



Ejercicios Tema 3A: Reactividad ácido-base

Prof. Responsable: José María Moratal Mascarell. Catedrático de Química Inorgánica (jose.m.moratal@uv.es)

Ejercicios Tema 3A: Reactividad ácido-base

1.- Determina el valor del pK_a del H_2O . Dato: $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$ (a 25 °C)

• **Solución:**

- la base conjugada del ácido H_2O es el OH^-



$$- K_a(H_2O) = [H_3O^+] \cdot [OH^-] / [H_2O] = K_w / [H_2O]$$

$$- K_a(H_2O) = 10^{-14} / 55,5 = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

$$- pK_a = 15,74$$

Ejercicios Tema 3A: Reactividad ácido-base

2.- a) El fluoruro de hidrógeno es un ácido fuerte cuando se disuelve en amoníaco líquido: escribe una ecuación química que represente este proceso. b) El fluoruro de hidrógeno se comporta como una base cuando se disuelve en ácido sulfúrico puro: escribe una ecuación química que represente el equilibrio ácido-base e identifica los pares ácido-base conjugados.

• **Solución:**



– NH_3 es mejor aceptor protónico que el H_2O



– base 1 + ácido 2 \rightarrow ácido 1 + base 2

– H_2SO_4 es un buen dador protónico

– pero HF es peor aceptor protónico que H_2O

Ejercicios Tema 3A: Reactividad ácido-base

3.- Responde de manera razonada las cuestiones siguientes: a) ¿qué ácido es más fuerte, el hipocloroso, $\text{HClO}(\text{ac})$ o el nitroso, $\text{HNO}_2(\text{ac})$? b) ¿el seleniuro de hidrógeno H_2Se , es un ácido más fuerte o más débil que el sulfuro de hidrógeno? c) el nitrato de zinc es soluble en agua y la disolución resultante es débilmente ácida: escribe una ecuación química para sugerir una explicación.

• **Solución:**



– $\text{HClO} \rightarrow (\text{OH})\text{Cl}$, $m = 0$; $\text{HNO}_2 \rightarrow (\text{OH})\text{NO}$, $m = 1$

– es más fuerte el HNO_2

– la acidez aumenta con el número “m” (nº de oxígenos terminales no hidroxílicos)

» mayor deficiencia electrónica sobre X y, por lo tanto, mayor polarización del enlace O–H

▪ b) el enlace H–X se debilita al descender en el grupo facilitando la ionización

– como el enlace H–Se es más débil que H–S, el H_2Se es un ácido más fuerte



– $\text{pK}_a\{[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}\} \cong 9,0$

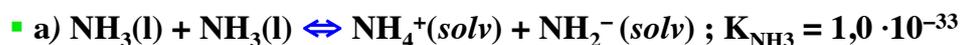
Ejercicios Tema 3A: Reactividad ácido-base

4.- La constante de autoionización del $\text{NH}_3(\text{l})$ puro es $1,0 \cdot 10^{-33}$.

a) Calcula la concentración de ión amonio en el amoníaco líquido.

b) Calcula la concentración de ión amonio en una disolución amoniacal de amida de sodio, NaNH_2 , cuya concentración es 1 M.

• **Solución:**



– BC) $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_2^-] = x \rightarrow 1,0 \cdot 10^{-33} = x^2$

– $[\text{NH}_4^+] = (1,0 \cdot 10^{-33})^{1/2} = 3,16 \cdot 10^{-17} \text{ M}$

▪ b)

– BC) $[\text{NH}_4^+] + [\text{Na}^+] = [\text{NH}_2^-]$; $[\text{NH}_4^+] = x \rightarrow x + 1 = [\text{NH}_2^-]$;

– la adición de $[\text{NH}_2^-]$ desplaza el equilibrio de autoionización hacia la izquierda

» por lo tanto $x < 3,16 \cdot 10^{-17} \text{ M}$

– $1,0 \cdot 10^{-33} = (1+x) x$; como $x \ll 1 \rightarrow x \cong 1,0 \cdot 10^{-33}$

– $[\text{NH}_4^+] \cong 1,0 \cdot 10^{-33} \text{ M}$

5

Ejercicios Tema 3A: Reactividad ácido-base

5.- Ordena las siguientes sustancias según su fuerza como ácidos en disolución acuosa, justificando la respuesta: H_2Te , HI , H_2S , H_3P , H_2Se .

• **Solución:**



▪ **ácidos hidrácidos:**

– i) en un período la acidez aumenta con la electronegatividad χ del átomo X unido a H (de izquierda a derecha)

– ii) en un grupo la acidez aumenta al descender en el grupo ya que el enlace H–X se debilita

▪ **Conclusión:** $\text{HI} > \text{H}_2\text{Te} > \text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_3\text{P}$

6

Ejercicios Tema 3A: Reactividad ácido-base

6.- Ordena las siguientes sustancias según su fuerza como ácidos en disolución acuosa, justificando la respuesta: HNO_3 , HIO , H_3PO_2 , H_2SeO_4 , HClO , HClO_4 , H_5IO_6 , HBrO .

• **Solución:**

- **Factores determinantes de la acidez de los oxoácidos $(\text{OH})_n\text{XO}_m$**
 - n° de átomos de oxígeno terminales no hidroxílicos m (grupos oxo) unidos al átomo central X
 - **Justificación:** cuanto mayor sea el n° de átomos de Oxígeno-oxo unidos al átomo central X , mayor será la deficiencia electrónica sobre el átomo central X , y mayor será la polarización del enlace $\text{O}-\text{H}$
- **En oxoácidos con igual m y análoga estructura otro factor a considerar sería**
 - para oxoácidos con un mismo valor de m (grupos oxo) y estructura similar, cuanto mayor sea la electronegatividad del átomo central X al que está unido el grupo $\text{O}-\text{H}$ mayor será la acidez
 - **Justificación:** cuanto mayor sea la electronegatividad de X , mayor será la polarización del enlace $\text{O}-\text{H}$

7

Ejercicios Tema 3A: Reactividad ácido-base

6.- Ordena las siguientes sustancias según su fuerza como ácidos en disolución acuosa, justificando la respuesta: HNO_3 , HIO , H_3PO_2 , H_2SeO_4 , HClO , HClO_4 , H_5IO_6 , HBrO .

• **Solución:**

- | | | | | |
|------------------|--|--|--|-----------------|
| ▪ valor de m : | 0 | 1 | 2 | 3 |
| – | $\text{HIO}, \text{HClO}, \text{HBrO}$ | $\text{H}_3\text{PO}_2, \text{H}_5\text{IO}_6$ | $\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SeO}_4$ | HClO_4 |
- **Conclusión:** $\text{HIO} < \text{HBrO} < \text{HClO} < \text{H}_3\text{PO}_2, \text{H}_5\text{IO}_6 < \text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SeO}_4 < \text{HClO}_4$

8

Ejercicios Tema 3A: Reactividad ácido-base

7.- Una disolución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,1M tiene un $\text{pH} \approx 4,2$. Justifica por qué ésta disolución es ácida.

• **Solución:**

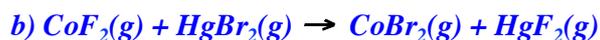
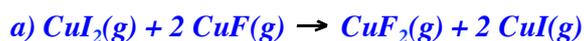
- El ión Cu^{2+} es un catión polarizante, originando la polarización del enlace O–H del agua coordinada, facilitando así la cesión de H^+



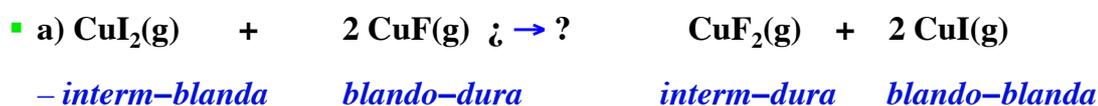
9

Ejercicios Tema 3A: Reactividad ácido-base

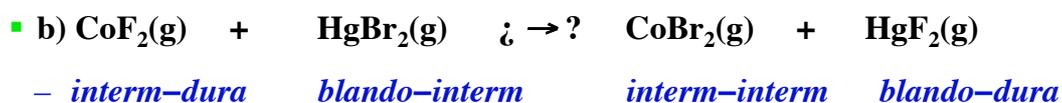
8.- ¿Ocurrirán las siguientes reacciones en fase gaseosa a alta temperatura? Justifica la respuesta teniendo en cuenta la regla HSAB.



• **Solución:**



– desplazada hacia productos (ocurrirá la reacción)



– desplazada hacia reactivos (no ocurrirá la reacción)



10

Ejercicios Tema 3A: Reactividad ácido-base

9.- Dados los siguientes equilibrios en medio acuoso:



Indica si es probable que la constante de equilibrio, en cada caso, sea mayor o menor que 1.

• **Solución:**



blando–“*dura*” *duro*–*blanda* *blando*–*blanda* *duro*–“*dura*”

$$K > 1$$



blando–*blanda* *duro*–“*dura*” *blando*–“*dura*” *duro*–*blanda*

$$K < 1$$

11

Ejercicios Tema 3A: Reactividad ácido-base

10.- La base débil hidracina, NH_2-NH_2 , puede formar un ácido diprótico, $^+H_3N-NH_3^+$.

a) Escribe ecuaciones químicas que muestren los dos equilibrios.

b) Cuando la hidracina se disuelve en el agua ¿cuál de las tres especies de hidracina estará presente en menor concentración?

• **Solución:**

▪ a)



▪ b) como la hidracina es una base débil, la especie monoprotonada, $NH_2-NH_3^+$, aún será más débil como base

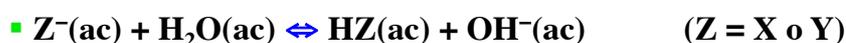
– por lo tanto, cuando se disuelve la hidracina en agua la especie que estará presente en más baja concentración será $^+NH_3-NH_3^+(ac)$

12

Ejercicios Tema 3A: Reactividad ácido-base

11.- Se preparan sendas disoluciones acuosas de dos sales de sodio, NaX y NaY, de la misma concentración. La disolución de NaX tiene un pH de 7,3 y la de NaY pH = 10,9. Justifica cuál de los ácidos HX o HY es más fuerte.

• **Solución:**



- como la disolución de NaX es la que tiene menor pH implica que X⁻ es una base más débil que Y⁻
- consecuentemente, el ácido conjugado de X⁻, HX, será un ácido más fuerte que HY

13

Ejercicios Tema 3A: Reactividad ácido-base

12.- El cloruro de nitrosilo, NOCl, puede usarse como disolvente no acuoso. El NOCl sufre la siguiente autoionización:



- a) Identifica cuál de los iones es un ácido de Lewis y cuál es una base de Lewis.
- b) Escribe una ecuación ajustada para la reacción entre (NO)AlCl₄ y [(CH₃)₄N]Cl.

• **Solución:**

- a) Cl⁻ es una base de Lewis; NO⁺ es un ácido de Lewis
- b) $(\text{NO})[\text{AlCl}_4](\text{solv}) + [(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}(\text{solv}) \rightleftharpoons \text{NOCl}(\text{l}) + [(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{AlCl}_4](\text{solv})$

14

Ejercicios Tema 3A: Reactividad ácido-base

13.- Dadas las siguientes reacciones en medio acuoso:



Estas reacciones también ocurren utilizando como disolvente y reactivo el HF(l) en vez de agua.

a) Escribe las correspondientes ecuaciones en HF(l)

b) Para cada una de estas reacciones indica si el equilibrio estará más o menos desplazado hacia la derecha (productos) en comparación con la reacción en medio acuoso.

• **Solución:** a, b)



– más desplazada hacia la derecha que en H_2O

» ya que el HF es mejor dador protónico que H_2O



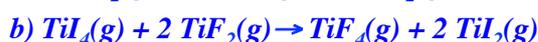
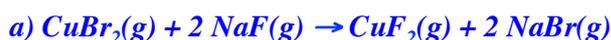
– menos desplazada hacia productos que en H_2O

» ya que el HF es peor aceptor protónico que H_2O

15

Ejercicios Tema 3A: Reactividad ácido-base

14.- ¿Ocurrirán las siguientes reacciones en fase gaseosa a alta temperatura? Justifica la respuesta considerando la regla HSAB.



• **Solución:**



– *inter-inter* *duro-duro* *inter-duro* *duro-inter*

– desplazada hacia reactivos (no debería ocurrir esta reacción)



– *duro-blanda* *“blando”-duro* *duro-duro* *“blando”-blanda*

– desplazada hacia productos (debería ocurrir esta reacción)

16