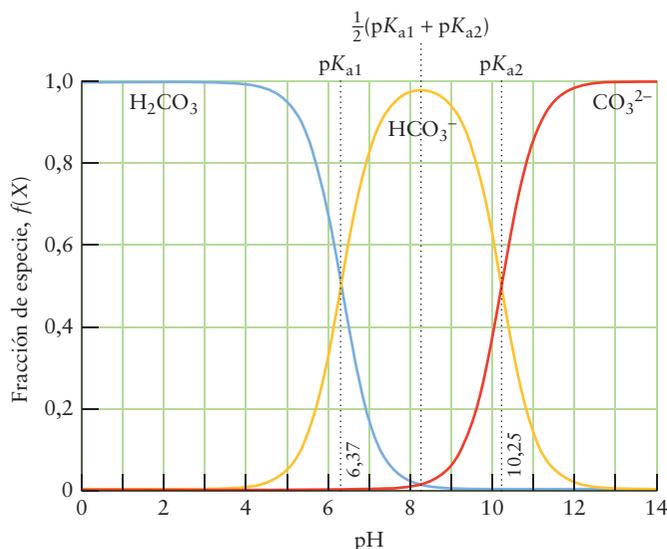
$$[\text{PO}_4^{3-}] \approx 5,4 \times 10^{-19} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

**Paso 4** A partir de  $[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{2,4 \times 10^{-2}} = 4,2 \times 10^{-13}$$

En este punto podemos resumir las concentraciones de todas las especies de soluto en el  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$  0,10 M en orden decreciente de concentración:

Especie:	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{OH}^-$	$\text{PO}_4^{3-}$
Concentración (mol·L <sup>-1</sup> ):	0,08	$2,4 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-2}$	$6,2 \times 10^{-8}$	$4,2 \times 10^{-13}$	$5,4 \times 10^{-19}$



**FIGURA 11.21**  
Composición fraccional de las especies del ácido carbónico como función del pH. Nótese que las especies más completamente protonadas son dominantes a pH más bajo.

  
Gráfico interactivo  
11.21

**Conclusión** Se puede concluir que la segunda desprotonación ocurre sólo en un grado muy pequeño. El ión  $\text{HPO}_4^{2-}$  se encuentra desprotonado sólo en un grado muy pequeño, demasiado pequeño para ilustrarlo con un diagrama, y nuestra suposición de que la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  no se ve afectada por la tercera desprotonación está justificada.

**Autoevaluación 11.17A** Calcule las concentraciones de todas las especies del soluto en una solución de  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  0,20 M.

[**Respuesta:** Con las concentraciones expresadas en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ :  $\text{H}_2\text{S}$ , 0,20;  $\text{HS}^-$ ,  $1,6 \times 10^{-4}$ ;  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $1,6 \times 10^{-4}$ ;  $\text{OH}^-$ ,  $6,2 \times 10^{-11}$ ;  $\text{S}^{2-}$ ,  $7,1 \times 10^{-15}$ ]

**Autoevaluación 11.17B** La glicina protonada ( $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ) es un ácido diprótico con  $K_{a1} = 4,5 \times 10^{-3}$  y  $K_{a2} = 1,7 \times 10^{-10}$ . Calcule las concentraciones de todas las especies del soluto en el  $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOHCl}(\text{aq})$  0,50 M.

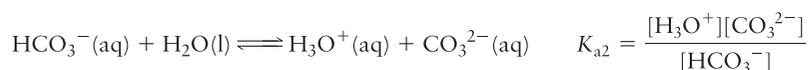
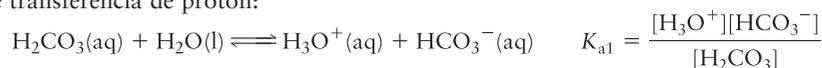
*Las concentraciones de todas las especies en una solución de un ácido poliprótico pueden calcularse si se asume que las especies presentes en menores cantidades no afectan las concentraciones de las especies presentes en mayores cantidades.*

## 11.17 Composición y pH

A veces se necesita saber cómo varían las concentraciones de los iones presentes en una solución de un ácido poliprótico con el pH. Esta información es particularmente importante en el estudio de los cursos de aguas naturales, como los ríos y los lagos (Recuadro 11.1). Por ejemplo, si se examinara el ácido carbónico en el agua de lluvia, entonces, a pH bajo (cuando los iones hidronio son abundantes), se esperaría que la especie completamente protonada ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) fuera dominante; a pH alto (cuando los iones de hidróxido son abundantes), se esperaría que la especie completamente desprotonada ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) fuera dominante; a pH intermedio, se esperaría que la especie intermedia (en este caso,  $\text{HCO}_3^-$ ) fuera la dominante (Fig. 11.21). Estas expectativas pueden verificarse cuantitativamente.

### ¿CÓMO SE HACE?

Para estudiar cómo varían las concentraciones de las especies en una solución con el pH, se utilizará el sistema del ácido carbónico como ejemplo. Considere los siguientes equilibrios de transferencia de protón:



Se puede expresar la composición de la solución en términos de la fracción,  $f(X)$ , de cada especie X presente, donde X puede ser  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  o  $\text{CO}_3^{2-}$  y

$$f(X) = \frac{[X]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]}$$

## RECUADRO 11.1

## ¿QUÉ RELACIÓN HAY CON... EL MEDIOAMBIENTE?

## La lluvia ácida y la reserva de genes

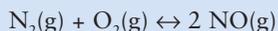
El impacto de las actividades del ser humano sobre el medio ambiente afecta muchas áreas de nuestra vida y del futuro. Un ejemplo es el efecto de la lluvia ácida sobre la *biodiversidad*, la diversidad de los seres vivos. En las praderas que se extienden a lo ancho del territorio central de América del Norte y Asia, se desarrollaron plantas nativas que pueden sobrevivir incluso a un suelo deficiente en nitrógeno y a la sequía. Mediante el estudio de estas plantas, los científicos esperan cultivar plantas comestibles que serán fuentes de alimento resistentes a las sequías. Sin embargo, la lluvia ácida hace que algunas de estas plantas mueran.



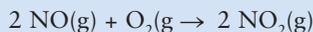
La hierba maíz perenne (*Eastern gamagrass*) es una variedad de una planta de pradera que produce semillas con alto contenido de proteínas. Ésta es tema de investigación en la agricultura sustentable, puesto que produce abundancia de semillas y aún es una planta perenne, resistente a la sequía.

La lluvia ácida es un fenómeno regional. Las áreas en diferentes colores en el mapa mostrado aquí indican valores constantes del pH de la lluvia. Nótese que el pH de la lluvia disminuye del lado a favor del viento (en general del este) de las áreas densamente pobladas. El pH bajo observado en las áreas altamente industrializadas y pobladas es causado por los óxidos ácidos de dióxido de azufre,  $\text{SO}_2$ , y los óxidos del nitrógeno,  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ .

La lluvia que no fue afectada por la actividad humana contiene sobre todo ácidos débiles y tiene un pH cercano a 5,7. El principal ácido presente es el ácido carbónico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , un ácido débil que resulta de la disolución del dióxido de carbono atmosférico en agua. Los principales contaminantes de la lluvia ácida son ácidos fuertes que surgen de las actividades humanas. El nitrógeno y el oxígeno atmosféricos pueden reaccionar formando  $\text{NO}$ , pero la reacción endotérmica sólo es espontánea con las altas temperaturas de los motores de combustión interna de los automóviles y de las centrales eléctricas:



El óxido nítrico,  $\text{NO}$ , no es muy soluble en agua, pero puede oxidarse en el aire formando dióxido de nitrógeno:



El  $\text{NO}_2$  reacciona con el agua originando ácido nítrico y óxido nítrico:



Los convertidores catalíticos utilizados en la actualidad en los automóviles pueden reducir el  $\text{NO}$  a  $\text{N}_2$  inocuo. Son obligatorios en los Estados Unidos para todos los automóviles y camiones nuevos (véase Sección 14.15).

La expresión de  $f(X)$  en términos de la relación de cada especie respecto de la especie intermedia,  $\text{HCO}_3^-$ , resultará de utilidad. De esta forma, se divide el numerador y el denominador por  $[\text{HCO}_3^-]$  y se obtiene

$$f(X) = \frac{[\text{X}]/[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{HCO}_3^-] + 1 + [\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]}$$

Las tres relaciones de concentración pueden escribirse en términos de la concentración del ión hidronio. Simplemente se reordenan las expresiones para la primera y la segunda constantes de acidez:

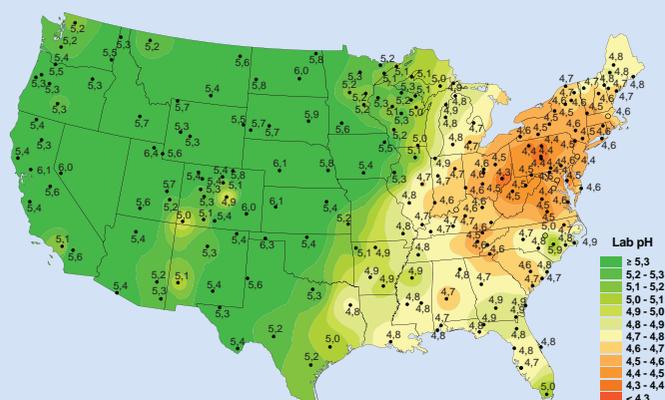
$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}}, \quad \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

entonces las sustituimos en la expresión para  $f(X)$  y la reordenamos para obtener:

$$f(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$$

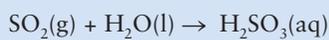
$$f(\text{HCO}_3^-) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]K_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}},$$

$$f(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$$

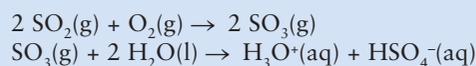


Las precipitaciones en Norteamérica se tornan cada vez más ácidas desde el oeste hacia el este, en especial en las zonas industrializadas del noreste. Esta lluvia ácida puede ser la consecuencia de la liberación de óxidos de nitrógeno y azufre en la atmósfera. Los colores y los números (véase la explicación) indican el pH medido en laboratorios de campo en 2007. Otros mapas pueden encontrarse en el National Atmospheric Deposition Program/National Trends Network del sitio web, <http://nadp.sws.uiuc.edu/isopleths/annualmaps.asp>.

El dióxido de azufre se produce como subproducto de la combustión de los combustibles fósiles. Puede combinarse directamente con el agua para formar ácido sulfuroso, un ácido débil:



Alternativamente, en presencia de materia particulada y de aerosoles, el dióxido de azufre puede reaccionar con el oxígeno atmosférico formando trióxido de azufre, que produce ácido sulfúrico, un ácido fuerte, en agua:



La lluvia ácida afecta las plantas porque modifica las condiciones del suelo. Por ejemplo, el ácido nítrico deposita nitratos, que fertilizan el terreno. Los nitratos permiten que las malezas de rápido crecimiento como el agropiro invasor reemplacen a las valiosas especies de la pradera. Si estas especies se extinguieran, su material genético dejaría de estar disponible para la investigación agrícola.

La investigación respecto de la contaminación del aire es compleja. Los bosques y las praderas abarcan grandes superficies y la interrelación entre los contaminantes regionales del aire es tan sutil que puede llevar años clasificar todas las variantes de estrés ambiental. Sin embargo, la implementación de controles adecuados está empezando a reducir la acidez de la lluvia en América del Norte y Europa. Este tipo de controles permitirán mantener la calidad de vida sin perder el precioso patrimonio de plantas nativas. También se puede colaborar usando menos los automóviles y más las bicicletas o viajando en transporte público cuando es posible.

**Ejercicios relacionados:** 11.137.

**Para más información:** J. P. Grime, “Biodiversity and ecosystem function: The debate deepens”, *Science*, vol. 277, 1997, pp. 1260–1261. T. Larssen et al., “Acid rain in China”, *Environmental Science and Technology*, vol. 40, 2006, pp. 418–425. J. Krajcik, “Acid rain: Long-term data show lingering effects from acid rain”, *Science*, vol. 13, April 13, 2001, pp. 195–196. US Environmental Protection Agency, “Acid rain”, <http://www.epa.gov/acidrain/>. US Geological Service, “Acid rain, atmospheric deposition, and precipitation chemistry”, <http://bqs.usgs.gov/acidrain/>. Environment Canada, “Acid rain”, <http://www.ec.gc.ca/acidrain/>.

Encontramos expresiones para las fracciones,  $f$ , de especies en una solución de ácido carbónico. Pueden generalizarse para cualquier ácido diprótico  $\text{H}_2\text{A}$ :

$$f(\text{H}_2\text{A}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{H}, \quad f(\text{HA}^-) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]K_{a1}}{H}, \quad f(\text{A}^{2-}) = \frac{K_{a1}K_{a2}}{H} \quad (15a)^*$$

donde

$$H = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2} \quad (15b)^*$$

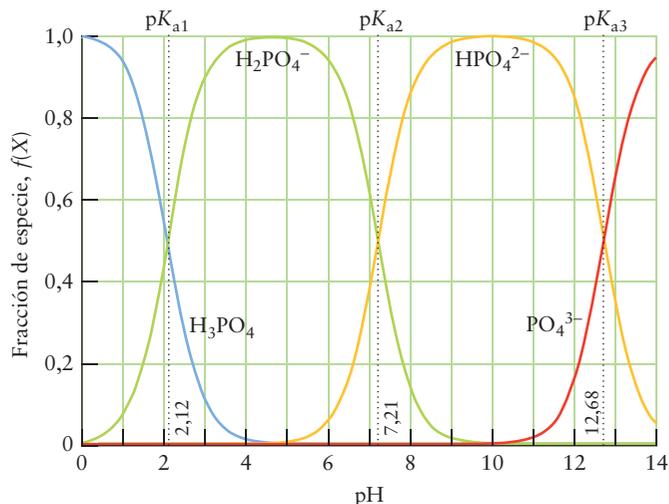
¿Qué indica esta ecuación? A pH alto, la concentración de iones hidronio es muy baja; por consiguiente, los numeradores en  $f(\text{H}_2\text{A})$  y  $f(\text{HA}^-)$  son muy pequeños y, de esta manera, estas especies no son abundantes, como era de esperar. A pH bajo, la concentración de iones hidronio es alta; por consiguiente, el numerador en  $f(\text{H}_2\text{A})$  es grande y esta especie domina.

Las formas de las curvas previstas por la Ecuación 15 se muestran para el  $\text{H}_2\text{CO}_3$  en la Figura 11.21. Observamos que  $f(\text{HCO}_3^-) \approx 1$  a pH intermedio. El valor máximo de  $f(\text{HCO}_3^-)$  es a

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

Nótese que la forma completamente protonada ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) es dominante cuando  $\text{pH} < \text{p}K_{a1}$  y la forma completamente desprotonada ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) se torna dominante cuando  $\text{pH} > \text{p}K_{a2}$ . Pueden realizarse cálculos similares para las sales de los ácidos tripróticos (Fig. 11.22).

**FIGURA 11.22** Composición fraccional de las especies del ácido fosfórico como función del pH. Como en la figura 11.21, cuanto más completamente protonada está la especie, menor es el pH en el que ella es dominante.



*Para reflexionar:* Las expresiones de la Ecuación 15 tienen una simetría. ¿Puede usted identificarla y utilizarla para escribir la expresión correspondiente para un ácido triprótico?

*La fracción de las especies desprotonadas aumenta a medida que se incrementa el pH, como se resume en las Figuras 11.21 y 11.22.*

## AUTOPROTÓLISIS Y pH

Supóngase que se debe estimar el pH del HCl(aq)  $1,0 \times 10^{-8}$  M. Si se emplearan las técnicas del Ejemplo 11.3 para calcular el pH a partir de la concentración del ácido, se obtendría un pH de 8,00. Sin embargo, ese valor es absurdo, ya que se ubica en el lado básico de la neutralidad, ¡a pesar de que el HCl es un ácido! El error proviene porque existen dos fuentes de iones hidronio, mientras que hemos considerado sólo una. A concentraciones de ácido muy bajas, el aporte de iones hidronio a partir de la autoprotólisis del agua es cercano al provisto por la concentración muy pequeña de HCl, y ambos aportes deben tenerse en cuenta. Las dos secciones siguientes explican cómo tener en cuenta la autoprotólisis, en primer lugar para ácidos y bases fuertes y después para ácidos y bases débiles.

### 11.18 Soluciones muy diluidas de ácidos y bases fuertes

Se debe incluir la contribución de la autoprotólisis al pH sólo cuando la concentración del ácido o de la base fuerte es inferior a aproximadamente  $10^{-6}$  mol·L<sup>-1</sup>. Para calcular el pH en estos casos, se deben considerar todas las especies en solución. Como ejemplo, considérese una solución de HCl, un ácido fuerte. Además del agua, las especies presentes son H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> y Cl<sup>-</sup>. Existen tres concentraciones desconocidas. Para hallarlas, se requieren tres ecuaciones.

La primera ecuación tiene en cuenta el **balance de carga**, el requerimiento de que la solución sea eléctricamente neutra en su conjunto. Es decir, la concentración de cationes debe igualar la concentración de aniones. Puesto que existe un solo tipo de catión, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, la concentración de iones H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> debe igualar la suma de las concentraciones de los dos tipos de aniones, Cl<sup>-</sup> y OH<sup>-</sup>. De esta manera, la relación de balance de carga  $[H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-]$  indica que

$$[OH^-] = [H_3O^+] - [Cl^-]$$

La segunda ecuación tiene en cuenta el **balance de masa**, el requerimiento de que debe considerarse todo el soluto agregado, incluso si ahora se encuentra presente en forma de iones. Como el HCl es un ácido fuerte, la concentración de iones Cl<sup>-</sup> es igual a la concentración del HCl agregado inicialmente (todas las moléculas de HCl están desprotonadas). Si se simboliza el valor numérico de dicha concentración inicial como  $[HCl]_{\text{inicial}}$ , la relación de balance de masa es  $[Cl^-] = [HCl]_{\text{inicial}}$ . Se puede combinar con la ecuación precedente para escribir

$$[OH^-] = [H_3O^+] - [HCl]_{\text{inicial}}$$

Si un ión está doblemente cargado multiplicamos su concentración por 2 en la ecuación de balance de carga y por 3 para los iones con carga triple.

La tercera ecuación es la expresión para la constante de autoprotólisis,  $K_w$  (Ecuación 1). Se puede sustituir la expresión precedente para  $[\text{OH}^-]$  dentro de la expresión para  $K_w$ :

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HCl}]_{\text{inicial}})$$

y reordenarla como una ecuación cuadrática:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - [\text{HCl}]_{\text{inicial}} [\text{H}_3\text{O}^+] - K_w = 0 \quad (16)$$

Como se muestra en el Ejemplo 11.14, podemos emplear la fórmula cuadrática para resolver esta ecuación para la concentración de iones hidronio.

Considérese ahora una solución muy diluida de una base fuerte, como el NaOH. Además del agua, las especies presentes en la solución son  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Como se hizo para el HCl, se pueden formular tres ecuaciones que relacionen las concentraciones de estos iones mediante el empleo del balance de carga, del balance de masa y de la constante de autoprotólisis. Puesto que los cationes presentes son iones hidronio y iones de sodio, la relación de balance de carga es

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+]$$

La concentración de los iones de sodio es la misma que la concentración inicial de NaOH,  $[\text{NaOH}]_{\text{inicial}}$ , y de esta manera la relación de balance de masa es  $[\text{Na}^+] = [\text{NaOH}]_{\text{inicial}}$ . Se deduce que

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NaOH}]_{\text{inicial}}$$

La constante de autoprotólisis se vuelve ahora

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+]([\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NaOH}]_{\text{inicial}}) \quad (17)$$

La concentración de iones hidronio puede obtenerse mediante la resolución de esta ecuación con la fórmula cuadrática.

### EJEMPLO 11.14 Cálculo del pH de una solución acuosa muy diluida de un ácido fuerte

¿Cuál es el pH del HCl(aq)  $8,0 \times 10^{-8}$  M?

**Consideraciones** Aunque el ácido está muy diluido, es un ácido, y sería de esperar un pH levemente menor de 7.

**ESTRATEGIA** Sea  $[\text{HCl}]_{\text{inicial}} = 8,0 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  y  $[\text{H}_3\text{O}^+] = x$ ; sustituya estos valores en la Ecuación 16.

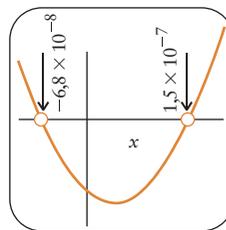
#### SOLUCIÓN

A partir de  $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - [\text{HCl}]_{\text{inicial}} [\text{H}_3\text{O}^+] - K_w = 0$ ,

$$x^2 - (8,0 \times 10^{-8})x - (1,0 \times 10^{-14}) = 0$$

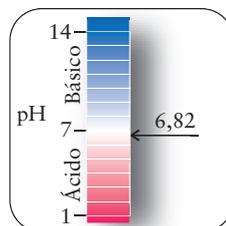
A partir de la fórmula cuadrática,

$$\begin{aligned} x &= \frac{(8,0 \times 10^{-8}) \pm \sqrt{(-8,0 \times 10^{-8})^2 - 4(1)(-1,0 \times 10^{-14})}}{2(1)} \\ &= 1,5 \times 10^{-7} \text{ or } -6,8 \times 10^{-8} \end{aligned}$$



Se descarta la raíz cuadrada negativa y se utiliza  $\text{pH} = -\log x$ .

$$\text{pH} = -\log(1,5 \times 10^{-7}) = 6,82$$



**Conclusión** Como se esperaba, el pH es levemente menor de 7.

**Autoevaluación 11.18A** ¿Cuál es el pH del  $\text{HNO}_3(\text{aq})$   $1,0 \times 10^{-7}$  M?

[Respuesta: 6,79]

**Autoevaluación 11.18B** ¿Cuál es el pH del  $\text{NaOH}(\text{aq})$   $2,0 \times 10^{-7}$  M?

*En soluciones muy diluidas de ácidos y bases fuertes el pH se ve significativamente afectado por la autoprotólisis del agua. El pH se determina mediante la resolución de tres ecuaciones simultáneas: la ecuación de balance de carga, la ecuación de balance de masa y la expresión para  $K_w$ .*

### 11.19 Soluciones muy diluidas de ácidos débiles

La autoprotólisis también contribuye al pH de soluciones muy diluidas de ácidos débiles. De hecho, algunos ácidos, como el ácido hipoyodoso, HIO, son tan débiles y sufren una desprotonación tan pequeña que para hallar el pH de estas soluciones se debe tener en cuenta la autoprotólisis del agua.

#### ¿CÓMO SE HACE?

El cálculo del pH para soluciones muy diluidas de un ácido débil HA es similar al cálculo para ácidos fuertes expuesto en la Sección 11.18. Se basa en el hecho de que, además del agua, existen cuatro especies en solución, a saber: HA,  $\text{A}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$ . Dado que existen cuatro incógnitas, se necesitan cuatro ecuaciones para hallar sus concentraciones. Dos relaciones que pueden utilizarse son la constante de autoprotólisis del agua y la constante de acidez del ácido HA:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

El balance de carga proporciona la tercera ecuación:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$$

El balance de masa aporta la cuarta ecuación: la concentración total de grupos A (por ejemplo, de átomos de F si el ácido agregado es HF) debe ser igual a la concentración inicial del ácido:

$$[\text{HA}]_{\text{inicial}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

Para hallar una expresión para la concentración de iones hidronio en términos de la concentración inicial del ácido, se emplea la relación de balance de carga para expresar la concentración de  $\text{A}^-$  en términos de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ :

$$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$$

Entonces se expresa  $[\text{OH}^-]$  en términos de la concentración del ión hidronio mediante el empleo de la expresión de autoprotólisis:

$$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Cuando se sustituye esta expresión dentro de la ecuación de balance de masa, se obtiene

$$\begin{aligned} [\text{HA}] &= [\text{HA}]_{\text{inicial}} - [\text{A}^-] = [\text{HA}]_{\text{inicial}} - \left( [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right) \\ &= [\text{HA}]_{\text{inicial}} - [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \end{aligned}$$

Ahora se sustituyen las expresiones para  $[\text{HA}]$  y  $[\text{A}^-]$  dentro de  $K_a$  para obtener:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \left( [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)}{[\text{HA}]_{\text{inicial}} - [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}$$

La expresión que derivamos es por cierto intimidante, pero muchas condiciones experimentales permiten simplificarla. Por ejemplo, en muchas soluciones de ácidos débiles, la concentración de iones hidronio es tan alta que  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-6}$  (es decir,  $\text{pH} < 6$ ). En estas condiciones,  $K_w/[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-8}$  y se puede ignorar este término tanto en el numerador como en el denominador:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HA}]_{\text{inicial}} - [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (18a)$$

Sin embargo, cuando el ácido es tan diluido o tan débil que  $[\text{H}_3\text{O}^+] \leq 10^{-6}$  (es decir, cuando el pH se encuentra entre 6 y 7), se debe usar la expresión completa para  $K_a$ , que puede ordenarse en

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (K_w + K_a[\text{HA}]_{\text{inicial}})[\text{H}_3\text{O}^+] - K_aK_w = 0 \quad (18b)$$

Ésta es una ecuación cúbica en  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ . Para resolver esta ecuación, es mejor utilizar una calculadora gráfica o un programa matemático semejante al que se encuentra en la página web de este libro.

### EJEMPLO 11.15 Estimación del pH de una solución acuosa diluida de un ácido débil cuando debe considerarse la autoprotólisis del agua

Utilice la Ecuación 18b para estimar el pH de una solución acuosa de fenol  $1,0 \times 10^{-4}$  M.

**Consideraciones** El fenol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , es un ácido débil, de modo que se espera un  $\text{pH} < 7$ , pero el pH será sólo levemente menor de 7 porque la solución es muy diluida.

**ESTRATEGIA** Dado que la Ecuación 18b es complicada, primero hallamos el factor numérico del tercer término y el valor numérico del cuarto término. Para simplicidad, escribimos  $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$ .

#### SOLUCIÓN

A partir del Cuadro 11.1 hallar  $K_a$  para el fenol.

$$K_a = 1,3 \times 10^{-10}.$$

Evalúe  $K_w + K_a[\text{HA}]_{\text{inicial}}$

$$\begin{aligned} K_w + K_a[\text{HA}]_{\text{inicial}} &= 1,0 \times 10^{-14} + (1,3 \times 10^{-10}) \times (1,0 \times 10^{-4}) \\ &= 2,3 \times 10^{-14} \end{aligned}$$

Evalúe  $K_aK_w$

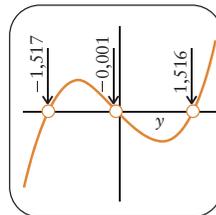
$$K_aK_w = (1,3 \times 10^{-10}) \times 1,0 \times 10^{-14} = 1,3 \times 10^{-24}$$

Sustituya los valores en la Ecuación 18b con  $[\text{H}_3\text{O}^+] = x$ ,

$$x^3 + (1,3 \times 10^{-10})x^2 - (2,3 \times 10^{-14})x - (1,3 \times 10^{-24}) = 0$$

Para simplificar los coeficientes, se escribe  $x = y \cdot 10^{-7}$  y se divide la ecuación resultante por  $10^{-21}$ .

$$y^3 + 0,0013y^2 - 2,3y - 0,0013 = 0$$

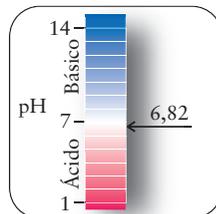


Halle la raíz positiva.

La única raíz positiva es  $y = 1,516$ ; por lo tanto,  $x = 1,5 \times 10^{-7}$

A partir de  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$  y  $[\text{H}_3\text{O}^+] = x$ ,

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log(1,5 \times 10^{-7}) \\ &= 6,82 \end{aligned}$$



Recuerde que  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  es en realidad  $[\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ$

**Conclusión** Como se esperaba, el pH es levemente menor de 7.

**Autoevaluación 11.19A** Utilice la Ecuación 18b y la información provista en el Cuadro 11.1 para estimar el pH del HCN(aq)  $2,0 \times 10^{-4}$  M.

[Respuesta: 6,48]

**Autoevaluación 11.19B** Utilice la Ecuación 18b y la información provista en el Cuadro 11.1 para estimar el pH del HIO(aq)  $1,0 \times 10^{-2}$  M.

*En soluciones acuosas de ácidos muy débiles debe tenerse en cuenta la autoprotólisis del agua si la concentración del ión hidronio es menor que  $10^{-6}$  mol·L<sup>-1</sup>. Las expresiones para  $K_w$  y  $K_a$  se combinan con las ecuaciones para el balance de carga y el balance de masa para hallar el pH.*

### HABILIDADES QUE DEBERÍA DOMINAR

- 1 Escribir las fórmulas para ácidos y bases conjugados (Ejemplo 11.1).
- 2 Identificar los ácidos y las bases de Brønsted y de Lewis en una reacción química (Autoevaluación 11.2).
- 3 Calcular las concentraciones de iones en una solución de un ácido o de una base fuerte (Ejemplo 11.2).
- 4 Calcular el pH y el pOH de una solución de un ácido o de una base fuerte (Ejemplo 11.3 y Sección 11.6).
- 5 Calcular la concentración de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> en una solución a partir de su pH (Ejemplo 11.4).
- 6 Demostrar cómo se relacionan la  $K_a$  y el  $pK_a$  de un ácido con la  $K_b$  y el  $pK_b$  de su base conjugada (Sección 11.8).
- 7 Utilizar valores de  $K_a$  para predecir las fuerzas relativas de dos ácidos o de dos bases (Ejemplo 11.5).
- 8 Predecir las fuerzas relativas de los ácidos a partir de las estructuras moleculares (Ejemplo 11.6).
- 9 Calcular el pH y la desprotonación porcentual de un ácido débil (Herramienta 11.1 y Ejemplo 11.7).
- 10 Calcular el valor de  $K_a$  para un ácido débil (Ejemplo 11.8).
- 11 Calcular el pH y la protonación porcentual de una base débil (Herramienta 11.2 y Ejemplo 11.9).
- 12 Calcular el pH de una solución de electrolitos (Ejemplos 11.10 y 11.11).
- 13 Calcular el pH de una solución de un ácido poliprótico (Sección 11.14 y Ejemplo 11.13).
- 14 Estimar el pH de una solución de una sal anfiprótica (Ejemplo 11.12).
- 15 Calcular las concentraciones de todas las especies en una solución de un ácido poliprótico (Herramienta 11.3 y Ejemplo 11.13).
- 16 Hallar el pH de una solución acuosa de un ácido o de una base fuerte tan diluidos que la autoprotólisis del agua afecta significativamente el pH (Ejemplo 11.14).
- 17 Hallar el pH de una solución acuosa de un ácido débil para la cual la autoprotólisis del agua afecta significativamente el pH (Ejemplo 11.15).

### EJERCICIOS

#### Reacciones de transferencia de protón

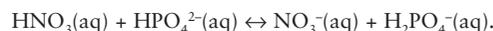
11.1 Escriba las fórmulas de los ácidos conjugados de (a) CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, metilamina; (b) NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, hidracina; (c) HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; y de las bases conjugadas de (d) HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; (e) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH, fenol; (f) CH<sub>3</sub>COOH.

11.2 Escriba las fórmulas de los ácidos conjugados de (a) C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, el ión oxalato; (b) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, anilina; (c) NH<sub>2</sub>OH, hidroxilamina; y de las bases conjugadas de (d) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, peróxido de hidrógeno; (e) HNO<sub>2</sub>; (f) HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

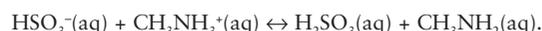
11.3 Escriba los equilibrios de transferencia de protón de los siguientes ácidos en solución acuosa e identifique los pares ácido-base conjugados en cada uno: (a) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (b) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, ión anilinio; (c) H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>; (d) HCOOH, ácido fórmico; (e) NH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, ión hidracinio.

11.4 Escriba los equilibrios de transferencia de protón de las siguientes bases en solución acuosa e identifique los pares ácido-base conjugados en cada uno: (a) CN<sup>-</sup>; (b) NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, hidracina; (c) CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; (d) HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; (e) CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, urea.

11.5 Identifique (a) el ácido y la base de Brønsted en la siguiente reacción y (b) la base y el ácido conjugados formados:



11.6 Identifique (a) el ácido y la base de Brønsted en la siguiente reacción y (b) la base y el ácido conjugados formados:



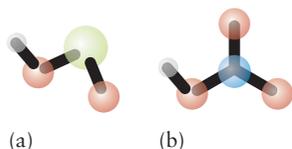
11.7 Debajo se muestran los modelos moleculares de dos oxácidos. Escriba los nombres de cada ácido y dibuje el modelo de su base conjugada (rojo = O, gris claro = H, verde = Cl y azul = N).



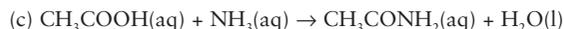
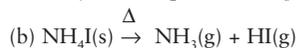
(a)

(b)

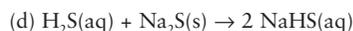
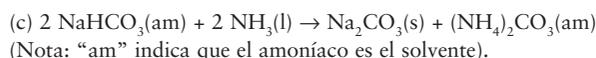
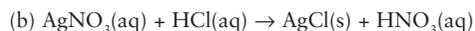
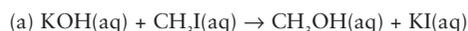
11.8 Abajo se muestran los modelos moleculares de dos oxácidos. Escriba los nombres de cada ácido y dibuje el modelo de su base conjugada (rojo = O, gris claro = H, verde = Cl y azul = N).



11.9 ¿Cuál de las siguientes reacciones pueden clasificarse como reacciones entre ácidos y bases de Brønsted? En las que puedan clasificarse de ese modo, identifique el ácido y la base (*Consejo*: Puede ser de ayuda escribir las ecuaciones iónicas).



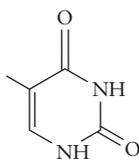
11.10 ¿Cuál de las siguientes reacciones pueden clasificarse como reacciones entre ácidos y bases de Brønsted? En las que puedan clasificarse de ese modo, identifique el ácido y la base (*Consejo*: Puede ser de ayuda escribir las ecuaciones iónicas).



11.11 Escriba los dos equilibrios de transferencia de protón que demuestran el carácter anfiprótico de (a)  $\text{HCO}_3^-$ ; (b)  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Identifique los pares ácido-base conjugados en cada equilibrio.

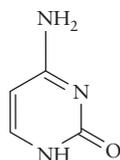
11.12 Escriba los dos equilibrios de transferencia de protón que muestran el carácter anfiprótico de (a)  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ ; (b)  $\text{NH}_3$ . Identifique los pares ácido-base conjugados en cada equilibrio.

11.13 Las dos cadenas del ácido nucleico DNA están unidas por cuatro bases orgánicas. La estructura de una de estas bases, timina, se muestra abajo. (a) ¿Cuántos protones puede aceptar esta base? (b) Dibuje la estructura de cada ácido conjugado que puede formarse. (c) Marque con un asterisco cualquier estructura que pueda mostrar comportamiento anfiprótico en solución acuosa.



Timina

11.14 Las dos cadenas del ácido nucleico DNA están unidas por cuatro bases orgánicas. La estructura de una de estas bases, citosina, se muestra abajo. (a) ¿Cuántos protones puede aceptar esta base? (b) Dibuje la estructura de cada ácido conjugado que puede formarse. (c) Marque con un asterisco cualquier estructura que pueda mostrar comportamiento anfiprótico en solución acuosa.



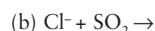
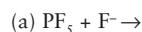
Citosina

## Ácidos y bases de Lewis

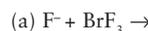
11.15 Dibuje la estructura de Lewis para cada una de las siguientes especies e identifíquelas como ácido de Lewis o base de Lewis: (a)  $\text{NH}_3$ ; (b)  $\text{BF}_3$ ; (c)  $\text{Ag}^+$ ; (d)  $\text{F}^-$ ; (e)  $\text{H}^-$ .

11.16 Dibuje la estructura de Lewis para cada una de las siguientes especies e identifíquelas como ácido de Lewis o base de Lewis: (a)  $\text{H}^+$ ; (b)  $\text{Al}^{3+}$ ; (c)  $\text{CN}^-$ ; (d)  $\text{NO}_2^-$ ; (e)  $\text{CH}_3\text{O}^-$  (el átomo de C es el átomo central).

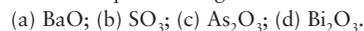
11.17 Escriba la estructura de Lewis de cada reactante, identifique el ácido y la base de Lewis y después escriba la estructura de Lewis del producto (un complejo) para las siguientes reacciones ácido-base de Lewis:



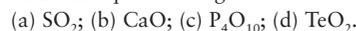
11.18 Escriba la estructura de Lewis de cada reactante, identifique el ácido y la base de Lewis y después escriba la estructura de Lewis del producto (un complejo) para las siguientes reacciones ácido-base de Lewis:



11.19 Indique si los siguientes óxidos son ácidos, básicos o anfóteros:



11.20 Indique si los siguientes óxidos son ácidos, básicos o anfóteros:



## Ácidos y bases fuertes

11.21 La concentración de  $\text{HCl}$  en el ácido clorhídrico se reduce al 12% de su volumen inicial por dilución. ¿Cuál es la diferencia en los valores de pH de las dos soluciones?

11.22 La concentración de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en una solución acuosa se reduce al 5,2% de su volumen inicial por dilución. ¿Cuál es la diferencia en los valores de pH de las dos soluciones?

11.23 Calcule la molaridad de  $\text{OH}^-$  en las soluciones con las siguientes concentraciones de  $\text{H}_3\text{O}^+$ : (a)  $0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (b)  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (c)  $3,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

11.24 Estime la molaridad de  $\text{H}_3\text{O}^+$  en las soluciones con las siguientes concentraciones de  $\text{OH}^-$ : (a)  $0,024 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (b)  $4,5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (c)  $1,60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

11.25 El valor de  $K_w$  para el agua a la temperatura corporal ( $37^\circ\text{C}$ ) es de  $2,1 \times 10^{-14}$ . (a) ¿Cuál es la molaridad de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y el pH del agua neutra a  $37^\circ\text{C}$ ? (b) ¿Cuál es la molaridad de  $\text{OH}^-$  en el agua neutra a  $37^\circ\text{C}$ ?

11.26 La concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  en el punto de congelación del agua es de  $3,9 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . (a) Calcule  $K_w$  y  $\text{p}K_w$  a  $0,0^\circ\text{C}$ . (b) ¿Cuál es el pH del agua neutra a  $0,0^\circ\text{C}$ ?

11.27 Calcule la molaridad inicial del  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  y las molaridades de  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$  en una solución acuosa que contiene 0,43 g de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  en 0,100 L de solución.

11.28 Calcule la molaridad inicial de  $\text{KNH}_2$  y las molaridades de  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$  en una solución acuosa que contiene 0,60 g de  $\text{KNH}_2$  en 0,250 L de solución.

11.29 Un técnico de laboratorio poco cuidadoso quiere preparar 200,0 mL de una solución acuosa de  $\text{HCl}(\text{aq})$  0,025 M, pero utiliza por error un matraz aforado de 250,0 mL (a) ¿Cuál sería el pH de la solución deseada? (b) ¿Cuál será el pH de la solución real como se preparó?

**11.30** Un técnico de laboratorio poco cuidadoso quiere preparar 300,0 mL de una solución acuosa de KOH(aq) 0,0175 M, y con una pipeta coloca 25,0 mL en un vaso de precipitación. Éste se deja reposar en un lugar templado durante dos días antes de su uso, tiempo durante el cual parte del agua se evapora y el volumen se reduce a 18,0 mL. (a) ¿Cuál sería el pH de la solución si se hubiera preparado al inicio? (b) ¿Cuál será el pH de la solución real como se preparó después de la evaporación?

**11.31** El pH de varias soluciones se midió en los laboratorios de investigación de una empresa alimentaria; convierta cada uno de los siguientes valores de pH en la molaridad de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ : (a) 3,3 (el pH del jugo de naranja ácido); (b) 6,7 (el pH de una muestra de saliva); (c) 4,4 (el pH de la cerveza); (d) 5,3 (el pH de una muestra de café).

**11.32** El pH de varias soluciones se midió en un laboratorio hospitalario; convierta cada uno de los siguientes valores de pH en la molaridad de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ : (a) 4,8 (el pH de una muestra de orina); (b) 0,7 (el pH de una muestra de líquido extraído del estómago); (c) 7,4 (el pH de la sangre); (d) 8,1 (el pH de las secreciones pancreáticas exocrinas).

**11.33** Calcule el pH y el pOH de cada una de las siguientes soluciones acuosas de ácido o base fuerte: (a)  $\text{HNO}_3$ (aq) 0,0146 M; (b)  $\text{HCl}$ (aq) 0,11 M; (c)  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (aq) 0,0092 M; (d) 2,00 mL de  $\text{KOH}$ (aq) 0,175 M después de la dilución a un volumen final de 0,500 L; (e) 13,6 mg de  $\text{NaOH}$  disueltos en 0,350 L de solución; (f) 75,0 mL de  $\text{HBr}$ (aq)  $3,5 \times 10^{-4}$  M tras una dilución a un volumen final de 0,500 L.

**11.34** Calcule el pH y el pOH de cada una de las siguientes soluciones acuosas de ácido o base fuerte: (a)  $\text{HI}$ (aq) 0,0356 M; (b)  $\text{HCl}$ (aq) 0,0725 M; (c)  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (aq)  $3,46 \times 10^{-3}$  M; (d) 10,9 mg de  $\text{KOH}$  disueltos en 10,0 mL de solución; (e) 10,0 mL de  $\text{NaOH}$ (aq) 5,00 M luego de una dilución a 2,50 L; (f) 5,0 mL de  $\text{HClO}_4$ (aq)  $3,5 \times 10^{-4}$  M luego de una dilución a 25,0 mL.

**11.35** Un estudiante agregó  $\text{Na}_2\text{O}$  sólido a un matraz aforado de 200,0 mL que fue llenado con agua y dio 200,0 mL de solución de  $\text{NaOH}$ . Después, 5,00 mL de la solución se transfirieron a otro matraz aforado y se diluyó a 500,0 mL. El pH de la solución diluida es de 13,25. ¿Cuál es la concentración del ión hidróxido en (a) la solución diluida; (b) la solución original? (c) ¿Qué masa de  $\text{Na}_2\text{O}$  se agregó al primer matraz?

**11.36** Un estudiante agregó  $\text{K}_2\text{O}$  sólido a un matraz aforado de 500,0 mL que fue llenado con agua y dio 500,0 mL de solución de  $\text{KOH}$ . Después, 10,00 mL de la solución se transfirieron a otro matraz aforado y se diluyó a 300,0 mL. El pH de la solución diluida es de 14,12. ¿Cuál es la concentración del ión hidróxido en (a) la solución diluida; (b) la solución original? (c) ¿Qué masa de  $\text{K}_2\text{O}$  se agregó al primer matraz?

### Ácidos y bases débiles

**11.37** Indique el valor de  $K_a$  de cada uno de los siguientes ácidos: (a) ácido fosfórico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{p}K_{a1} = 2,12$ ; (b) ácido fosforoso,  $\text{H}_2\text{PO}_3$ ,  $\text{p}K_{a1} = 2,00$ ; (c) ácido selenioso,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{p}K_{a1} = 2,46$ ; (d) ión hidrogenoseleniato,  $\text{HSeO}_4^-$ ,  $\text{p}K_{a2} = 1,92$ . (e) Enumere los ácidos en orden de fuerza creciente.

**11.38** Indique los valores de  $\text{p}K_b$  de las siguientes bases: (a) amoníaco,  $\text{NH}_3$ ,  $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$ ; (b) amoníaco deuterado,  $\text{ND}_3$ ,  $K_b = 1,1 \times 10^{-5}$ ; (c) hidracina,  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ,  $K_b = 1,7 \times 10^{-6}$ ; (d) hidroxilamina,  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $K_b = 1,1 \times 10^{-8}$ . (e) Enumere las bases en orden de fuerza creciente.

**11.39** Para cada uno de los siguientes ácidos débiles, escriba la ecuación del equilibrio de transferencia de protón y la expresión para la constante de equilibrio  $K_a$ . Identifique la base conjugada, escriba la

ecuación de transferencia de protón apropiada y formule la expresión para la constante de basicidad  $K_b$ . (a)  $\text{HClO}_2$ ; (b)  $\text{HCN}$ ; (c)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ .

**11.40** Para cada una de las siguientes bases débiles, escriba la ecuación del equilibrio de transferencia de protón y la expresión para la constante de equilibrio  $K_b$ . Identifique el ácido conjugado, escriba la ecuación de transferencia de protón apropiada y formule la expresión para la constante de acidez  $K_a$ . (a)  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , dimetilamina; (b)  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2$ , nicotina; (c)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , anilina.

**11.41** Empleando los datos disponibles en los Cuadros 11.1 y 11.2, ubique los siguientes ácidos en orden de fuerza creciente:  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $^+\text{NH}_3\text{OH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ .

**11.42** Empleando los datos disponibles en los Cuadros 11.1 y 11.2, ubique los siguientes ácidos en orden de fuerza creciente:  $\text{HCOOH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ ,  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ ,  $\text{HF}$ .

**11.43** Empleando los datos disponibles en los Cuadros 11.1 y 11.2, ubique las siguientes bases en orden de fuerza creciente:  $\text{F}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (piridina).

**11.44** Empleando los datos disponibles en los Cuadros 11.1 y 11.2, ubique las siguientes bases en orden de fuerza creciente:  $\text{CN}^-$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  (hidracina),  $\text{BrO}^-$ .

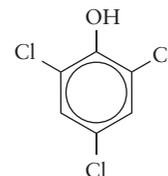
**11.45** Identifique cada una de las siguientes especies como un ácido fuerte o débil. Recorra a los Cuadros 11.1, 11.2 y 11.3. (a)  $\text{HClO}_3$ ; (b)  $\text{H}_2\text{S}$ ; (c)  $\text{HSO}_4^-$ ; (d)  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ; (e)  $\text{HCO}_3^-$ ; (f)  $\text{HNO}_3$ ; (g)  $\text{CH}_4$ .

**11.46** Identifique cada una de las siguientes especies como una base fuerte o débil. Recorra a los Cuadros 11.1, 11.2 y 11.3. (a)  $\text{O}^{2-}$ ; (b)  $\text{Br}^-$ ; (c)  $\text{HSO}_4^-$ ; (d)  $\text{HCO}_3^-$ ; (e)  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ; (f)  $\text{H}_2$ ; (g)  $\text{CH}_3^-$ .

**11.47** Los valores de la  $K_a$  para el fenol y para el 2,4,6-triclorofenol (observe las siguientes estructuras) son  $1,3 \times 10^{-10}$  y  $1,0 \times 10^{-6}$ , respectivamente. ¿Cuál es el ácido más fuerte? Justifique la diferencia en la fuerza ácida.



Fenol



2,4,6-triclorofenol

**11.48** El valor de  $\text{p}K_b$  de la anilina es 9,37 y el de la 4-cloroanilina es 9,85 (observe las siguientes estructuras). ¿Cuál es la base más fuerte? Justifique la diferencia en la fuerza básica.



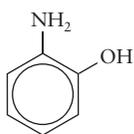
Anilina



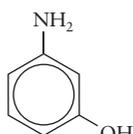
4-cloroanilina

**11.49** Ordene las siguientes bases en orden de fuerza creciente sobre la base de los valores de  $\text{p}K_a$  de sus ácidos conjugados, indicados entre paréntesis: (a) amoníaco (9,26); (b) metilamina (10,56); (c) etilamina (10,81); (d) anilina (4,63) (véase el Ejercicio 11.48). ¿Existe algún patrón simple de fuerzas?

**11.50** Ordene las siguientes bases en orden de fuerza creciente sobre la base de los valores de  $\text{p}K_a$  de sus ácidos conjugados, indicados entre paréntesis: (a) anilina (4,63) (véase el Ejercicio 11.48); (b) 2-hidroxianilina (4,72); (c) 3-hidroxianilina (4,17); (d) 4-hidroxianilina (5,47). ¿Existe algún patrón simple de fuerzas?



2-hidroxianilina



3-hidroxianilina



4-hidroxianilina

11.51 El  $pK_a$  del  $HIO(aq)$ , ácido hipoyodoso, es 10,64 y el del  $HIO_3(aq)$ , ácido yódico, es 0,77. Explique la diferencia en la fuerza ácida.

11.52 El  $pK_a$  del  $HClO(aq)$ , ácido hipocloroso, es 7,53 y el del  $HBrO(aq)$ , ácido hipobromoso, es 8,69. Explique la diferencia en la fuerza ácida.

11.53 Determine cuál de los ácidos de cada uno de los siguientes pares es más fuerte y explique por qué: (a)  $HF$  o  $HCl$ ; (b)  $HClO$  o  $HClO_2$ ; (c)  $HBrO_2$  o  $HClO_2$ ; (d)  $HClO_4$  o  $H_3PO_4$ ; (e)  $HNO_3$  o  $HNO_2$ ; (f)  $H_2CO_3$  o  $H_2GeO_3$ .

11.54 Determine cuál de los ácidos de cada uno de los siguientes pares es más fuerte y explique por qué: (a)  $H_3AsO_4$  o  $H_3PO_4$ ; (b)  $HBrO_3$  o  $HBrO$ ; (c)  $H_3PO_4$  o  $H_3PO_3$ ; (d)  $H_2Te$  o  $H_2Se$ ; (e)  $H_2S$  o  $HCl$ ; (f)  $HClO$  o  $HIO$ .

11.55 Sugiera una explicación para las diferentes fuerzas de (a) ácido acético y ácido tricloroacético; (b) ácido acético y ácido fórmico.

11.56 Sugiera una explicación para las diferentes fuerzas de (a) amoníaco y metilamina; (b) hidracina e hidroxilamina.

### El pH de las soluciones de ácidos y bases débiles

*Recurra a los Cuadros 11.1 y 11.2 para obtener los valores apropiados de  $K_a$  y  $K_b$  para los siguientes ejercicios.*

11.57 Calcule el pH, el pOH y la desprotonación porcentual de cada una de las siguientes soluciones acuosas: (a)  $CH_3COOH(aq)$  0,20 M; (b)  $CCl_3COOH(aq)$  0,20 M; (c)  $HCOOH(aq)$  0,20 M. (d) Explique cualquier diferencia en el pH sobre la base de la estructura molecular.

11.58 El ácido láctico es producido por los músculos durante el ejercicio físico. Calcule el pH y el pOH de cada una de las siguientes soluciones acuosas de ácido láctico,  $CH_3CH(OH)COOH$ : (a) 0,15 M; (b)  $1,5 \times 10^{-3}$  M; (c)  $1,5 \times 10^{-5}$  M.

11.59 (a) Cuando se midió el pH del  $HClO_2(aq)$  0,10 M, el valor obtenido fue de 1,2. ¿Cuáles son los valores de  $K_a$  y de  $pK_a$  del ácido cloroso? (b) El pH de una solución acuosa de propilamina,  $C_3H_7NH_2$ , 0,10 M resultó ser 11,86. ¿Cuáles son los valores de  $K_b$  y de  $pK_b$  de la propilamina?

11.60 (a) El pH del  $HNO_2(aq)$  0,015 M fue igual a 2,63. ¿Cuáles son los valores de  $K_a$  y de  $pK_a$  del ácido nitroso? (b) El pH de la butilamina,  $C_4H_9NH_2(aq)$  0,10 M, fue igual a 12,04. ¿Cuáles son los valores de  $K_b$  y de  $pK_b$  de la butilamina?

11.61 Calcule el pH, el pOH y la protonación porcentual del soluto en cada una de las siguientes soluciones acuosas: (a)  $NH_3(aq)$  0,057 M; (b)  $NH_2OH(aq)$  0,162 M; (c)  $(CH_3)_3N(aq)$  0,35 M; (d) codeína 0,0073 M, dado que el  $pK_a$  de su ácido conjugado es 8,21.

11.62 Calcule el pOH, el pH y la protonación porcentual del soluto en cada una de las siguientes soluciones acuosas: (a)  $C_5H_5N(aq)$ , piridina, 0,082 M; (b)  $C_{10}H_{14}N_2(aq)$ , nicotina, 0,0103 M; (c) quinina 0,060 M, dado que el  $pK_a$  de su ácido conjugado es 8,52; (d) estricnina 0,045 M, dado que la  $K_a$  de su ácido conjugado es  $5,49 \times 10^{-9}$ .

11.63 Halle la concentración inicial del ácido o de la base débil en cada una de las siguientes soluciones acuosas: (a) una solución de  $HClO$  con pH = 4,60; (b) una solución de hidracina,  $NH_2NH_2$ , con pH = 10,20.

11.64 Halle la concentración inicial del ácido o de la base débil en cada una de las siguientes soluciones acuosas: (a) una solución de  $HClO$  con pH = 5,1; (b) una solución de piridina,  $C_5H_5N$ , con pH = 9,1.

11.65 La desprotonación porcentual del ácido benzoico en una solución 0,110 M es del 2,4%. ¿Cuál es el pH de la solución y la  $K_a$  del ácido benzoico?

11.66 La desprotonación porcentual del veronal (ácido dietilbarbitúrico) en una solución acuosa 0,020 M es del 0,14%. ¿Cuál es el pH de la solución y cuál es la  $K_a$  del veronal?

11.67 La protonación porcentual de la octilamina (una base orgánica) en una solución acuosa 0,100 M es del 6,7%. ¿Cuál es el pH de la solución y cuál es la  $K_b$  de la octilamina?

11.68 Una solución acuosa es 35,0% por masa de metilamina ( $CH_3NH_2$ ) y tiene una densidad de  $0,85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . (a) Dibuje las estructuras de Lewis de una molécula de metilamina y de su ácido conjugado. (b) Si 50,0 mL de esta solución se diluyen a un volumen final de 1.000,0 mL, ¿cuál es el pH de la solución resultante?

11.69 Escriba la constante de equilibrio de la siguiente reacción y calcule el valor de  $K$  a 298 K para la reacción  $HNO_2(aq) + NH_3(aq) \leftrightarrow NH_4^+(aq) + NO_2^-(aq)$  utilizando los datos de los Cuadros 11.1 y 11.2.

11.70 Escriba la constante de equilibrio de la reacción  $HIO_3(aq) + NH_2NH_2(aq) \leftrightarrow NH_2NH_3^+(aq) + IO_3^-(aq)$  y calcule el valor de  $K$  a 298 K utilizando los datos de los Cuadros 11.1 y 11.2.

11.71 Determine si una solución acuosa de cada una de las siguientes sales tiene un pH igual, mayor o menor que 7. Si  $pH > 7$  o  $pH < 7$ , escriba una ecuación química para justificar su respuesta. (a)  $NH_4Br$ ; (b)  $Na_2CO_3$ ; (c)  $KF$ ; (d)  $KBr$ ; (e)  $AlCl_3$ ; (f)  $Cu(NO_3)_2$ .

11.72 Determine si una solución acuosa de cada una de las siguientes sales tiene un pH igual, mayor o menor que 7. Si  $pH > 7$  o  $pH < 7$ , escriba una ecuación química para justificar su respuesta. (a)  $K_2C_2O_4$ , oxalato de potasio; (b)  $Ca(NO_3)_2$ ; (c)  $CH_3NH_3Cl$ , clorhidrato de metilamina; (d)  $K_3PO_4$ ; (e)  $FeCl_3$ ; (f)  $C_5H_5NHCl$ , cloruro de piridinio.

11.73 Ordene las siguientes soluciones en orden de pH creciente: (a)  $HCl(aq)$   $1,0 \times 10^{-5}$  M; (b)  $CH_3NH_3Cl(aq)$  0,20 M; (c)  $CH_3COOH(aq)$  0,20 M; (d)  $C_6H_5NH_2(aq)$  0,20 M. Justifique su respuesta.

11.74 Ordene las siguientes soluciones en orden de pH creciente: (a)  $NaOH(aq)$   $1,0 \times 10^{-5}$  M; (b)  $NaNO_2(aq)$  0,20 M; (c)  $NH_3(aq)$  0,20 M; (d)  $NaCN(aq)$  0,20 M. Justifique su respuesta.

11.75 Calcule el pH de cada una de las siguientes soluciones: (a)  $NaCH_3CO_2(aq)$  0,63 M; (b)  $NH_4Cl(aq)$  0,19 M; (c)  $AlCl_3(aq)$  0,055 M; (d)  $KCN(aq)$  0,65 M.

11.76 Calcule el pH de cada una de las siguientes soluciones: (a)  $CH_3NH_3Cl(aq)$  0,25 M; (b)  $Na_2SO_3(aq)$  0,13 M; (c)  $FeCl_3(aq)$  0,071 M.

11.77 Una muestra de 15,5 g de  $CH_3NH_3Cl$  se disuelve en agua para preparar 450 mL de solución. ¿Cuál es el pH de la solución?

11.78 Una muestra de 7,8 g de  $C_6H_5NH_3Cl$  se disuelve en agua para preparar 350 mL de solución. Determine la desprotonación porcentual del catión.

11.79 Durante el análisis de un ácido HA desconocido se encontró que la solución 0,010 M de la sal sódica del ácido tenía un pH de 10,35. Utilice el Cuadro 11.1 para escribir la fórmula del ácido.

11.80 Durante el análisis de una base débil B desconocida se encontró que la solución 0,10 M de la sal nitrato de la base tenía un pH de 3,13. Utilice el Cuadro 11.2 para escribir la fórmula de la base.

11.81 (a) Una muestra de 150 mL de  $NaCH_3CO_2(aq)$  0,020 M se diluye a un volumen final de 0,500 L. ¿Cuál es la concentración de ácido

acético en el equilibrio? (b) ¿Cuál es el pH de una solución resultante de la disolución de 2,16 g de  $\text{NH}_4\text{Br}$  en 0,400 L de solución?

11.82 (a) Una muestra de 25,0 mL de  $\text{KCN}(\text{aq})$  0,250 M se diluye a un volumen final de 100,0 mL. ¿Cuál es la concentración de ácido cianhídrico en el equilibrio? (b) Una muestra de 1,59 g de  $\text{NaHCO}_3$  se disuelve en 200,0 mL de solución. ¿Cuál es el pH de la solución?

11.83 Una muestra de 3,38 g de la sal sódica de la alanina,  $\text{NaCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2$ , se disuelve en agua y luego la solución se diluye a un volumen final de 50,0 mL. Para la alanina,  $K_{a1} = 4,57 \times 10^{-3}$ ,  $K_{a2} = 1,30 \times 10^{-10}$ . ¿Cuál es el pH de la solución resultante?

11.84 La anfetamina,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ ,  $K_b = 7,8 \times 10^{-4}$ , se comercializa habitualmente como la sal bromhídrica,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_3^+\text{Br}^-$ , puesto que es mucho más estable en esta forma sólida. Determine el pH de una solución preparada por disolución de 6,48 g de la sal para formar 200,0 mL de solución.

### Ácidos y bases polipróticos

*Recurra al Cuadro 11.9 para obtener los valores de  $K_a$  necesarios para los siguientes ejercicios.*

11.85 Calcule el pH del  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$  0,15 M a 25 °C.

11.86 Calcule el pH del  $\text{H}_2\text{SeO}_4(\text{aq})$  0,010 M, dado que  $K_{a1}$  es muy grande y  $K_{a2} = 1,2 \times 10^{-2}$ .

11.87 Calcule el pH de cada una de las siguientes soluciones de ácidos dipróticos a 25 °C, ignorando las segundas desprotonaciones sólo cuando la aproximación se justifique: (a)  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  0,010 M; (b)  $(\text{COOH})_2(\text{aq})$  0,10 M; (c)  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  0,20 M.

11.88 Calcule el pH de cada una de las siguientes soluciones de ácidos dipróticos a 25 °C, ignorando las segundas desprotonaciones sólo cuando la aproximación se justifique: (a)  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  0,10 M; (b)  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{aq})$ , ácido tartárico, 0,15 M; (c)  $\text{H}_2\text{TeO}_4(\text{aq})$ , ácido telurico,  $1,1 \times 10^{-3}$  M, para el cual  $K_{a1} = 2,1 \times 10^{-8}$  y  $K_{a2} = 6,5 \times 10^{-12}$ .

11.89 Estime el pH de (a)  $\text{NaHSO}_3(\text{aq})$  0,15 M; (b)  $\text{NaHSO}_3(\text{aq})$  0,050 M.

11.90 Estime el pH de (a)  $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$  0,125 M; (b)  $\text{KHCO}_3(\text{aq})$  0,250 M.

11.91 El ácido cítrico, que se extrae de los cítricos y del ananá, sufre tres desprotonaciones sucesivas con valores de  $\text{p}K_a$  de 3,14, 5,95 y 6,39. Estime el pH de (a) una solución acuosa de la sal monosódica 0,15 M; (b) una solución acuosa de la sal disódica 0,075 M.

11.92 Como el ácido sulfúrico, un determinado ácido diprótico,  $\text{H}_2\text{A}$ , es un ácido fuerte en su primera desprotonación y un ácido débil en su segunda desprotonación. Una solución que es  $\text{H}_2\text{A}(\text{aq})$  0,020 M tiene un pH de 1,66. ¿Cuál es el valor de  $K_{a2}$  para este ácido?

11.93 Calcule las concentraciones de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  presentes en el  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  0,0456 M.

11.94 Calcule las concentraciones de  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  presentes en el  $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$  0,125 M.

11.95 Calcule las concentraciones de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  presentes en el  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  0,0456 M.

11.96 Calcule las concentraciones de  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  presentes en el  $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq})$  0,125 M.

11.97 Para cada uno de los siguientes ácidos polipróticos, indique qué especie ( $\text{H}_2\text{A}$ ,  $\text{HA}^-$  o  $\text{A}^{2-}$ ) espera usted que sea la forma presente en la mayor concentración en solución acuosa a pH = 6,50: (a) ácido fosforoso; (b) ácido oxálico; (c) ácido sulfhídrico.

11.98 Para cada uno de los siguientes ácidos polipróticos, indique qué especie ( $\text{H}_2\text{A}$ ,  $\text{HA}^-$  o  $\text{A}^{2-}$  del ácido diprótico o  $\text{H}_3\text{A}$ ,  $\text{H}_2\text{A}^-$ ,  $\text{HA}^{2-}$  o  $\text{A}^{3-}$  para ácidos tripróticos) espera usted que sea la forma presente en la mayor concentración en solución acuosa a pH = 5,0: (a) ácido tartárico; (b) ácido sulfhídrico; (c) ácido fosfórico.

11.99 Un gran volumen de  $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$  0,150 M se trata con una base fuerte sólida para ajustar el pH a 5,50. Asuma que el agregado de la base no afecta significativamente el volumen de la solución. Estime las concentraciones de  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HSO}_3^-$  y  $\text{SO}_3^{2-}$  presentes en la solución final.

11.100 Un gran volumen de  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  0,250 M se trata con una base fuerte sólida para ajustar el pH a 9,35. Asuma que el agregado de la base no afecta significativamente el volumen de la solución. Estime las concentraciones de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  y  $\text{S}^{2-}$  presentes en la solución final.

11.101 Calcule el pH de cada una de las siguientes soluciones de ácidos a 25 °C; ignore las segundas desprotonaciones sólo cuando la aproximación se justifique. (a)  $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq})$   $1,0 \times 10^{-4}$  M, el ácido bórico actúa como un ácido monoprotico; (b)  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$  0,015 M; (c)  $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$  0,10 M.

11.102 Calcule las molaridades de  $(\text{COOH})_2$ ,  $\text{HOOCO}_2^-$ ,  $(\text{CO}_2)_2^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  en el  $(\text{COOH})_2(\text{aq})$  0,12 M.

11.103 Calcule las concentraciones de las especies fosfato en una solución de  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$  que posee un pH = 2,25, si la concentración total de las cuatro formas de los fosfatos disueltos es de 15 mmol·L<sup>-1</sup>.

11.104 El acetato de amonio se prepara por la reacción de cantidades iguales de hidróxido de amonio y ácido acético. Determine la concentración de todas las especies de soluto presentes en  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{aq})$  0,100 M.

### Autoprotólisis y pH

11.105 Calcule el pH del  $\text{HClO}_4(\text{aq})$   $6,55 \times 10^{-7}$  M.

11.106 Calcule el pH del  $\text{HI}(\text{aq})$   $7,49 \times 10^{-8}$  M.

11.107 Calcule el pH del  $\text{KOH}(\text{aq})$   $9,78 \times 10^{-8}$  M.

11.108 Calcule el pH del  $\text{NaNH}_2(\text{aq})$   $8,23 \times 10^{-7}$  M.

*Para los Ejercicios 11.109 a 11.114 le sugerimos emplear una calculadora gráfica para resolver la ecuación o un programa de computación adecuado para resolver el conjunto de ecuaciones simultáneas.*

11.109 ¿A qué concentración es necesario tomar en consideración la autoprotólisis del agua cuando se calcula el pH de una solución acuosa de ácido acético?

11.110 ¿A qué concentración es necesario tomar en consideración la autoprotólisis del agua cuando se calcula el pH de una solución acuosa de ácido cloroacético? Explique cualquier diferencia entre este valor y la respuesta del Ejercicio 11.109.

11.111 (a) Calcule el pH del  $\text{HBrO}(\text{aq})$   $1,00 \times 10^{-4}$  M y  $1,00 \times 10^{-6}$  M, ignorando el efecto de la autoprotólisis del agua. (b) Repita los cálculos teniendo en cuenta la autoprotólisis del agua.

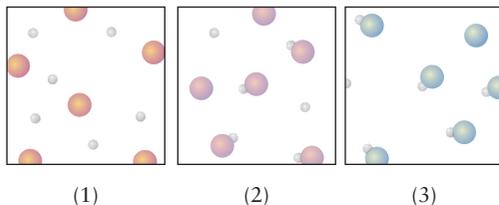
11.112 (a) Calcule el pH del fenol(aq)  $2,50 \times 10^{-4}$  M y  $2,50 \times 10^{-6}$  M, ignorando el efecto de la autoprotólisis del agua. (b) Repita los cálculos teniendo en cuenta la autoprotólisis del agua.

11.113 (a) Calcule el pH del  $\text{HCN}(\text{aq})$   $8,50 \times 10^{-5}$  M y  $7,37 \times 10^{-6}$  M, ignorando el efecto de la autoprotólisis del agua. (b) Repita los cálculos teniendo en cuenta la autoprotólisis del agua.

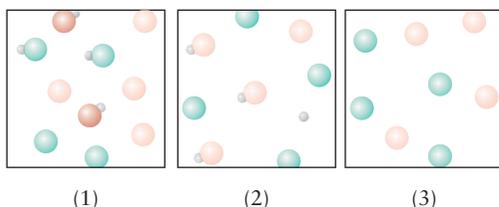
11.114 (a) Calcule el pH del  $\text{HClO}(\text{aq})$   $1,89 \times 10^{-5}$  M y  $9,64 \times 10^{-7}$  M, ignorando el efecto de la autoprotólisis del agua. (b) Repita los cálculos teniendo en cuenta la autoprotólisis del agua.

## Ejercicios de integración

11.115 Las imágenes que se muestran abajo representan los solutos en las soluciones de tres ácidos (no se muestran las moléculas de agua; los átomos de hidrógeno y los iones hidronio están representados por pequeñas esferas grises; las bases conjugadas por grandes esferas coloreadas). (a) ¿Cuál es el ácido fuerte? (b) ¿Cuál es la base conjugada más fuerte? (c) ¿Cuál es el ácido que tiene  $pK_a$  más grande? Explique cada una de sus respuestas.



11.116 Las imágenes que se muestran abajo representan los solutos en las soluciones de tres sales (no se muestran las moléculas de agua; los átomos de hidrógeno y los iones hidronio están representados por pequeñas esferas grises; los iones hidróxido por esferas rojas y grises, los cationes por esferas rosadas y los aniones por esferas verdes). (a) ¿Cuál de las sales tiene un catión que es el ácido conjugado de una base débil? (b) ¿Cuál de las sales tiene un anión que es la base conjugada de un ácido débil? (c) ¿Cuál es la sal que tiene un anión que es la base conjugada de un ácido fuerte? Explique cada una de sus respuestas.



11.117 Los iones hidronio e hidróxido parecen moverse a través del agua con mucha mayor rapidez que otras clases de iones. Explique esta observación.

11.118 ¿Cuál de las siguientes fórmulas describe mejor la composición de una solución rotulada "0,1 M  $H_2SO_4(aq)$ "?

- (a)  $[H_2SO_4] = 0,1 \text{ M}$   
 (b)  $[H_3O^+] > 0,1 \text{ M}$ ,  $[SO_4^{2-}] = 0,1 \text{ M}$   
 (c)  $[H_3O^+] = 0,2 \text{ M}$ ,  $[SO_4^{2-}] = 0,1 \text{ M}$   
 (d)  $[H_3O^+] > 0,1 \text{ M}$ ,  $[H_2SO_4] < 0,1 \text{ M}$   
 (e)  $[H_3O^+] = 0,1 \text{ M}$ ,  $[H_2SO_4] = 0,1 \text{ M}$

11.119 Un análisis de combustión de 1,200 g de una sal de sodio anhidra derivó en 0,942 g de  $CO_2$ , 0,0964 g de  $H_2O$  y 0,246 g de Na. La masa molar de la sal es  $112,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . (a) ¿Cuál es la fórmula química de la sal? (b) La sal contiene grupos carboxilato ( $-CO_2^-$ ) y los átomos de carbono están enlazados. Dibuje la estructura de Lewis del anión. (c) A continuación se disolvieron 1,50 g de esta sal de sodio en agua y se diluyeron a un volumen final de 50,0 mL. Identifique la sustancia disuelta: ¿es un ácido, una base o un compuesto anfiprótico? Calcule el pH de la solución.

11.120 Sobre la base de la información del Cuadro 11.3, decida si el ácido carbónico es un ácido fuerte o débil en el solvente amoníaco líquido. Explique su respuesta.

11.121 Dibuje la estructura de Lewis del ácido bórico,  $B(OH)_3$ . (a) ¿Es importante la resonancia para esta descripción? (b) En el pie del

Cuadro 11.1 se encuentra el equilibrio de la transferencia de protón. En esa reacción ¿el ácido bórico actúa como ácido de Lewis, base de Lewis o ninguno? Justifique su respuesta mediante el empleo de las estructuras de Lewis del ácido bórico y su base conjugada.

11.122 El monóxido de dinitrógeno,  $N_2O$ , reacciona con el agua para formar ácido hiponitroso,  $H_2N_2O_2(aq)$ , en una reacción ácido-base de Lewis. (a) Escriba la ecuación química para la reacción. (b) Dibuje las estructuras de Lewis del  $N_2O$  y del  $H_2N_2O_2$  (los átomos se unen en el orden HONNOH). (c) Identifique el ácido de Lewis y la base de Lewis.

11.123 El ácido acético se utiliza como solvente para algunas reacciones entre ácidos y bases. (a) El ácido nitroso y el ácido carbónico son ácidos débiles en agua. ¿Alguno de ellos actuará como un ácido fuerte en ácido acético? Explique su respuesta. (b) ¿El amoníaco actuará como una base fuerte o débil en ácido acético? Explique su respuesta.

11.124 En las Secciones 11.9 y 11.10 se describe la relación entre la estructura molecular y las fuerzas de los ácidos. Los mismos conceptos pueden aplicarse a las bases. (a) Explique las fuerzas relativas de las bases de Brønsted  $OH^-$ ,  $NH_2^-$  y  $CH_3^-$  (véase Cuadro 11.3). Explique por qué  $NH_3$  es una base débil, pero  $PH_3$  forma fundamentalmente soluciones neutras. (c) Si usted clasifica las especies en (a) o (b) como bases de Lewis, ¿podría clasificarlas como iguales o diferentes? Explique su razonamiento.

11.125 Con los datos termodinámicos disponibles en el Apéndice 2A, calcule la constante de acidez del  $HF(aq)$ .

11.126 La acidez del suelo se determina al mezclar una muestra de tierra con agua y medir el pH del lodo resultante. Los científicos han encontrado que al mezclar la tierra en  $CaCl_2(aq)$  0,10 M en lugar de hacerlo en agua brinda resultados más uniformes. ¿Esperaría que el pH del lodo con  $CaCl_2$  difiera del medido cuando se utiliza agua pura? Si es así, ¿cómo? Si no, ¿por qué no?

11.127 La constante de autoprotólisis,  $K_{hw}$ , para el agua pesada a  $25^\circ C$  es  $1,35 \times 10^{-15}$ . (a) Escriba la ecuación química para la autoprotólisis (más precisamente, la autodeuterólisis porque se transfiere un deuterón) de  $D_2O$ . (b) Evalúe el  $pK_{hw}$  para  $D_2O$  a  $25^\circ C$ . (c) Calcule las molaridades de  $D_3O^+$  y de  $OD^-$  en el agua pesada pura a  $25^\circ C$ . (d) Evalúe el pD y el pOD del agua pesada a  $25^\circ C$ . (e) Halle la relación entre pD, pOD y  $pK_{hw}$ .

11.128 La  $pK_{hw}$ , para la autoprotólisis del agua pesada,  $D_2O$ , es de 13,8330 a  $30^\circ C$ . Si se asume que  $\Delta H_r^\circ$  para esta reacción es independiente de la temperatura y se utiliza la información del Ejercicio 11.127, calcule  $\Delta S_r^\circ$  para la reacción de autoprotólisis. Sugiera una interpretación del signo. Sugiera una razón de por qué la constante de autoprotólisis del agua pesada difiere de la del agua común.

11.129 Utilice el Cuadro 11.1 para determinar la desprotonación porcentual del ácido láctico acuoso 1,00 M. ¿A qué temperatura se congelará la solución? (Asuma que la densidad de la solución es  $1,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .)

11.130 La presión osmótica del  $H_2SO_4(aq)$  0,10 M, ¿es igual, menor o mayor que la del  $HCl(aq)$  0,10 M? Calcule la presión osmótica de cada solución para respaldar su conclusión.

11.131 Estime la entalpía de desprotonación del ácido fórmico a  $25^\circ C$ , dado que  $K_a = 1,765 \times 10^{-4}$  a  $20^\circ C$  y  $1,768 \times 10^{-4}$  a  $30^\circ C$ .

11.132 (a) El valor de  $K_w$  a  $40^\circ C$  es  $3,8 \times 10^{-14}$ . ¿Cuál es el pH del agua pura a  $40^\circ C$ ? (b) Emplee los datos de (a) y del Ejercicio 11.25 y los valores para la autoprotólisis del agua a  $25^\circ C$  para determinar gráficamente la entalpía y la entropía de la autoprotólisis del agua. (c) Enuncie una ecuación que describa el pH del agua pura en función de la temperatura.

11.133 Las dos constantes de acidez del ácido oxálico,  $\text{HOOC-CO-OH}$ , difieren por un factor de cerca de 1.000:  $\text{p}K_{a1} = 1,23$  y  $\text{p}K_{a2} = 4,19$ . Sin embargo, las dos constantes de acidez del ácido adípico,  $\text{HOOC(CH}_2)_4\text{COOH}$ , están próximas entre sí:  $\text{p}K_{a1} = 4,43$  y  $\text{p}K_{a2} = 5,41$ . Explique por qué la diferencia de las constantes de acidez es tanto mayor para el ácido oxálico.

11.134 A pesar de que muchas reacciones químicas tienen lugar en agua, con frecuencia es necesario utilizar otros solventes; el amoníaco líquido (punto de ebullición  $-33^\circ\text{C}$ ) ha sido muy empleado. Muchas de las reacciones que se realizan en agua presentan reacciones análogas en amoníaco líquido. (a) Escriba la ecuación química para la autoprotólisis del  $\text{NH}_3$ . (b) ¿Cuáles son las fórmulas de las especies de ácido y base que resultan de la autoprotólisis del amoníaco líquido? (c) La constante de autoprotólisis del amoníaco líquido,  $K_{am}$ , tiene el valor de  $1 \times 10^{-33}$  a  $-35^\circ\text{C}$ . ¿Cuál es el valor del  $\text{p}K_{am}$  a dicha temperatura? (d) ¿Cuál es la molaridad de los iones  $\text{NH}_4^+$  en el amoníaco líquido? (e) Evalúe el  $\text{pNH}_4$  y el  $\text{pNH}_2$ , que son los análogos del pH y del pOH, en amoníaco líquido a  $-35^\circ\text{C}$ . (f) Determine la relación entre  $\text{pNH}_4$ ,  $\text{pNH}_2$  y  $\text{p}K_{am}$ .

11.135 Recuerde de la Sección 10.13 que las moléculas de hemoglobina (Hb) de la sangre transportan moléculas de  $\text{O}_2$  desde los pulmones, donde la concentración de oxígeno es elevada, a los tejidos donde es baja. En los tejidos el equilibrio  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HbO}_2^-(\text{aq}) \leftrightarrow \text{HHb}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{aq})$  libera oxígeno. Cuando los músculos realizan un esfuerzo importante producen ácido láctico como subproductos. (a) ¿Qué efecto tendrá el ácido láctico sobre la concentración de  $\text{HbO}_2^-$ ? (b) Cuando la hemoglobina regresa a los pulmones, donde la concentración de oxígeno es elevada, ¿cómo cambia la concentración de  $\text{HbO}_2^-$ ?

11.136 Las estructuras presentadas a continuación muestran un ión metálico hidratado. Dibuje la estructura de la base conjugada de este complejo.



### Conexiones químicas

11.137 El agua de lluvia es, por naturaleza, levemente ácida debido al dióxido de carbono disuelto. La lluvia ácida se produce cuando los óxidos de azufre y de nitrógeno producidos durante la combustión del carbón y del aceite reaccionan con el agua de lluvia (véase el Recuadro 11.1).

(a) La presión parcial de  $\text{CO}_2$  en el aire saturado con vapor de agua a  $25^\circ\text{C}$  y 1,00 atm es de  $3,04 \times 10^{-4}$  atm. La constante de Henry para el  $\text{CO}_2$  en agua es  $2,3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$ , y para el ácido carbónico  $\text{p}K_{a1} = 6,37$ . Si se asume que todo el  $\text{CO}_2$  disuelto puede ser considerado como  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , verifique mediante cálculo que el pH del agua de lluvia “normal” es de cerca de 5,7.

(b) Los científicos que investigan la lluvia ácida midieron el pH de una muestra de agua de un lago, que resultó ser de 4,8. La concentración total de carbonatos disueltos en el lago es de  $4,50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Determine las concentraciones molares de las especies carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{H}_2\text{CO}_3$  en el lago.

(c) Suponga que 1,00 tonelada ( $1 \text{ t} = 10^3 \text{ kg}$ ) de carbón que contiene 2,5% de azufre por masa se quema en una planta industrial que emplea carbón como combustible. ¿Qué masa de  $\text{SO}_2$  se produce?

(d) ¿Cuál es el pH del agua de lluvia cuando el  $\text{SO}_2$  se disuelve en un volumen de agua equivalente a 2,0 cm de precipitaciones sobre una superficie de  $2,6 \text{ km}^2$ ? (El  $\text{p}K_{a1}$  del ácido sulfuroso es 1,81. Considere que el agua es inicialmente pura y que posee un pH de 7).

(e) Si el  $\text{SO}_2$  del punto (c) se oxida primero a  $\text{SO}_3$  antes de las precipitaciones, ¿cuál sería el pH de la misma agua de lluvia?

(f) Un proceso empleado para eliminar el  $\text{SO}_2$  de las emisiones de las plantas industriales que emplean carbón como combustible consiste en pasar los gases acumulados junto con aire a través de una lechada de carbonato de calcio húmedo, donde se produce la siguiente reacción:  $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ . ¿Qué masa de cal ( $\text{CaCO}_3$ ) se necesita para eliminar 50,0 kg de dióxido de azufre de los gases acumulados si el proceso de eliminación tiene una eficiencia del 90%?