

ACIDO-BASE 4

61. Seguramente te habrás preguntado muchas veces porque el Cl OH es un ácido mientras que el NaOH, es una base. Naturalmente con lo que ya conoces, dirás que es un problema de su disociación en un determinado medio y de la ruptura de enlaces. Sin embargo esta hecho depende:

a) Sólo del medio

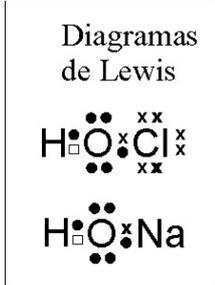
b) De la diferencia de electronegatividad entre el oxígeno y el elemento que da nombre al compuesto

c) De la posición en el sistema periódico del elemento que da nombre al compuesto

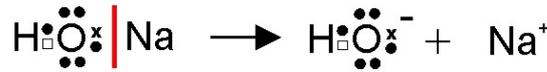
d) Del pH del compuesto

Solución:

Vamos a estudiar las estructuras de Lewis, para explicar mejor dicho comportamiento.

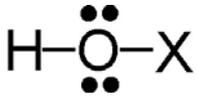


ácido hipocloroso



hidróxido sódico

Observamos que el caso del ácido hipocloroso, HClO el enlace se corta por el H, de forma que el oxígeno se queda con el par electrónico que compartía, mientras que en el segundo caso el oxígeno se queda con el par electrónico que compartía con el Na. El O se queda siempre con el par electrónico que le cuesta menos.



Esto es debido a que la electronegatividad del H es mucho mayor que la del Na en el segundo caso, mientras que es mejor que la del Cl, en el primero. Por lo tanto depende de la diferencia de electronegatividades entre el elemento X y el H(2,1) en la escala de Pauling. Si $EN(X) - EN(H) > 0$, se comportará como ácido si < 0 , será una base.

Si tomáramos el periodo 3 del sistema periódico formulando las combinaciones con oxígeno e hidrógeno normales, y sabiendo que la electronegatividad aumenta hacia la derecha en dicho sistema, tendríamos:

Por lo tanto sólo son correctas las propuestas b y c

aumenta la electronegatividad \rightarrow

GRUPOS		p ¹	p ²	p ³	p ⁴	p ⁵
		13	14	15	16	17
3	KOH	Al(OH) ₃	H ₄ SiO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄
	base muy fuerte	base débil anfótero	ácido débil	ácido menos débil	ácido fuerte	ácido muy fuerte

62. Gallais en 1947 establecía que si la electronegatividad de X en la fórmula general XO_m(OH)_n era mayor que 1,7, el compuesto sería ácido. Pauling, ese mismo año dijo que cuanto mayor fuera m para el mismo X sería más fuerte el ácido. Por este motivo la serie de oxoácidos del cloro, la fuerza ácida ordenada de mayor a menor será:

a) HClO > HClO₂ > HClO₃ > HClO₄

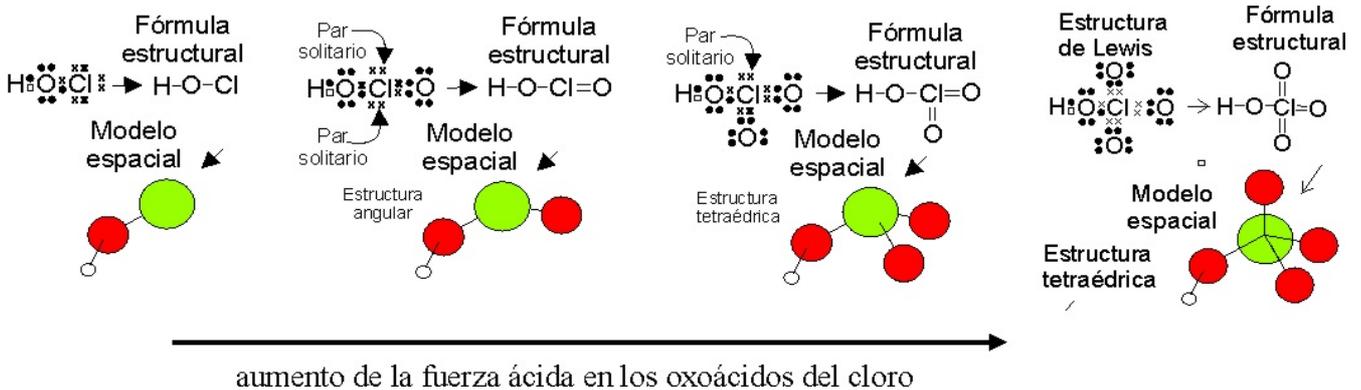
b) HClO₃ > HClO₂ > HClO₄ > HClO

c) HClO₄ > HClO₃ > HClO₂ > HClO

d) HClO > HClO₄ > HClO₃ > HClO₂

Solución:

Por lo dicho antes, todos los factores que modifiquen la electronegatividad del elemento que da nombre al ácido influirán en su fuerza. Como por ejemplo el aumento de la valencia, por combinación con grupos oxo (=O). Así para el caso de los oxoácidos del cloro:



Por lo tanto la propuesta correcta es la c

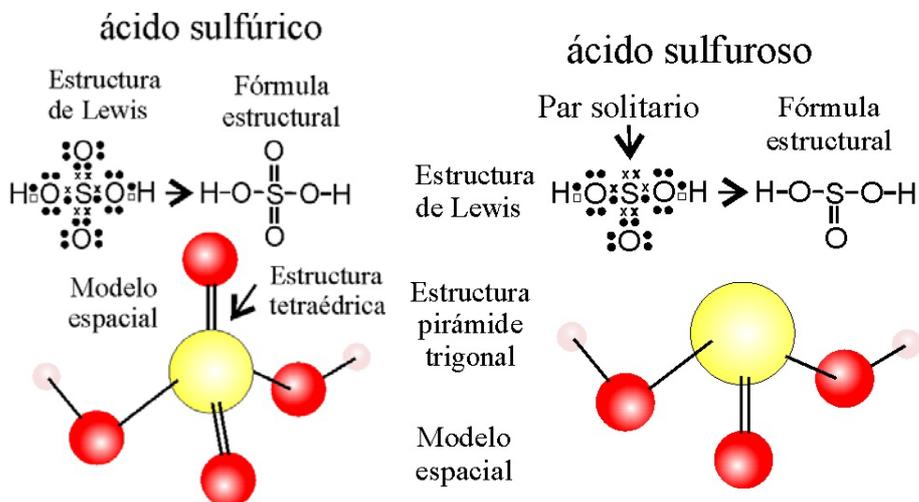
63*. En el Tratado elemental de Química, el mejor texto de química escrito antes del siglo XIX, Lavoisier, escribe: “Al ácido volátil del azufre, Stahl lo llama ácido sulfuroso. Nosotros hemos conservado el nombre y hemos dado el de sulfúrico al ácido del azufre completamente saturado de oxígeno”. Sabemos que el segundo es un ácido fuerte, mientras que el primero lo es débil. Esto es debido a que:

- En el sulfúrico el S tiene mayor electronegatividad
- Ambos tienen la misma electronegatividad pero el sulfuroso tiene más hidrógenos
- El sulfuroso tiene menos oxígenos no unidos al hidrógeno
- El sulfúrico tiene un pK mayor

Solución:

Por ejemplo si queremos comparar la fuerza de los ácidos sulfúrico y sulfuroso, explicándolo por su estructura tendríamos que el ácido sulfúrico con S^{6+} , y dos grupos oxo, sería mucho más fuerte ($pK=-5,2$) que el sulfuroso con S^{4+} , y un solo grupo oxo ($pK=1,85$), en la primera disociación. Los grupos oxo aumentan la electronegatividad del elemento por eso el sulfúrico es fuerte mientras que el sulfuroso es débil.

Son correctas las propuestas a y c.



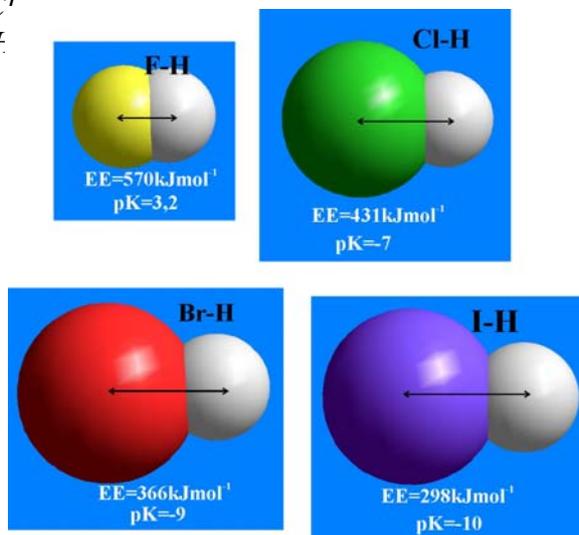
64. Hasta después que Davy en 1810, determinó que el ácido de la sal marina, no tenía oxígeno sino hidrógeno, no se estudiaron como ácidos las disoluciones acuosas de los hidruros de los no metales H_nX . En este caso la disociación depende de la energía de enlace, por eso si ordenamos los hidrácidos de los halógenos por su fuerza ácida de menor a mayor, diremos que el orden más correcto será:

- $HCl < HF < HBr < HI$
- $HI < HF < HBr < HCl$
- $HF < HCl < HBr < HI$
- $HCl < HBr < HCl < I$

Solución:

La fuerza relativa de los hidrácidos, depende de la energía de enlace X-H, cuando mayor sea el ácido será más débil, porque se disociará peor, por eso el HF, es más débil que el HCl, y este más débil que el HBr, o sea que la fuerza aumenta cuanto menor es la electronegatividad del elemento X, dentro de cada grupo como se aprecia en la figura. Sin embargo de izquierda a derecha en el sistema periódico aumenta la electronegatividad y la fuerza del ácido disminuye, y su pK aumenta.

Por esto motivo la única propuesta correcta es la c



65. Mientras que en la primera disociación de los ácidos del grupo 16, XH_2 , sus pK varían: SH_2 , 7- SeH_2 , 3,89- TeH_2 , 2,6, los del grupo 17, con excepción del HF, son negativos, ello es debido a que:

- Los del grupo 16, son ácidos fuertes
- Los elementos del grupo 16 tienen menor electronegatividad que los del 17
- La energía de enlace X-H es mayor
- Los del grupo 17, son ácidos débiles

Solución:

Por lo dicho en test anteriores sólo es correcta la propuesta b

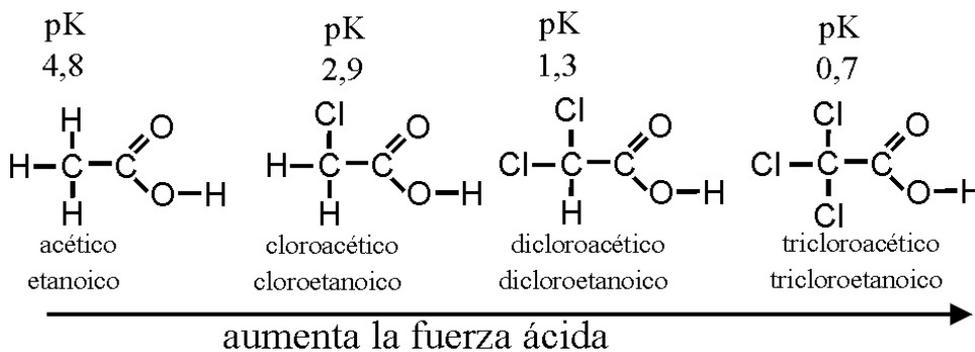
66. Se ha visto el papel de la electronegatividad en la determinación de la fuerza de los ácidos, por eso es importante comprender los factores que la modifican, ya que podrían aumentarla o disminuirla así si te dicen de ordenar de menor a mayor los ácidos producidos por la sustitución de los hidrógenos por Cl, en el ácido acético, dirías que el orden correcto de la fuerza ácida sería:

- $CH_3COOH < CHCl_2-COOH < CH_2Cl-COOH < CCl_3-COOH$
- $CH_3COOH < CCl_3-COOH < CH_2Cl-COOH < CHCl_2-COOH$
- $CCl_3COOH < CHCl_2-COOH < CH_2Cl-COOH < CH_3-COOH$
- $CH_3COOH < CH_2Cl-COOH < CHCl_2-COOH < CCl_3-COOH$

Solución:

Basándose en lo explicado antes, se podría modificar la fuerza de un ácido, alterando la electronegatividad del elemento que lo forma, lo cual se puede hacer por la acción de átomos o grupos más electronegativos. Así por ejemplo, el caso de clorar el ácido etanoico, sustituyendo el H del carbono2, sucesivamente por cloros.

El pK varía entre 4,8 y 0,7, siendo este último un ácido mucho más fuerte. Si en vez de Cl, se sustituyera por F, elemento más electronegativo, la fuerza ácida todavía aumentaría más. Así el tri-fluoroetanoico tiene un pK de 0,2. En cambio el yodoacético, obtenido al sustituir un H por un I, tiene un pK 3,2. Este efecto se conoce como inductivo. En las series dadas sólo es correcta la d.



67*. El ácido 2-cloropropanoico tiene una constante ácida de $1,6 \cdot 10^{-3}$, sin embargo la del 3-cloropropanoico, es $8 \cdot 10^{-5}$, y la del propanoico 10^{-5} , con lo cual el ácido más fuerte será el primero. Esto se debe a que:

- El efecto inductivo del Cl es mayor en el 2-cloropropanoico
- El cloro ejerce mayor efecto cuanto más cerca está del grupo ácido
- La electronegatividad del C del grupo ácido aumenta por acción del Cl
- El cloro atrae al H del grupo ácido

Solución:

Cuanto más próximo esté el grupo o átomo que ejerce efecto inductivo, del grupo ácido más efecto producirá, por eso son correctas las propuestas a, b y c.

68*. El ácido 2-clorobutanoico tiene un pK de 2,86, mientras que el 3-clorobutanoico y el 4-clorobutanoico, lo tienen respectivamente 4,05 y 4,52. Ello se debe a :

- El efecto inductivo del Cl es mayor en el 2-clorobutanoico
- El cloro ejerce mayor efecto cuanto más cerca está del grupo ácido
- La electronegatividad del C del grupo ácido aumenta por acción del Cl
- El cloro atrae al H del grupo ácido

Solución:

Por lo dicho antes las correctas serán a, b y c

69. El etanol tiene un pK de 16, sin embargo el fenol, lo tiene de 10, y por lo tanto es un ácido menos débil. Esto es debido a que:

- Tiene mayor masa molar
- Tiene un núcleo bencénico
- La carga de la forma disociada se estabiliza en la nube pi bencénica
- Tiene mayor electronegatividad

Solución:

Ello es debido a el equilibrio en la disociación $C_6H_5 - OH \rightleftharpoons C_6H_5 O^- + H^+$, dado que la forma disociada con carga negativa se encuentra estabilizada por deslocalización de la carga en la nube bencénica, porque lo que el equilibrio se desplaza hacia la derecha, explicando el comportamiento ácido del fenol. Sólo son correctas las propuestas b y c.

70*.Hasta 1923, toda la química de los ácidos y las bases, se basaba en que dichos compuestos se encontraban en disoluciones acuosas, y por lo tanto su fuerza como ácido o como base se medía frente al agua, que ejerce un efecto nivelante, o sea que frente al agua el ácido perclórico y el nítrico tenían la misma fuerza. En ese año Brönsted y Lowry independientemente enunciaron la teoría protónica para ácidos y bases, con lo cual se generalizó el concepto, creando los sistemas conjugados con dos ácidos y dos bases, para estudiarlos es fundamental saber que especie actúa como ácido, dando protones y cuál, como base, aceptándolos y para ello se necesita saber quien es el ácido más fuerte, sabiendo además que cuanto más débil es un ácido, más fuerte será su base conjugada conjugado.

Así si se mezclan ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico dirás que en el sistema conjugado:

- a) El HF, actúa como base
- b) Sólo existen dos especies
- c) El ion cloruro es un ácido
- d) El ácido más fuerte es la especie H_2F^+

Solución:

El sistema conjugado sería $HF + HCl \times H_2F^+ + Cl^-$. Como el HCl es mas fuerte que el HF, hará que este actúe como base. En este caso el HF será una base débil, en cambio su ácido conjugado el H_2F^+ , será un ácido fuerte dado que "Cuanto más débil es una base, mas fuerte será su ácido conjugado y viceversa; cuando más débil es un ácido, más fuerte será su base conjugada". Son correctas las propuestas a y d.

71. En los sistemas conjugados dados

- a) + $H_2O = CO_3^{2-} + H_3O^+$
- b) $NH_4^+ + OH^- = H_2O + \dots\dots\dots$
- c) + $H_2O = H_3O^+ + SO_4^{2-}$
- d) $H_3O^+ + NH_3 \times H_2O + \dots\dots\dots$

Las especies que faltan para completarlos , son siguiendo el orden:

- a) H_3O^+
- b) NH_3
- c) H_2SO_4
- d) NH_4^+

Solución:

Basta en considerar los equilibrios ya sea directamente ya de forma inversa, para conocer las especies que faltan. En el a, caso inverso, el ion oxonio H_3O^+ , da un protón produciendo el hidrógenocarbonato HCO_3^- , por lo tanto la respuesta es incorrecta. En el b, es correcta, así como en el d, mientras que en el c, deberá producirse un hidrógenosulfato, como especie ácida frente al agua.

72. Cuando en tu casa cuecen repollo, enseguida notas un cierto olor desagradable a "huevos podridos", debido al desprendimiento de sulfuro de hidrógenos en la calefacción, tal como en los huevos deteriorados debido a la descomposición de la albúmina. El sulfuro de hidrógeno, fue llamado por ello, por Scheele, en 1780, gas hepático (así olía el aliento de los enfermos del hígado),y gas hediondo del azufre. Al disolverse en el agua, produce un ácido diprótico:el sulfhídrico. Sin embargo si lo enfrentáramos al ácido clorhídrico, las especies que se producirían en el sistema conjugado serían:

- a) $HCl, H_2Cl^+, H_3S^+, H_2S$
- b) $HCl, H_2Cl^+, H_3S^-, H_2S$
- c) HCl, HCl, H_2S^+, H_2S
- d) HCl, Cl^-, H_3S^+, H_2S

Solución:

Teniendo en cuenta la fuerza comparada de los hidrácidos de los elementos de los grupos 16 y 17, el HCl se comportará como ácido mientras que el H_2S , será una base, y el sistema conjugado se enunciará así $HCl + H_2S \rightleftharpoons Cl^- + H_3S^+$. Por lo tanto la única propuesta correcta es la d.

73. el cloroacético tiene un pK de 2,85 mientras que el yodoacético lo tiene de 3,12. Si mezclas cloroacético y yodoacético, dirás que en dicho equilibrio las especies que funcionan como ácidos de Brönsted-Lowry serán:

- a) $ClCH_2-COOH$ y ICH_2-COOH
- b) $ClCH_2-COOH$ y $ICH_2-COOH_2^+$
- c) $ClCH_2-COO^-$ y ICH_2-COOH
- d) $ClCH_2-COOH_2^+$ y ICH_2-COO^-

Solución:

Teniendo en cuenta lo explicado anteriormente sobre el efecto inductivo comparado que ejercen los grupos Cl y I, el sistema conjugado de Brönsted-Lowry sería: $ClCH_2-COOH + ICH_2COOH \rightleftharpoons ClCH_2-COO^- + ICH_2COOH_2^+$, siendo los ácidos $ClCH_2-COOH$ y $ICH_2-COOH_2^+$, éste último más fuerte.

74. El ácido fluoroacético (2-fluoroetanoico) es un veneno metabólico importante, pues 2,5 mg. del mismo por kg. de masa de la persona que lo toma, es una dosis letal, por interferir en el ciclo de Krebs que regula la ruta metabólica del aprovechamiento energético de los alimentos. Si lo dispusieras frente al acético las especies de carácter básico producidas en un sistema conjugado serían:

- a) FCH_2-COOH y $CH_3-COOH_2^+$ b) FCH_2-COO^- y $CH_3-COOH_2^+$
 c) FCH_2-COO^- y CH_3-COOH d) $FCH_2-COOH_2^+$ y CH_3-COO^-

mientras que lo dispusieras frente al 2-cloroacético, las ácidas serían:

- a) FCH_2-COOH y $ClCH_2-COOH$ b) FCH_2-COOH y $ClCH_2-COOH_2^+$
 c) FCH_2-COO^- y $ClCH_2-COOH$ d) $FCH_2-COOH_2^+$ y $ClCH_2-COO^-$

Solución:

Teniendo en cuenta lo explicado anteriormente sobre el efecto inductivo comparado que ejercen los grupos F y Cl, el primer sistema conjugado de Brönsted-Lowry sería:

$FCH_2 - COOH + CH_3COOH \rightleftharpoons FCH_2 - COO^- + CH_3COOH_2^+$, siendo las bases CH_3-COOH y FCH_2-COO^- , ésta última más fuerte. Es correcta la propuesta c.

En el segundo sistema sería $FCH_2 - COOH + ClCH_2COOH \rightleftharpoons FCH_2 - COO^- + ClCH_2COOH_2^+$, siendo los ácidos FCH_2-COOH y $ClCH_2-COOH_2^+$, éste último más fuerte. Es correcta la propuesta b.

75. Si te dicen en qué se parecen farol y fenol, dirás que en su terminación, pues aparentemente no se relacionan. Sin embargo ambos significan lo mismo: "yo alumbró", pues procedían del griego phaino. El fenol llamado antes ácido carbólico, por Runge, su descubridor en 1833, recibe aquel nombre por asociación con el benzol, descubierto por Faraday 9 años antes entre los residuos del gas del alumbrado londinense. También antes del nombre actual, fue denominado por Laurent en 1842, ácido fénico, Si disolvemos el fenol en etanol absoluto, y recuerdas test anteriores, el sistema conjugado resultante sería:

- a) $CH_3CH_2OH + C_6H_5OH \rightleftharpoons CH_3CH_2O^- + C_6H_5OH_2^+$
 b) $CH_3CH_2OH_2 + C_6H_5OH \rightleftharpoons CH_3CH_2OH + C_6H_5OH_2^+$
 c) $CH_3CH_2OH + C_6H_5OH \rightleftharpoons CH_3CH_2OH^+ + C_6H_5O^-$
 d) $CH_3CH_2OH + C_6H_5OH \rightleftharpoons CH_3CH_2OH + C_6H_5O^-$

Solución:

Teniendo en cuenta el carácter ácido de fenol frente al etanol (test 69) el sistema conjugado de Brönsted-Lowry sería:

$CH_3CH_2OH + C_6H_5OH \rightleftharpoons CH_3CH_2OH^+ + C_6H_5O^-$, con el fenol actuando como ácido y el etanol como base, tal como se propone en c.

76. En el año 1793, Lowitz, haciendo pasar una corriente de gas de sal marina sobre acetum, obtuvo ácido monocloroacético y tricloroacético, si sus pK respectivos son 2,9 y 0,7. Dirás que al mezclarlos formando un sistema conjugado la base más débil será:

- a) $ClCH_2COOH$ b) $Cl_3C - COOH$
 c) $ClCH_2COO^-$ d) $Cl_3C - COO^-$

Solución:

Teniendo en cuenta lo explicado en el test 66, el equilibrio del sistema conjugado de Brönsted-Lowry sería:

$Cl_3C - COOH + ClCH_2COOH \rightleftharpoons Cl_3C - COO^- + ClCH_2COOH_2^+$, esta última especie será el ácido más fuerte.

mientras que el monocloroacético será una base débil. La respuesta correcta es la a.

77. Dados los pares $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ($\text{pK}_a=4,8$), $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ($\text{pK}_a=2,2$); $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ ($\text{pK}_a=7$) dirás que el ácido más fuerte de las especies dadas es el:

- a) CH_3COOH b) H_3PO_4 c) H_2S d) H_2PO_4^-

mientras que la base conjugada mas fuerte será:

- a) CH_3COO^- b) H_2PO_4^- c) HS^- d) HPO_4^{2-}

DATOS: $\text{pK}_w=14$.

Solución:

Si se ordenan según pK_a . Cuanto más alto, sea la K_a será más pequeña y el ácido más débil. Por lo tanto: $2^\circ > 1^\circ > 3^\circ$. Es correcta la propuesta b

Como $\text{pK}_a + \text{pK}_b = 14$, se calculan los pK_b , y se ordenan para las bases conjugadas. Por lo tanto: $3^\circ > 1^\circ > 2^\circ$. Es correcta la propuesta c.

78. Dados los pK de los pares en equilibrio:

- 1) $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^- = 4,8$; 2) $\text{HF}/\text{F}^- = 2,8$; 3) $\text{HCN}/\text{CN}^- = 10$

dirás que el ácido más fuerte de las especies dadas es el:

- a) CH_3COOH b) HCN c) HF d) $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$

mientras que la base conjugada mas fuerte será:

- a) CH_3COO^- b) CN^- c) F^- d) HCN

DATOS: $\text{pK}_w=14$.

Solución:

Operando como en el test anterior, se ordenan según pK_a . Cuanto más alto, sea la K_a será más pequeña y el ácido más débil. Por lo tanto $\text{HF} > \text{CH}_3\text{-COOH} > \text{HCN}$. La respuesta correcta es la c.

Como $\text{pK}_a + \text{pK}_b = 14$, se calculan los pK_b , y se ordenan para las bases conjugadas. Por lo tanto: $\text{CN}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^-$ Es correcta la propuesta b.

79. Con los datos que se dan dirás que el orden de mayor a menor basicidad de las bases conjugadas de los ácidos HNO_2 , HClO , HF y HCN es:

- a) $\text{NO}_2^- > \text{ClO}^- > \text{F}^- > \text{CN}^-$ b) $\text{NO}_2^- > \text{CN}^- > \text{ClO}^- > \text{F}^-$

- c) $\text{CN}^- > \text{ClO}^- > \text{F}^- > \text{NO}_2^-$ d) $\text{CN}^- > \text{ClO}^- > \text{NO}_2^- > \text{F}^-$

mientras que el orden de mayor a menor fuerza ácida de los ácidos conjugados de las bases NO_2^- , ClO^- , NH_3 y CH_3COO^- es:

- a) $\text{HNO}_2 > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{HClO} > \text{NH}_4^+$

- b) $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{HClO} > \text{NH}_4^+ > \text{HNO}_2$

- c) $\text{HClO} > \text{NH}_4^+ > \text{HNO}_2 > \text{CH}_3\text{COOH}$

- d) $\text{NH}_4^+ > \text{HNO}_2 > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{HClO}$

Datos: $\text{pK}_a \text{HClO} = 7,4$ / $\text{pK}_a \text{HF} = 3,20$ / $\text{pK}_a \text{HCN} = 9,21$ / $\text{pK}_a \text{NH}_4^+ = 9,25$ / $\text{pK}_a \text{CH}_3\text{COOH} = 4,76$

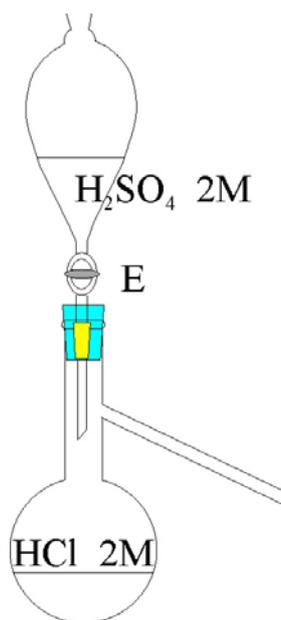
/ $\text{pK}_a \text{HNO}_2 = 3,25$

Solución:

Las bases conjugadas se producen por la pérdida del protón de los ácidos, y su pK_b se obtiene restando a 14, el pK ácido, y cuando menor sea, más fuerte será la base (mayor basicidad). Por lo tanto:

$\text{pK}_b \text{CN}^- = 14 - 9,21 = 4,79$ / $\text{pK}_b \text{ClO}^- = 14 - 7,4 = 6,6$ / $\text{pK}_b \text{NO}_2^- = 14 - 3,25 = 10,75$ / $\text{pK}_b \text{F}^- = 14 - 3,2 = 10,8$. Según lo dicho la propuesta correcta será la d.

En el segundo caso, como se dan directamente los datos, basta ordenarlos de menor a mayor. La propuesta correcta es la a.

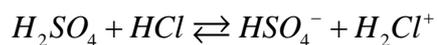
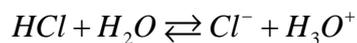
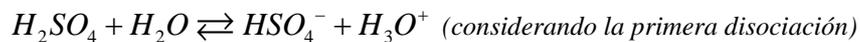


80. Si en el esquema de la figura abres la llave E del embudo de decantación que contiene una disolución de ácido sulfúrico concentrado, goteando sobre la disolución de ácido clorhídrico. La especie química que se comportará como ácido más fuerte de todas las existentes en el balón será:

- a) H_2SO_4 b) H_3O^+ c) HCl d) H_2Cl^+

Solución:

Tendríamos los siguientes equilibrios ácido-base:



Dado que el agua ejerce un efecto nivelante frente a ácidos fuertes, la especie ácida más fuerte será el H_2Cl^+ . Por lo tanto la propuesta correcta es la d, ya que el HCl se comporta como una base débil, y su ácido conjugado será el más fuerte.

