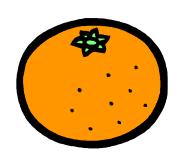


Ácidos y bases Capítulo 15



Ácidos

Tienen un sabor agrio. El vinagre debe su sabor al ácido acético. Las frutas cítricas contienen ácido cítrico.

Reaccionan con ciertos metales para producir el gas de hidrógeno

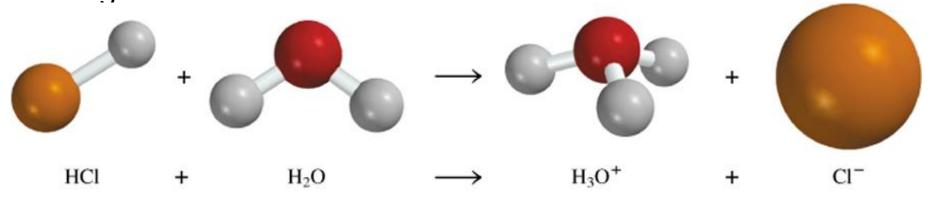
Reaccionan con los carbonatos y bicarbonatos para producir el gas dióxido de carbono.

Bases

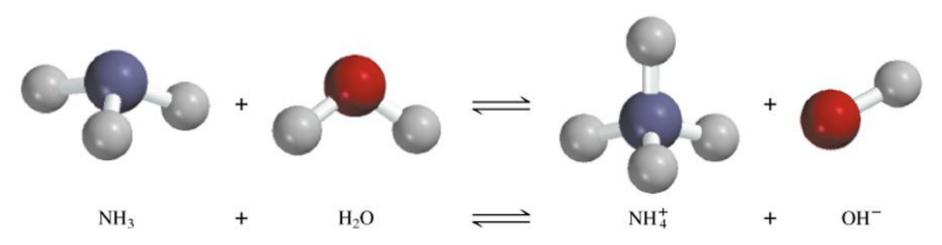
Tienen un sabor amargo.

Sensación resbaladiza. Muchos jabones contienen bases

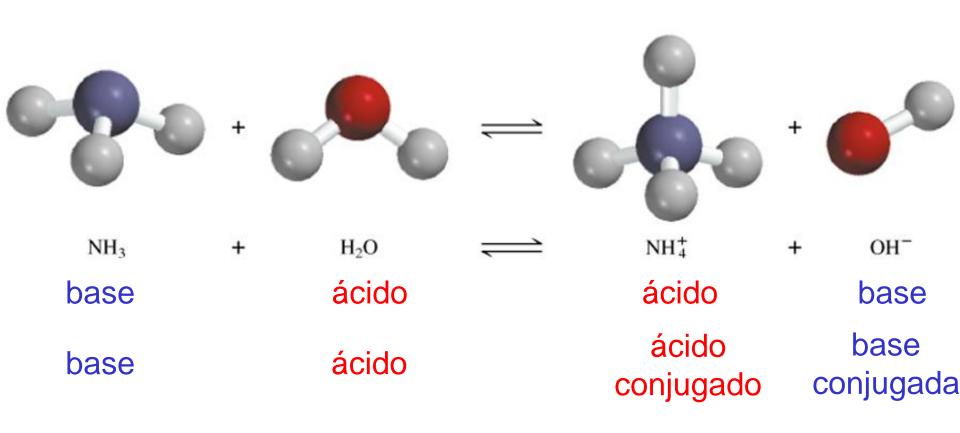
Un ácido Arrhenius es una sustancia que produce H⁺ (H₃O⁺) en agua



Una base Arrhenius es una sustancia que produce OH- en agua



Un ácido Brønsted es un donador de protón Una base Brønsted es un aceptador de protón



Propiedades ácido-base del agua

$$H_2O(I) \longrightarrow H^+(ac) + OH^-(ac)$$

autoionización del agua

base
$$\begin{array}{c} \text{ácido} \\ \text{conjugado} \\ \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} & \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \\ \text{ácido} \\ & \text{base} \\ \text{conjugada} \end{array}$$

El producto iónico del agua

$$H_2O(I) \longrightarrow H^+(ac) + OH^-(ac)$$
 $K_c = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$ $[H_2O] = constante$

$$K_c[H_2O] = K_w = [H^+][OH^-]$$

La constante del producto iónico (K_w) es el producto de las concentraciones molares de los iones H⁺ y OH⁻ a una temperatura particular.

La disolución es

At
$$25^{\circ}$$
C
 $K_{w} = [H^{+}][OH^{-}] = 1.0 \times 10^{-14}$

$$[H^+] = [OH^-]$$
 neutra
 $[H^+] > [OH^-]$ ácida
 $[H^+] < [OH^-]$ básica



¿Cuál es la concentración de los iones OH- en una disolución HCl cuya concentración de ion hidrógeno es 1.3

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

$$[H^+] = 1.3 M$$

$$[OH^{-}] = \frac{K_w}{[H^{+}]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.3} = 7.7 \times 10^{-15} M$$



El pH: una medida de la acidez

<u>La disolución es</u>		<u>A 25°C</u>	
neutra	$[H^+] = [OH^-]$	$[H^+] = 1 \times 10^{-7}$	pH = 7
ácida	$[H^{+}] > [OH^{-}]$	$[H^+] > 1 \times 10^{-7}$	pH < 7
básica	[H ⁺] < [OH ⁻]	$[H^+] < 1 \times 10^{-7}$	pH > 7

Table 15.1 The pHs of Some Common Fluids

Sample	pH Value
Gastric juice in the stomach	1.0-2.0
Lemon juice	2.4
Vinegar	3.0
Grapefruit juice	3.2
Orange juice	3.5
Urine	4.8-7.5
Water exposed to air*	5.5
Saliva	6.4-6.9
Milk	6.5
Pure water	7.0
Blood	7.35-7.45
Tears	7.4
Milk of magnesia	10.6
Household ammonia	11.5

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

 $[[]H^+][OH^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ -log $[H^+] - \log [OH^-] = 14.00$ pH + pOH = 14.00

^{*} Water exposed to air for a long period of time absorbs atmospheric CO₂ to form carbonic acid, H₂CO₃.



El pH del agua de lluvia recolectada en una cierta región del noreste de Estados Unidos en un día particular fue 4.82. ¿Cuál es la concentración del ion H+ del agua de lluvia?

$$pH = -log[H^+]$$

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-4.82} = 1.5 \times 10^{-5} M$$



La concentración de iones OH- de una muestra de sangre es 2.5 x 10-7 *M*. ¿Cuál es el pH de la sangre?

$$pH + pOH = 14.00$$

$$pOH = -log [OH^{-}] = -log (2.5 \times 10^{-7}) = 6.60$$

$$pH = 14.00 - pOH = 14.00 - 6.60 = 7.40$$

Electrólito fuerte: 100% disociación

NaCl (s)
$$\xrightarrow{H_2O}$$
 Na⁺ (ac) + Cl⁻ (ac)

Electrólito débil: no se disocia por completo

$$CH_3COOH \longrightarrow CH_3COO^-(ac) + H^+(ac)$$

Ácidos fuertes son electrólitos fuertes

HCI
$$(ac) + H_2O (I) \longrightarrow H_3O^+ (ac) + CI^- (ac)$$

HNO₃ $(ac) + H_2O (I) \longrightarrow H_3O^+ (ac) + NO_3^- (ac)$
HCIO₄ $(ac) + H_2O (I) \longrightarrow H_3O^+ (ac) + CIO_4^- (ac)$
H₂SO₄ $(ac) + H_2O (I) \longrightarrow H_3O^+ (ac) + HSO_4^- (ac)$

Ácidos débiles son electrólitos débiles

HF (ac) + H₂O (
$$l$$
) \longrightarrow H₃O⁺ (ac) + F⁻ (ac)
HNO₂ (ac) + H₂O (l) \longrightarrow H₃O⁺ (ac) + NO₂⁻ (ac)
HSO₄⁻ (ac) + H₂O (l) \longrightarrow H₃O⁺ (ac) + SO₄²⁻ (ac)
H₂O (l) + H₂O (l) \longrightarrow H₃O⁺ (ac) + OH⁻ (ac)

Bases fuertes son electrólitos fuertes

NaOH (s)
$$H_2O$$
 Na⁺ (ac) + OH⁻ (ac)
KOH (s) H_2O K⁺ (ac) + OH⁻ (ac)
Ba(OH)₂ (s) H_2O Ba²⁺ (ac) + 2OH⁻ (ac)

Bases débiles son electrólitos débiles

$$F^{-}(ac) + H_2O (I) \longrightarrow OH^{-}(ac) + HF (ac)$$

 $NO_2^{-}(ac) + H_2O (I) \longrightarrow OH^{-}(ac) + HNO_2 (ac)$

Pares conjugados ácido-base:

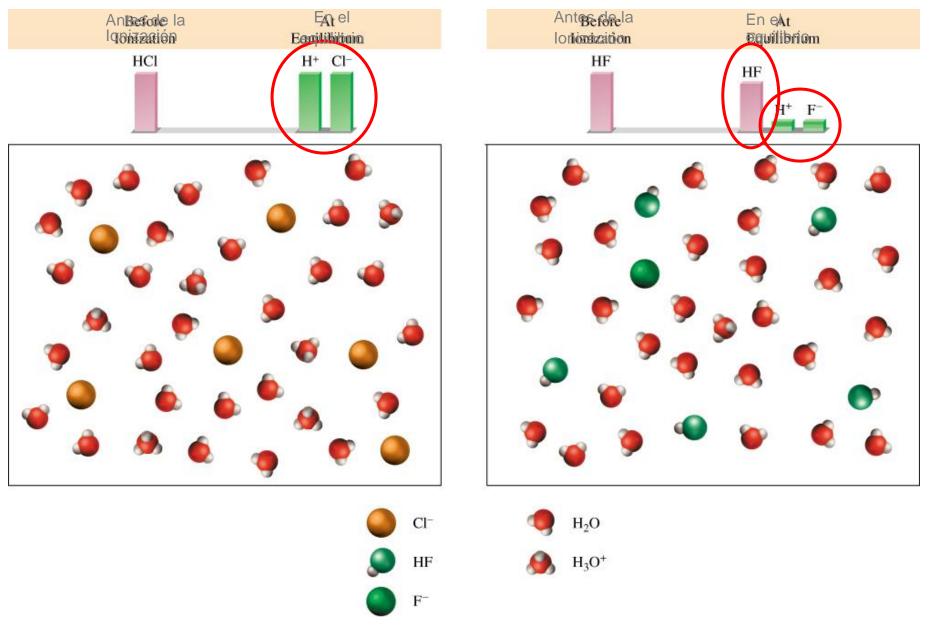
- La base conjugada de un ácido fuerte no tiene la fuerza medible.
- H₃O⁺ es el ácido más fuerte que puede existir en disolución acuosa.
- El ion OH⁻ es la base más fuerte que puede existir en disolución acuosa.

Table 15.2 Relative Strengths of Conjugate Acid-Base Pairs

	Acid	Conjugate Base	
Acid strength increases Weak acids Strong acids	H ₂ SO ₄ (sulfuric acid) H ₃ O ⁺ (hydronium ion) (HSO ₄ (hydrogen sulfate ion) HF (hydrofluoric acid) HNO ₂ (nitrous acid) HCOOH (formic acid) CH ₃ COOH (acetic acid)	ClO ₄ (perchlorate ion) I (iodide ion) Br (bromide ion) Cl (chloride ion) HSO ₄ (hydrogen sulfate ion) NO ₃ (nitrate ion) H ₂ O (water) SO ₄ (sulfate ion) F (fluoride ion) NO ₂ (nitrite ion) HCOO (formate ion) CH ₃ COO (acetate ion) NH ₃ (ammonia) CN (cyanide ion) OH (hydroxide ion) NH ₂ (amide ion)	Base strength increases

Ácido fuerte

Ácido débil





¿Cuál es el pH de una disolución 2 x 10⁻³ M HNO₃?

HNO₃ es un ácido fuerte: 100% disociación.

$$0.0 M$$
 $0.0 M$

$$HNO_3 (ac) + H_2O (I) \longrightarrow H_3O^+ (ac) + NO_3^- (ac)$$

0.002 M 0.002 M



$$pH = -log [H^+] = -log [H_3O^+] = -log (0.002) = 2.7$$

¿Cuál es el pH de una disolución 1.8 x 10⁻² M Ba(OH)₂?

Ba(OH)₂ es un base fuerte: 100% disociación.

Inicial

Final

$$0.0 M$$
 $0.0 M$

$$M$$
 0.0

$$Ba(OH)_2$$
 (s) \longrightarrow

$$Ba(OH)_2$$
 (s) \longrightarrow Ba^{2+} (ac) + $2OH^{-}$ (ac)

$$pH = 14.00 - pOH = 14.00 + log(0.036) = 12.56$$

Ácidos débiles (HA) y su constante de ionización ácida

HA
$$(ac)$$
 + H₂O (I) \Longrightarrow H₃O⁺ (ac) + A⁻ (ac)

HA (ac) \Longrightarrow H⁺ (ac) + A⁻ (ac)
 $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$

*K*_a es la **constante de ionización ácida**

Table 15.3 Ionization Constants of Some Weak Acids and Their Conjugate Bases at 25°C

Name of Acid	Formula	Structure	K a	Conjugate Base	K _b
Hydrofluoric acid	HF	H—F	7.1×10^{-4}	F ⁻	1.4×10^{-11}
Nitrous acid	HNO ₂	0=N-0-H	4.5×10^{-4}	NO_2^-	2.2×10^{-11}
Acetylsalicylic acid (aspirin)	C ₉ H ₈ O ₄	O 	3.0×10^{-4}	C ₉ H ₇ O ₄	3.3×10^{-11}
Formic acid Ascorbic acid*	HCOOH C ₆ H ₈ O ₆	O H—C—O—H 	1.7×10^{-4} 8.0×10^{-5}	HCOO ⁻ C ₆ H ₇ O ₆ ⁻	5.9×10^{-11} 1.3×10^{-10}
		C = 0 $C = 0$			
Benzoic acid	C ₆ H ₅ COOH	О —С—О—Н О	6.5 × 10 ⁻⁵	C ₆ H ₅ COO¯	1.5×10^{-10}
Acetic acid	CH₃COOH	∥ CH₃—C—O—H	1.8×10^{-5}	CH₃COO [−]	5.6×10^{-10}
Hydrocyanic acid	HCN	H—C≡N	4.9×10^{-10}	CN ⁻	2.0×10^{-5}
Phenol	C ₆ H ₅ OH	—0—Н	1.3×10^{-10}	C ₆ H ₅ O [−]	7.7×10^{-5}

^{*} For ascorbic acid it is the upper left hydroxyl group that is associated with this ionization constant.



¿Cuál es el pH de una disolución 0.5 M HF (a 25°C)?

HF (ac)
$$\longrightarrow$$
 H⁺ (ac) + F⁻ (ac) $K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = 7.1 \times 10^{-4}$

$$HF(ac) \longrightarrow H^+(ac) + F^-(ac)$$

Inicial (M)

0.50 0.00 0.00

Cambio (M)

-X +X +X

Equilibrio (M) 0.50 - x

$$K_a = \frac{x^2}{0.50 - x} = 7.1 \times 10^{-4}$$
 $K_a << 1 \quad 0.50 - x \approx 0.50$

$$K_a << 1$$

$$K_a \approx \frac{x^2}{0.50} = 7.1 \times 10^{-4}$$
 $x^2 = 3.55 \times 10^{-4}$ $x = 0.019 M$

$$x^2 = 3.55 \times 10^{-4}$$

$$x = 0.019 M$$

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

$$pH = -log [H^+] = 1.72$$

$$[HF] = 0.50 - x = 0.48 M$$



¿Cuándo puedo usar la aproximación?

$$K_a << 1 \quad 0.50 - x \approx 0.50$$

Cuando x es menor que 5% del valor del cual se resta.

$$x = 0.019$$
 $\frac{0.019 \ M}{0.50 \ M} \times 100\% = 3.8\%$ Menor que 5% Aproximación válida.

¿Cuál es el pH de una disolución 0.05 M HF (a 25°C)?

$$K_a \approx \frac{x^2}{0.05} = 7.1 \times 10^{-4} \quad x = 0.006 M$$

$$\frac{0.006 \ M}{0.05 \ M} \times 100\% = 12\%$$
 Más que 5% Aproximación. **no** válida.

Debe resolver para x exactamente usando la ecuación cuadrática o el método de aproximación sucesiva.

Cómo resolver los problemas de ionización de ácidos débiles:

- Identificar las especies principales que pueden afectar el pH.
 - En la mayoría de los casos, puede ignorar la autoionización del agua.
 - Ignorar [OH⁻] porque se determina por [H⁺].
- 2. Usar ICE para expresar las concentraciones en equilibrio en términos de una sola incógnita x.
- 3. Escríbir K_a en términos de las concentraciones en equilibrio. Resuelva para x por el método de la aproximación. Si la aproximación no es válida, resuelva exactamente para x.
- 4. Calcular las concentraciones de todas las especies y/o pH de la disolución.





¿Cuál es el pH de un ácido monoprótico 0.122 M cuya K_a es 5.7 x 10⁻⁴?

$$HA(aq) \longrightarrow H^+(aq) + A^-(aq)$$

Inicial(M)

0.122

0.00

0.00

Cambio(M)

-X

+X

+X

Equilibrio(M) 0.122 - x

X

X

$$K_a = \frac{x^2}{0.122 - x} = 5.7 \times 10^{-4}$$
 $K_a << 1 \quad 0.122 - x \approx 0.122$

$$K_a << 1$$

$$K_a \approx \frac{x^2}{0.122} = 5.7 \times 10^{-4}$$
 $x^2 = 6.95 \times 10^{-5}$ $x = 0.0083 M$

$$x^2 = 6.95 \times 10^{-5}$$

$$x = 0.0083 M$$

$$\frac{0.0083 \ M}{0.122 \ M} \times 100\% = 6.8\%$$

Más que 5% **Aproximación** no válida

$$K_a = \frac{x^2}{0.122 - x} = 5.7 \times 10^{-4}$$
 $x^2 + 0.00057x - 6.95 \times 10^{-5} = 0$
 $ax^2 + bx + c = 0$ $x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$
 $x = 0.0081$ $x = -0.0081$
 $A = -0.0081$ $A = -0.0081$

$$[H^+] = x = 0.0081 M$$
 $pH = -log[H^+] = 2.09$

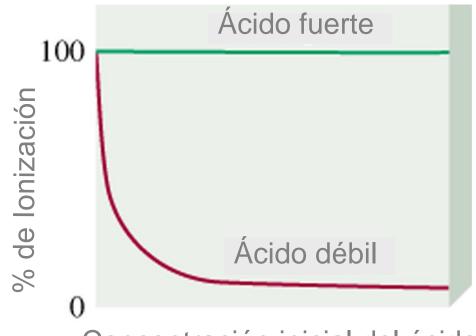
Porcentaje de ionización =

Concentración del ácido ionizado en el equilibrio Concentración inicial del ácido

x 100%

Para un ácido monoprótico HA

$$\frac{[H^+]}{[HA]_0}$$
 x 100% $[HA]_0$ = concentración inicial



Concentración inicial del ácido

Bases débiles y su constante de ionización básica

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \longrightarrow NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

K_b es la **constante de ionización básica**

$$K_b$$

fuerza de base débil



Resuelva los problemas base débil como ácidos débiles *excepto* para [OH-] en lugar de [H+].

Table 15.4 Ionization Constants of Some Weak Bases and Their Conjugate Acids at 25°C

Name of Base	Formula	Structure	К _ь *	Conjugate Acid	K _a
Ethylamine	C ₂ H ₅ NH ₂	CH ₃ —CH ₂ —N—H 	5.6×10^{-4}	$C_2H_5\stackrel{+}{N}H_3$	1.8×10^{-11}
Methylamine	CH₃NH₂	CH₃—N—H H	4.4×10^{-4}	$CH_3 \overset{+}{N} H_3$	2.3×10^{-11}
Caffeine	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	O	4.1 × 10 ⁻⁴	$C_8H_{11}\overset{+}{N}_4O_2$	2.4×10^{-11}
Ammonia	NH ₃	H—N—H 	1.8×10^{-5}	NH_4^+	5.6×10^{-10}
Pyridine	C₅H₅N	N:	1.7×10^{-9}	C₅H₅ [†] NH	5.9×10^{-6}
Aniline	C ₆ H ₅ NH ₂	н 	3.8×10^{-10}	C ₆ H ₅ NH ₃	2.6×10^{-5}
Urea	N₂H₄CO	O H—N—C—N—H H H	1.5 × 10 ⁻¹⁴	H₂NCONH₃	0.67

^{*} The nitrogen atom with the lone pair accounts for each compound's basicity. In the case of urea, K_b can be associated with either nitrogen atom.

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

$$HA (ac) \longrightarrow H^{+} (ac) + A^{-} (ac) \qquad K_{a}$$

$$A^{-} (ac) + H_{2}O (I) \longrightarrow OH^{-} (ac) + HA (ac) \qquad K_{b}$$

$$H_{2}O (I) \longrightarrow H^{+} (ac) + OH^{-} (ac) \qquad K_{w}$$

$$K_{a}K_{b} = K_{w}$$

Ácido débil en su base conjugada

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

Table 15.5 Ionization Constants of Some Diprotic Acids and a Polyprotic Acid and Their Conjugate Bases at 25°C

Name of Acid	Formula	Structure	K _a	Conjugate Base	K _b
Sulfuric acid	H ₂ SO ₄	0 H-O-S-O-H 0	very large	HSO^4	very small
Hydrogen sulfate ion	HSO ₄	0 	1.3×10^{-2}	SO ₄ ²⁻	7.7×10^{-13}
Oxalic acid	C ₂ H ₂ O ₄	0 0 H—0—C—C—O—H	6.5 × 10 ⁻²	C₂HO₄¯	1.5×10^{-13}
Hydrogen oxalate ion	C ₂ HO ₄	H-0-C-C-0-	6.1 × 10 ⁻⁵	C ₂ O ₄ ²⁻	1.6×10^{-10}
Sulfurous acid*	H ₂ SO ₃	о н—о—s—о—н	1.3 × 10 ⁻²	HSO₃¯	7.7×10^{-13}
Hydrogen sulfite ion	HSO ₃	H—O—S—O-	6.3 × 10 ⁻⁸	SO ₃ ²⁻	1.6 × 10 ⁻⁷
Carbonic acid	H ₂ CO ₃	0 H—O—C—O—H 	4.2×10^{-7}	HCO₃¯	2.4×10^{-8}
Hydrogen carbonate ion	HCO₃	H—O—C—O-	4.8×10^{-11}	CO ₃ ²⁻	2.1×10^{-4}
Hydrosulfuric acid Hydrogen sulfide ion [†]	H ₂ S HS ⁻	H—S—H H—S ⁻	9.5×10^{-8} 1×10^{-19}	HS ⁻ S ²⁻	1.1×10^{-7} 1×10^{5}
Phosphoric acid	H ₃ PO ₄	O 	7.5 × 10 ⁻³	$ extsf{H}_2 extsf{PO}_4^-$	1.3 × 10 ⁻¹²
Dihydrogen phosphate ion	$H_2PO_4^-$	O 	6.2 × 10 ⁻⁸	HPO ₄ ²⁻	1.6 × 10 ⁻⁷
Hydrogen phosphate ion	HPO ₄ ²⁻	O 	4.8×10^{-13}	PO ₄ ³⁻	2.1 × 10 ⁻²

^{*} H_2SO_3 has never been isolated and exists in only minute concentration in aqueous solution of SO_2 . The K_3 value here refers to the process $SO_2(g) + H_2O(1) \rightleftharpoons H^+(ag) + HSO_3^-(ag)$.

 $^{^\}dagger$ The ionization constant of HS $^-$ is very low and difficult to measure. The value listed here is only an estimate

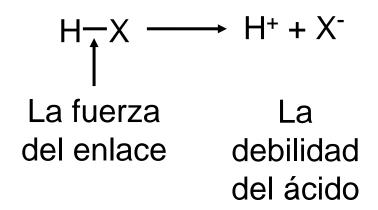


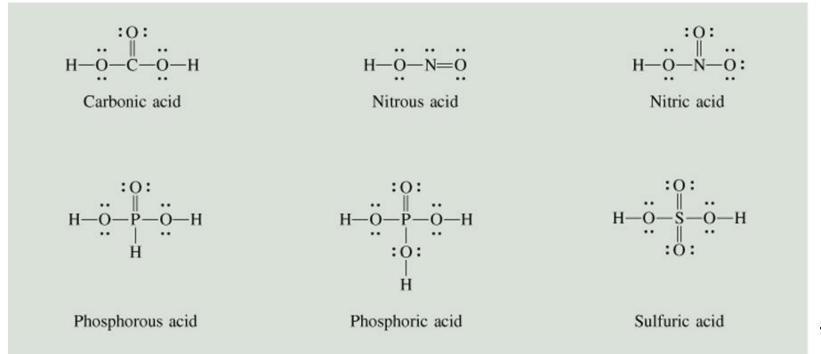
Table 15.6 Bond Energies for Hydrogen Halides and Acid Strengths for Hydrohalic Acids

Bond	Bond Energy (kJ/mol)	Acid Strength
H—F	568.2	weak
H—Cl	431.9	strong
H—Br	366.1	strong
H—I	298.3	strong

$$\sum_{z} Z - O - H \longrightarrow Z - O^{-} + H^{+}$$

El enlace O-H será más polar y más fácil de romper si:

- Z es muy electronegativo o
- Z está en un estado de oxidación alto

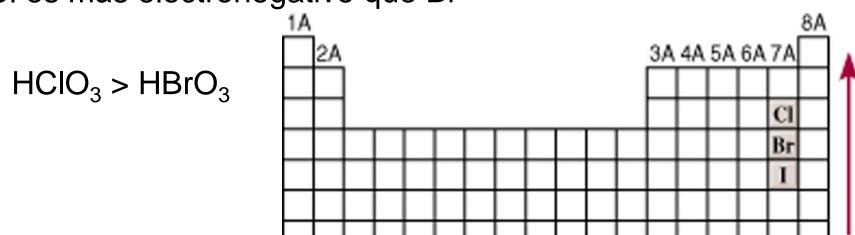


 Oxiácidos que tienen átomos centrales diferentes (Z) que son del mismo grupo y que tienen el mismo número de oxidación.

La fuerza de los ácidos aumenta con el aumento de la electronegatividad de Z



Cl es más electronegativo que Br



2. Oxiácidos que tienen el mismo átomo central (Z) pero diferente número de grupos unidos a él...

La fuerza de los ácidos aumenta cuando aumenta el número de oxidación de Z.

 $HCIO_4 > HCIO_3 > HCIO_2 > HCIO$

Propiedades ácido-base de las sales

Disoluciones neutras:

Las sales que contienen un metal alcalino o un ion de metal alcalinotérreo (excepto Be²⁺) **y** la base conjugada de un ácido **fuerte** (por ejemplo Cl⁻, Br⁻, y NO₃⁻).

NaCl (s)
$$\xrightarrow{H_2O}$$
 Na⁺ (ac) + Cl⁻ (ac)

Disoluciones básicas:

Las sales derivadas de una base fuerte y un ácido débil.

NaCH₃COOH (s)
$$\xrightarrow{H_2O}$$
 Na⁺ (ac) + CH₃COO⁻ (ac)

$$CH_3COO^-$$
 (ac) + H_2O (l) \longrightarrow CH_3COOH (ac) + OH^- (ac)

Propiedades ácido-base de las sales

Disoluciones ácidas:

Las sales derivadas de un ácido fuerte y una base débil

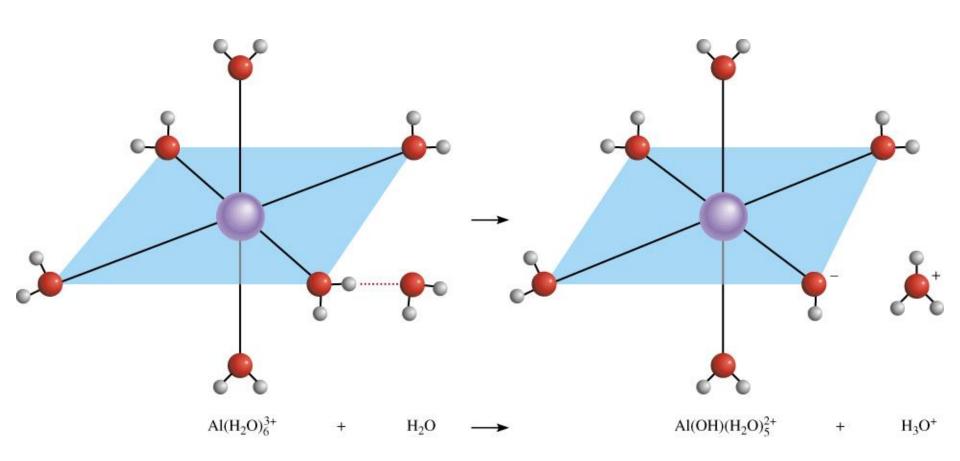
$$NH_4CI(s) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(ac) + CI^-(ac)$$

$$NH_4^+(ac) \longrightarrow NH_3(ac) + H^+(ac)$$

Las sales pequeñas, con cationes metálicos con cargas más altas (por ejemplo Al³⁺, Cr³⁺ y Be²⁺) y la base conjugada de un ácido fuerte.

$$AI(H_2O)_6^{3+}(ac) \longrightarrow AI(OH)(H_2O)_5^{2+}(ac) + H^+ (ac)$$

Hidrólisis ácida del Al³⁺



Propiedades ácido-base de las sales

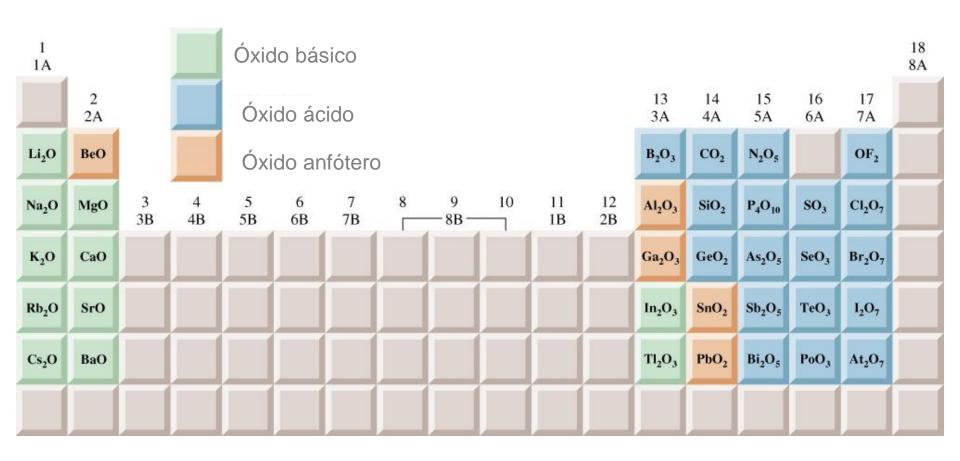
disoluciones en que el catión y el anión se hidrolizan:

- K_b para el anión > K_a para el catión, la disolución será básica
- K_b para el anión K_a para el catión, la disolución será ácida
- K_b para el anión ≈ K_a para el catión, la disolución será neutra

Table 15.7 Acid-Base Properties of Salts

Type of Salt	Examples	lons That Undergo Hydrolysis	pH of Solution
Cation from strong base; anion from strong acid	NaCl, KI, KNO ₃ , RbBr, BaCl ₂	None	≈ 7
Cation from strong base; anion from weak acid	CH₃COONa, KNO₂	Anion	> 7
Cation from weak base; anion from strong acid	NH ₄ Cl, NH ₄ NO ₃	Cation	< 7
Cation from weak base; anion from weak acid	NH ₄ NO ₂ , CH ₃ COONH ₄ , NH ₄ CN	Anion and cation	$<$ 7 if $K_{\rm b}$ $<$ $K_{\rm a}$
			$pprox$ 7 if $K_{ m b}pprox K_{ m a}$
			$>$ 7 if $K_{ m b}$ $>$ $K_{ m a}$
Small, highly charged cation; anion from strong acid	AlCl ₃ , Fe(NO ₃) ₃	Hydrated cation	< 7

Óxidos de los elementos representativos en su estado de oxidación más alto



Definición de un ácido

Un *ácido Arrhenius* es una sustancia que produce H+ (H₃O+) en agua

Un ácido Brønsted es un donador de protón

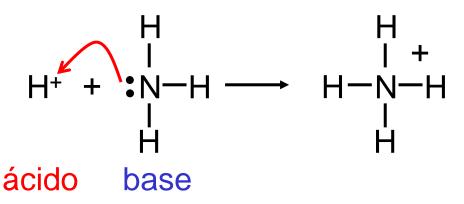
Un *ácido Lewis* es una sustancia que puede aceptar un par de electrones

Una base Lewis es una susutancia que puede donar un par de

electrones

$$H^+ + : OH^- \longrightarrow H - O-H$$

ácido base



Ácidos y bases de Lewis

¡No dona o acepta protones!