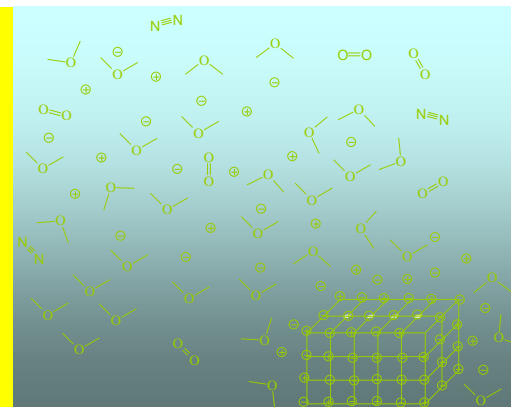




Hidratación de iones
Acidez de cationes
Basicidad de oxo aniones
Precipitación de sólidos iónicos
Ácidos y bases duros y blandos



Química Inorgánica I

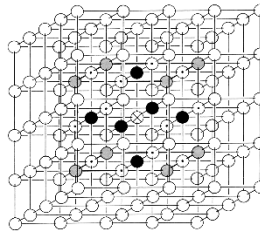




Créditos y referencias

El material que sigue está conformado por trabajo original así como material tomado de varias fuentes, entre ellas:

- “Principles of Inorganic Chemistry”, J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, Harper-Collins, NY, 1993.
- “Principles of Descriptive Inorganic Chemistry”, G. Wulfsberg, University Science Books, Mill Valley, 1991.
- También se presenta material tomado de sitios accesibles por Internet. En la medida de lo posible se menciona la dirección URL donde se puede consultar el material.



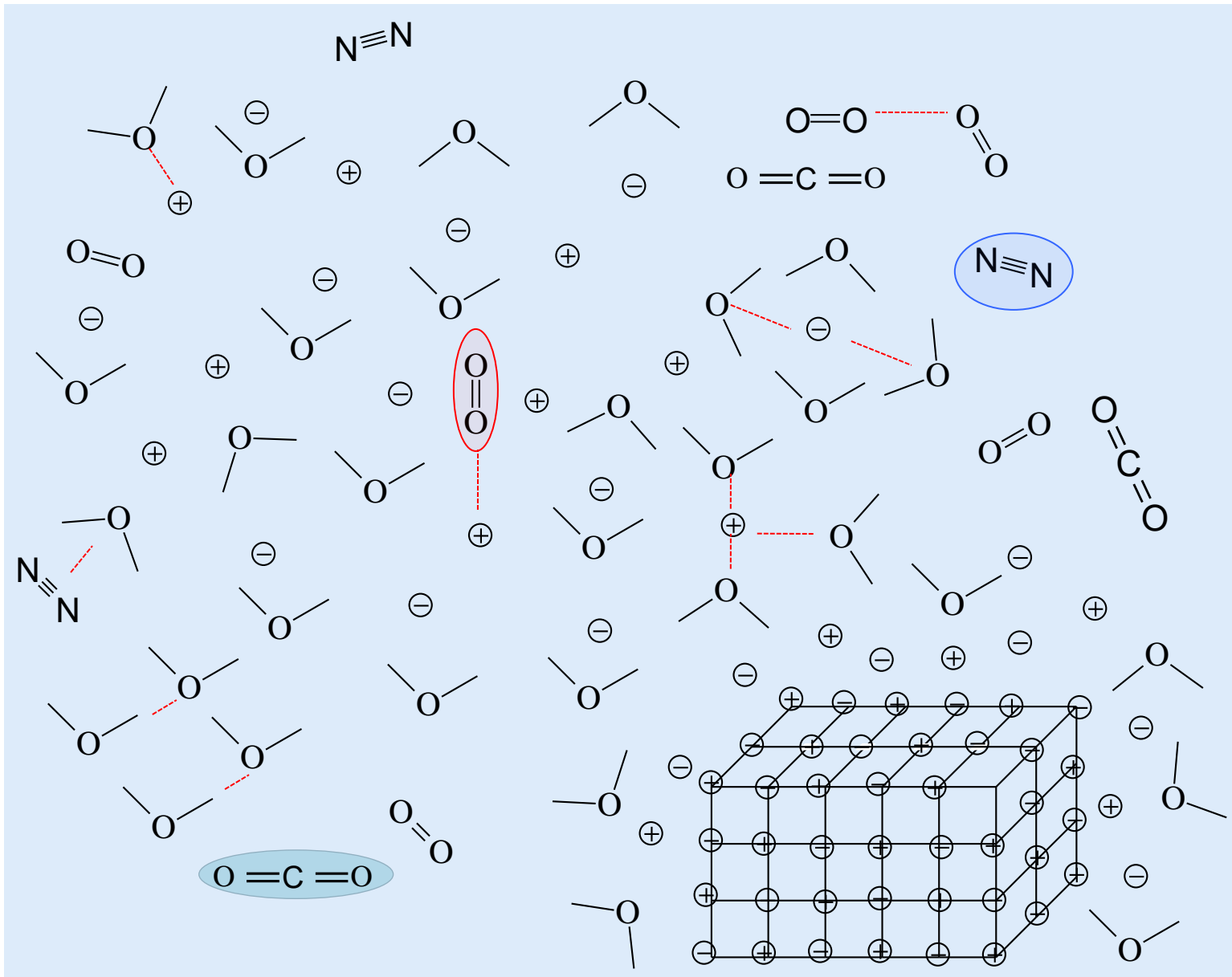
La mayoría de los elementos no se encuentran libres en la naturaleza sino en forma de compuestos iónicos o covalentes.

En agua, los iones se encuentran en forma de iones hidratados.

Los iones hidratados son producto de las interacciones ion-dipolo con el agua.

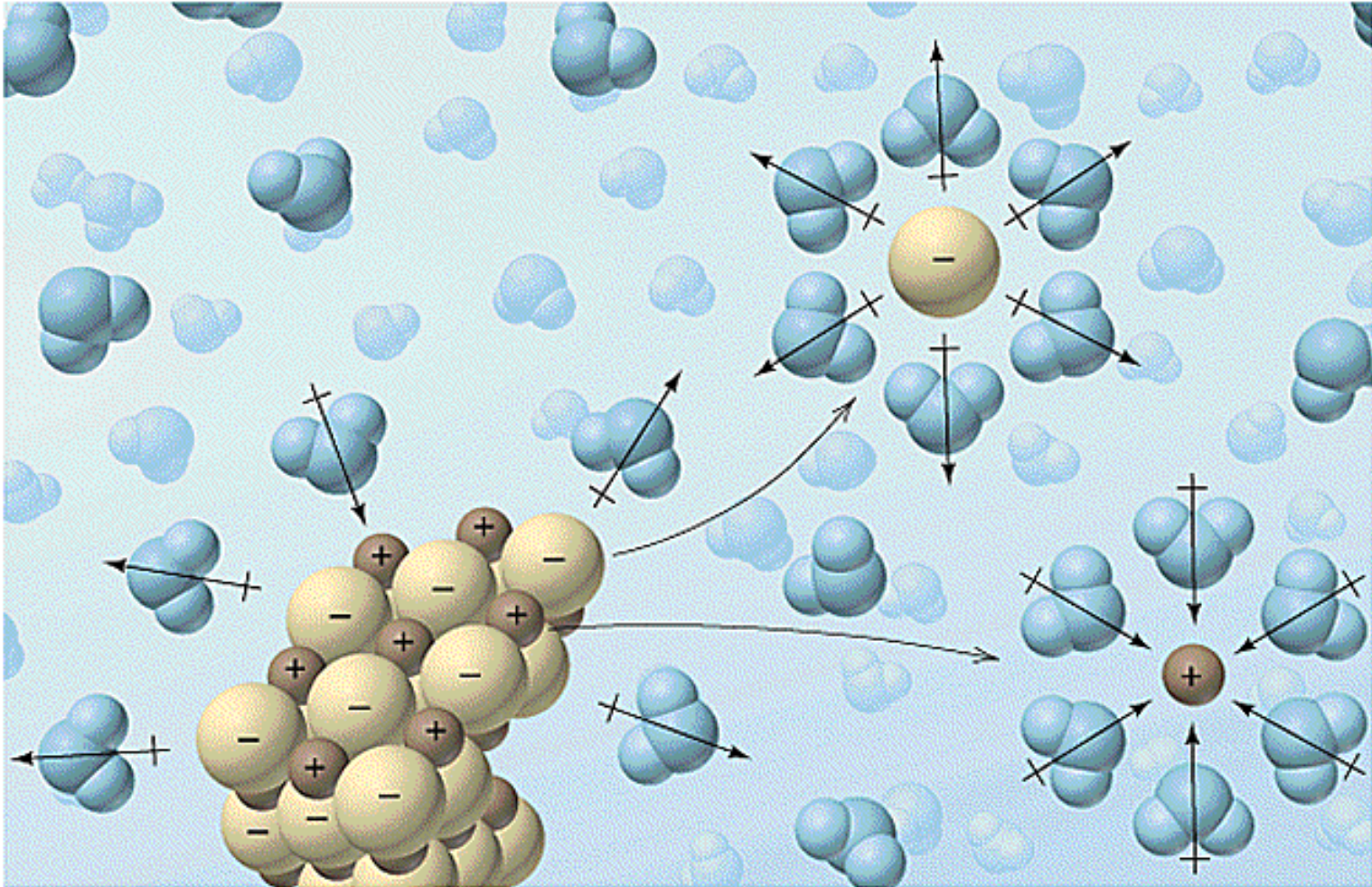


Algunas interacciones en agua





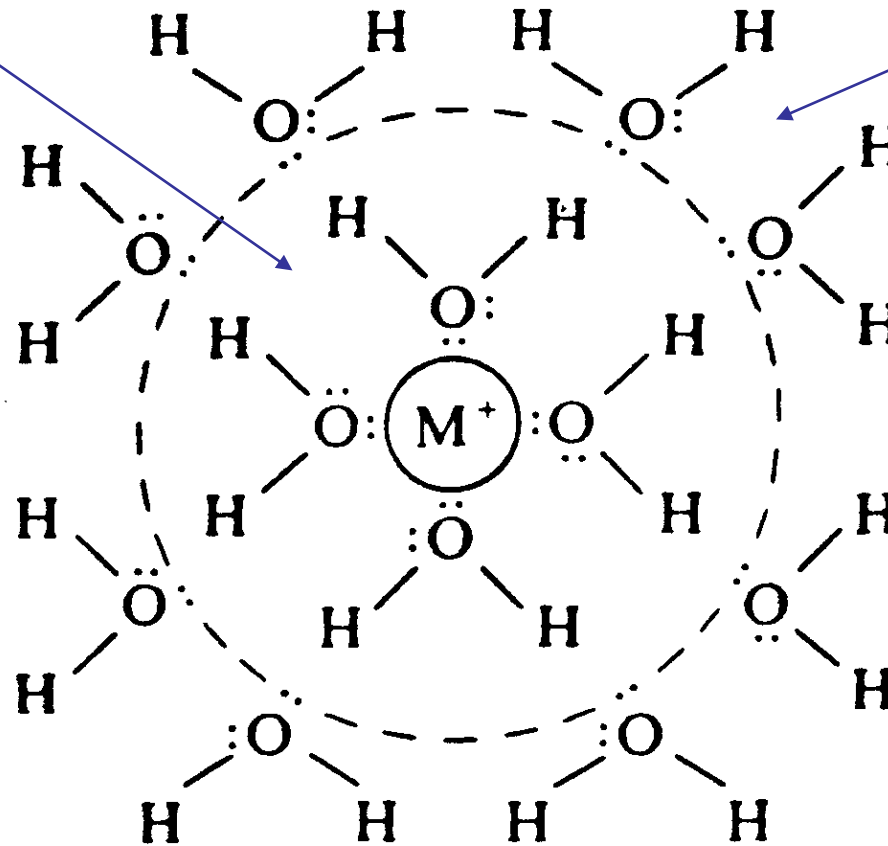
La hidratación de iones en solución





1a esfera de hidratación

2a esfera de hidratación





Números de hidratación, un criterio.

Table 3.2 Hydration Numbers and Hydrated Radii of Some Hydrated Ions

Ion	Z^2/r	Hydration Number	Hydrated Radius (pm)
Cs ⁺	0.0055	6	228
K ⁺	0.0066	7	232
Na ⁺	0.0088	13	276
Li ⁺	0.0111	22	340
Ba ²⁺	0.0268	28	
Sr ²⁺	0.0303	29	
Ca ²⁺	0.0351	29	
Mg ²⁺	0.0465	36	
Cd ²⁺	0.0549	39	
Zn ²⁺	0.0599	44	

SOURCES: Hydration numbers from A. T. Rutgers and Y. Hendrikx, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 2184 (1962). Hydrated radii from R. P. Hanzlik, *Inorganic Aspects of Biological and Organic Chemistry*, Academic Press, New York, 1976, p. 31.

NOTE: Z^2/r ratios corrected for electronegativity using equation (2.11).



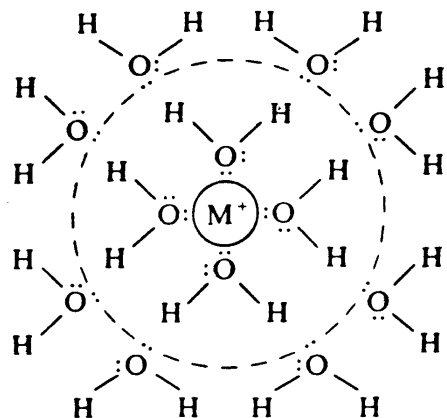
Números de hidratación, otro criterio.

Ion	n	Ion	n
Li⁺	2.8	F⁻	5.6
Na⁺	3.7	Cl⁻	2.0
K⁺	2.9	Br⁻	1.2
Mg²⁺	7.8	I⁻	0.1
Ca²⁺	6.5	OH⁻	6.4
Cu²⁺	7.6	SO₄²⁻	8.6
La³⁺	14.7	CO₃²⁻	12.8



ΔH_{hid} : entalpía de hidratación

- Es una medida de la energía involucrada cuando se hidrata una mol de iones en agua.



$$\Delta H_r = \Delta H_{hid} < 0$$

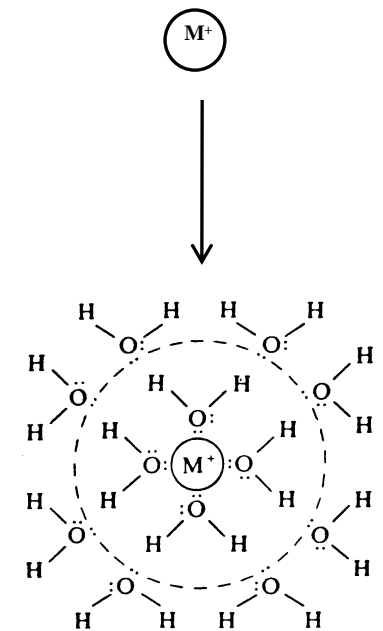
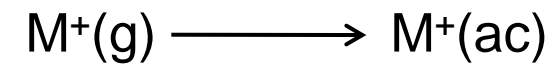
¿Por qué son exotérmicas?

Table 2.1 Hydration Enthalpies of Metal Cations (kJ/mol)

Electronegativity ≤ 1.5			Electronegativity ≥ 1.5		
ION	RADIUS	ΔH_{hyd}	ION	RADIUS	ΔH_{hyd}
+1 Ions					
Cs	181	-263	Tl	164	-326
Rb	166	-296	Ag	129	-475
K	152	-321	Cu	91	-594
Na	116	-405			
Li	90	-515			
H		-1091			
+2 Ions					
Ra		-1259	Pb	133	-1480
Ba	149	-1304	Sn		-1554
Sr	132	-1445	Cd	109	-1806
No	124	-1485	Cr	94	-1850
Ca	114	-1592	Mn	97	-1845
			Fe	92	-1920
			Co	88	-2054
			Ni	83	-2106
			Cu	91	-2100
Mg	86	-1922	Zn	88	-2044
			Be	59	-2487
+3 Ions					
Pu	114	-3441	Tl	102	-4184
La	117	-3283	In	94	-4109
Lu	100	-3758	Ga	76	-4685
Y	104	-3620	Fe	78	-4376
Sc	88	-3960	Cr	75	-4402
			Al	67	-4660
+4 Ions					
Ce	101	-6489			

Ionic radii are from Table C; hydration enthalpies are taken from J. Burgess, *Metal Ions in Solution*, Ellis Horwood, Chichester, England, 1978, pp. 182–183.

Hidratación de cationes





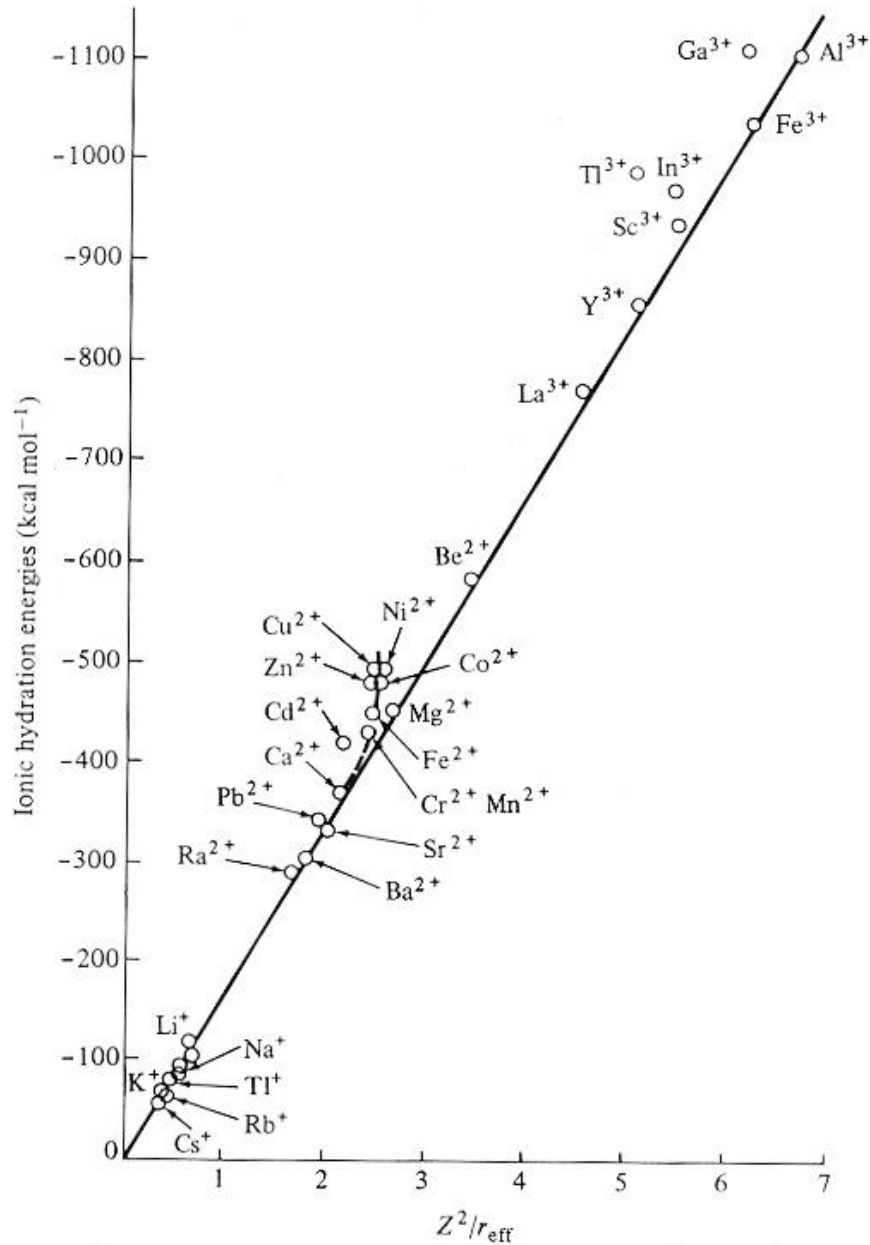
Hidratación de aniones

Table 2.5 Shannon-Prewitt Radii and Hydration Enthalpies (kJ/mol) of Some Anions

Anion	Radius	Hydration Energy	Anion	Radius	Hydration Energy
F ⁻	119	-497	OH ⁻	119	-453
O ²⁻	126		CN ⁻	177	-334
N ³⁻	132		N ₃ ⁻	181	-290
Cl ⁻	167	-355			
S ²⁻	170	-1356	SH ⁻	193	-328
Br ⁻	182	-328	BF ₄ ⁻	215	-215
Se ²⁻	184		ClO ₄ ⁻	226	-227
I ⁻	206	-287	I ₃ ⁻		-160
Te ²⁻	207				

SOURCES: Radii for monoatomic anions are taken from R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.*, B25, 925 (1969) and R. D. Shannon, *ibid.*, A32, 751 (1976). "Radii" for polyatomic anions (which of course are not truly spherical) are thermochemical radii, taken from J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3d ed., Harper and Row, Cambridge, 1983, p. 78.

NOTE: Hydration enthalpies are from M. C. Ball and A. H. Norbury, *Physical Data for Inorganic Chemists*, Longman, London, 1974.



Energías de hidratación

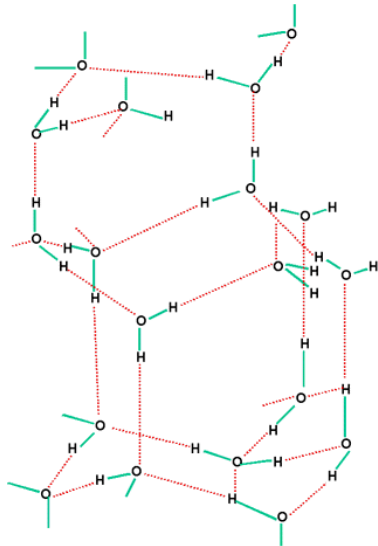
$$\Delta H_{\text{hid}} = -\frac{60,900Z^2}{(r+50)} \text{ kJ / mol}$$

Ecuación de Latimer

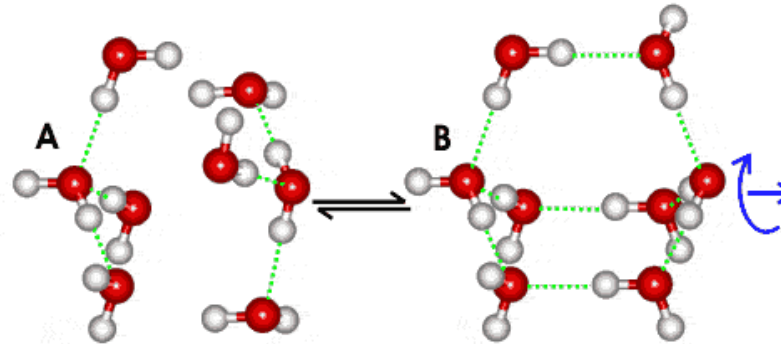
Válida si la electronegatividad del ion no es muy grande.



El agua y su “desorden”

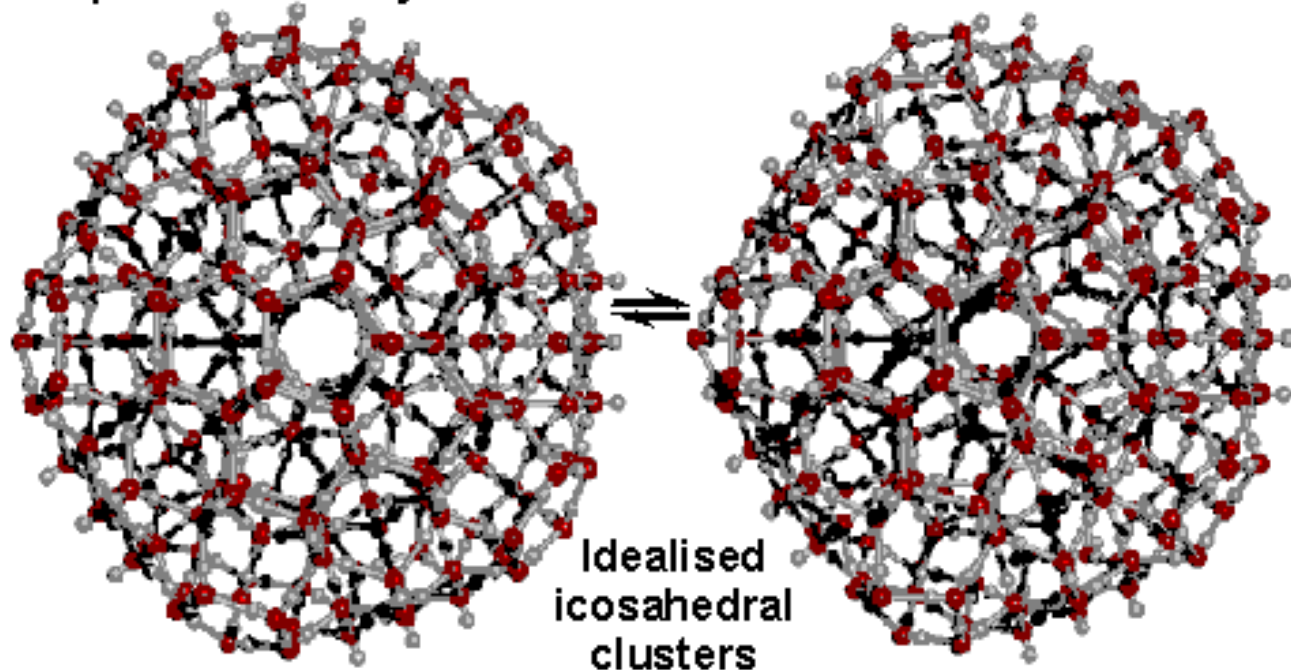


Puentes
de
Hidrógeno



Open low density structure

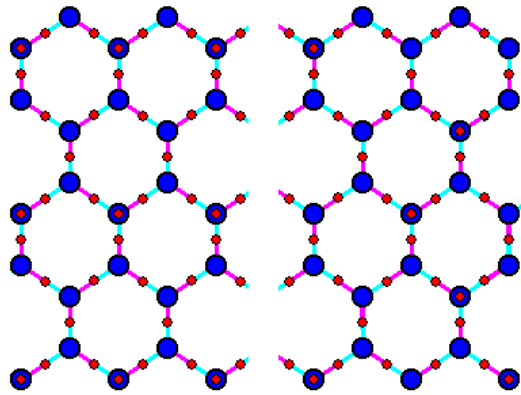
Condensed structure



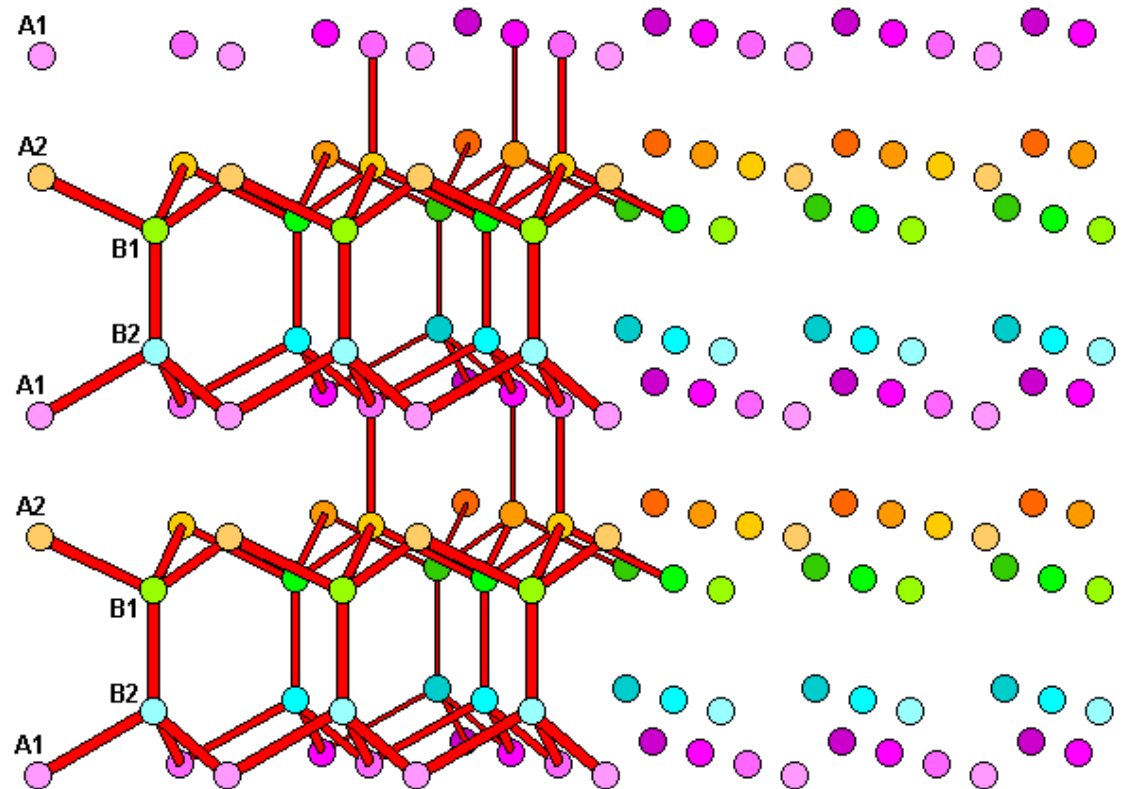
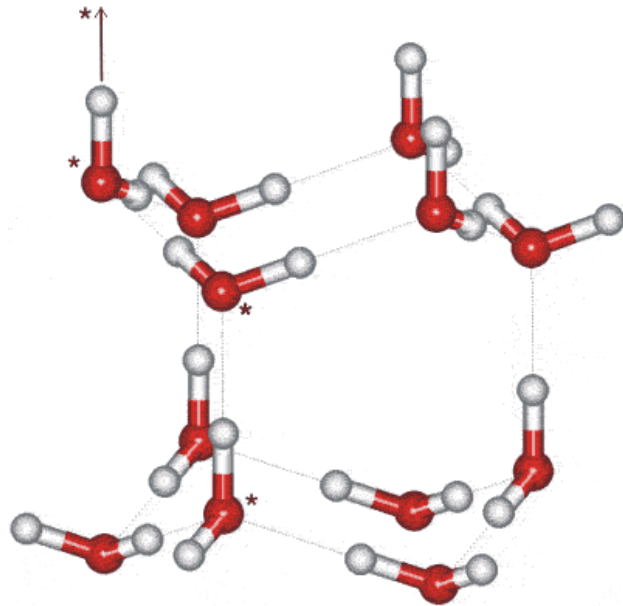
Idealised
icosahedral
clusters



El agua en estado sólido



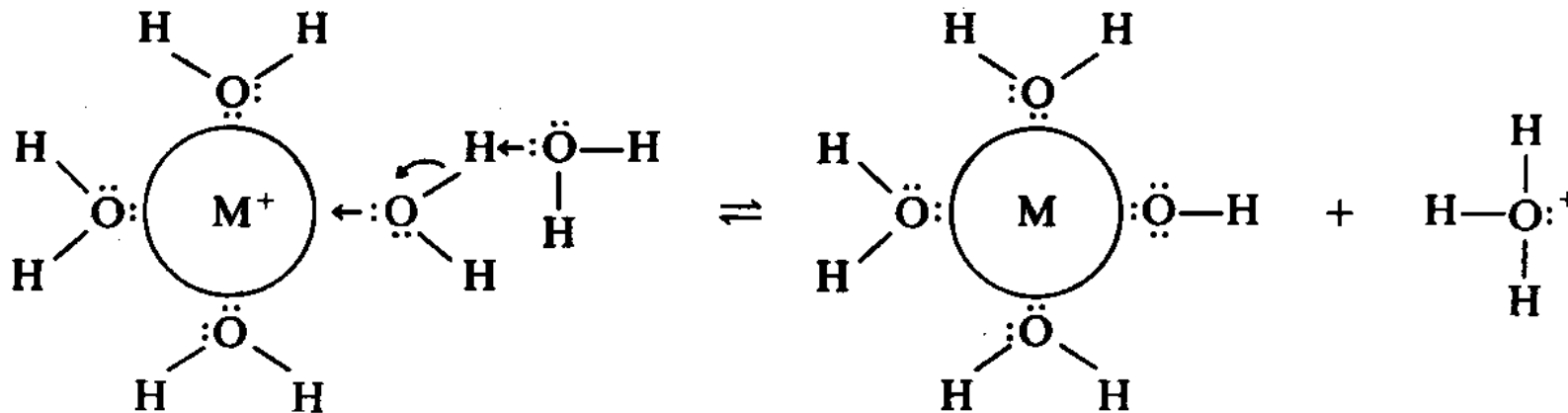
El hielo hexagonal





Acidez de cationes

Equilibrio de hidrólisis ácida



$$pK_a = -\log K_a$$

Si K_a es muy grande
 su pK_a es muy pequeño

Ejemplo:

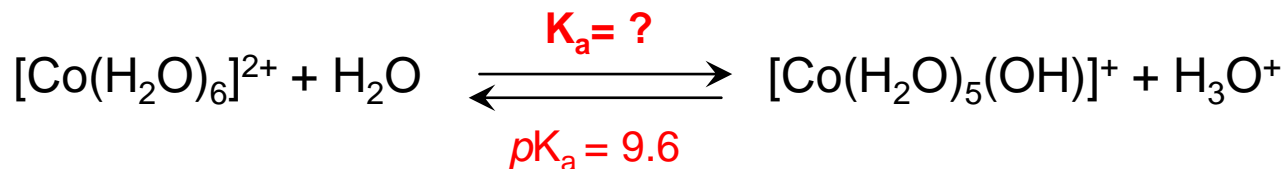


Table 2.2 Hydrolysis Constants for Metal Cations

Electronegativity < 1.5				Electronegativity > 1.5				
ION	RADIUS	(a)	pK _a	ION	RADIUS	(a)	(b)	pK _a
+1 Ions								
K	152	0.007	14.5	Tl	164	0.006	0.016	13.2
Na	116	0.009	14.2	Ag	129	0.008	0.049	12.0
Li	90	0.011	13.6					
+2 Ions								
Ba	149	0.027	13.5	Pb	133	0.030	0.066	7.7
Sr	132	0.030	13.3	Sn				3.4
Ca	114	0.035	12.8	Hg	116	0.034	0.082	3.4
				Cd	109	0.037	0.055	10.1
				Cr	94	0.043	0.043	10.0
				Mn	97	0.041	0.046	10.6
				Fe	92	0.043	0.075	9.5
				Co	88	0.045	0.082	9.6
Mg	86	0.047	11.4	Ni	83	0.048	0.088	9.9
				Zn	88	0.045	0.060	9.0
				Be	59	0.068	0.074	6.2
+3 Ions								
Pu	114	0.079	7.0	Bi	117	0.077	0.127	1.1
La	117	0.077	8.5	Tl	102	0.088	0.140	0.6
Lu	100	0.090	7.6	Au	99	0.091	0.191	-1.5
Y	104	0.086	7.7	In	94	0.096	0.123	4.0
Sc	88	0.102	4.3	Ti	81	0.111	0.115	2.2
				Ga	76	0.118	0.148	2.6
				Fe	78	0.115	0.147	2.2
				Cr	75	0.120	0.135	4.0
				Al	67	0.134	0.145	5.0
+4 Ions								
Th	108	0.148	3.2					
Pa	104	0.154	-0.8					
U	103	0.155	0.6					
Np	101	0.158	1.5					
Pu	100	0.160	0.5					
Ce	101	0.158	-1.1					
Hf	85	0.188	0.2	Sn	83	0.193	0.222	-0.6
Zr	86	0.186	-0.3	Ti	74	0.216	0.220	-4.0

$$(a) = Z^2/r$$

$$(b) = Z^2/r + 0.096(\chi_P - 1.5)$$



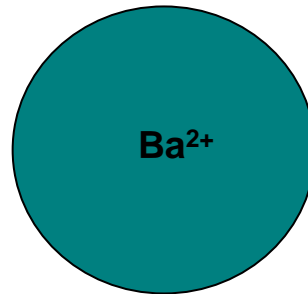
¿Cuál catión es más ácido?

$pK_a = 4.3$

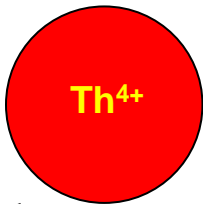


Este

$pK_a = 13.5$

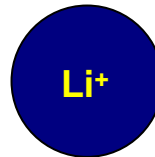


$pK_a = 3.2$



Este

$pK_a = 13.6$





Clasificación de los cationes por su acidez

Table 2.3 Relationship between Z^2/r Ratios and Acidity of Metal Ions

Z^2/r Ratio	χ_p	Category	pK_a Range	Examples
0.00–0.01	< 1.8	Nonacidic cations	14–15	Most +1 ions of the <i>s</i> -block
0.00–0.01	> 1.8	Feebly acidic cations	11.5–14	Tl ⁺
0.01–0.04	< 1.8	Feebly acidic cations	11.5–14	Most +2 ions of the <i>s</i> - and <i>f</i> -block
0.01–0.04	> 1.8	Weakly acidic cations	6–11.5	Most +2 ions of the <i>d</i> -block
0.04–0.10	< 1.8	Weakly acidic cations	6–11.5	All +3 ions of the <i>f</i> -block
0.04–0.10	> 1.8	Moderately acidic cations	1–6	Most +3 ions of the <i>d</i> -block
0.10–0.16	< 1.8	Moderately acidic cations	1–6	Most +4 ions of the <i>f</i> -block
0.10–0.16	> 1.8	Strongly acidic cations	(–4)–1	Most +4 ions of the <i>d</i> -block
0.16–0.22	< 1.8	Strongly acidic cations	(–4)–1	Ti ⁴⁺
0.16 and up	> 1.8	Very strongly acidic cations	<(–4)	
0.22 and up	< 1.8	Very strongly acidic cations	<(–4)	

NOTE: The electronegativities of the *p*-block elements vary too greatly to allow their inclusion in one category of “cation.”



$$(b) = Z^2/r + 0.096(\chi_P - 1.5)$$

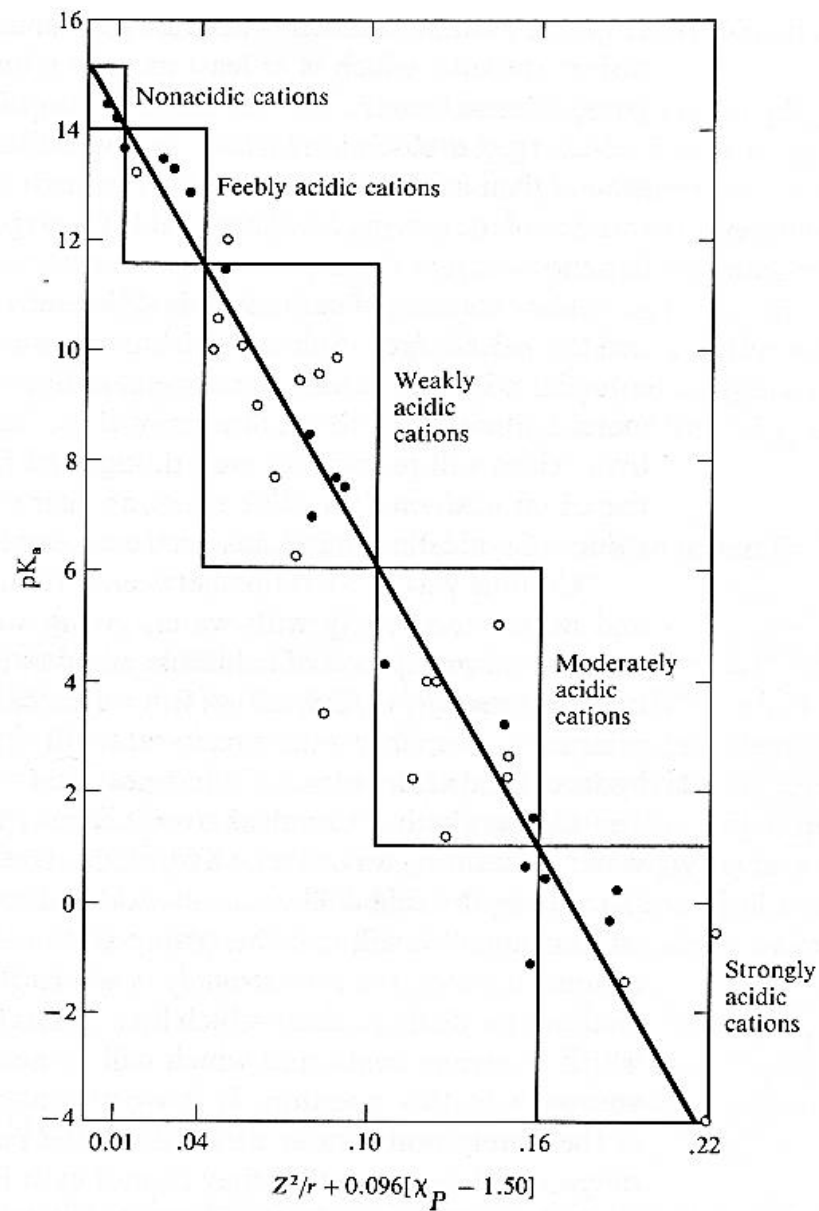


Figure 2.4 pK_a values of cations as a function of charge, size, and electronegativity. Closed circles equal metals of electronegativity (χ_P) less than 1.5, plotted as a function of Z^2/r . Open circles equal metals of electronegativity greater than 1.5, plotted as a function of $Z^2/r + 0.096(\chi_P - 1.50)$.



Efecto de la carga y el tamaño:

$$pK_a = 15.14 - 88.16 \frac{Z^2}{r}$$

Efecto añadido de la electronegatividad:

$$pK_a = 15.14 - 88.16 \left[\frac{Z^2}{r} + 0.096(\chi_P - 1.50) \right]$$



¿A qué pH precipita un ion metálico hidrolizante?



$$pH = pK_a - \left(\frac{1}{z} \right) \log[M^{z+}] - \frac{5.6}{z}$$

Si el pK_a es menor precipitará a menores pHs



pH de precipitación de un ion metálico ... cont.

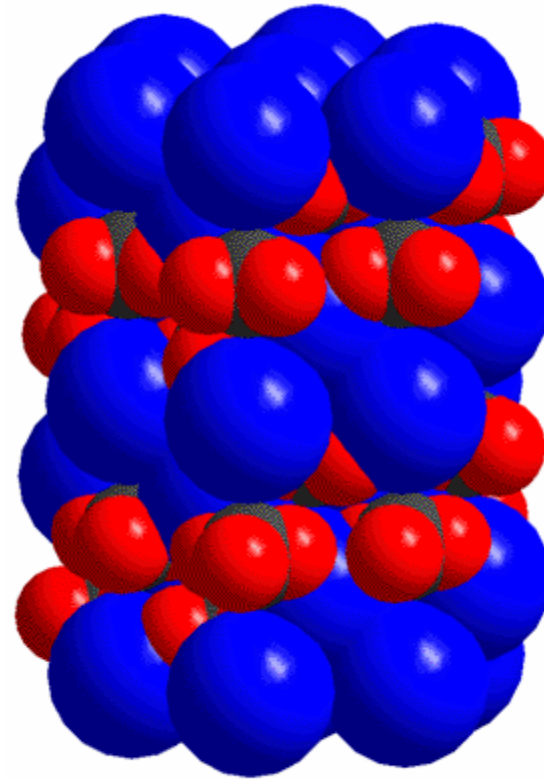
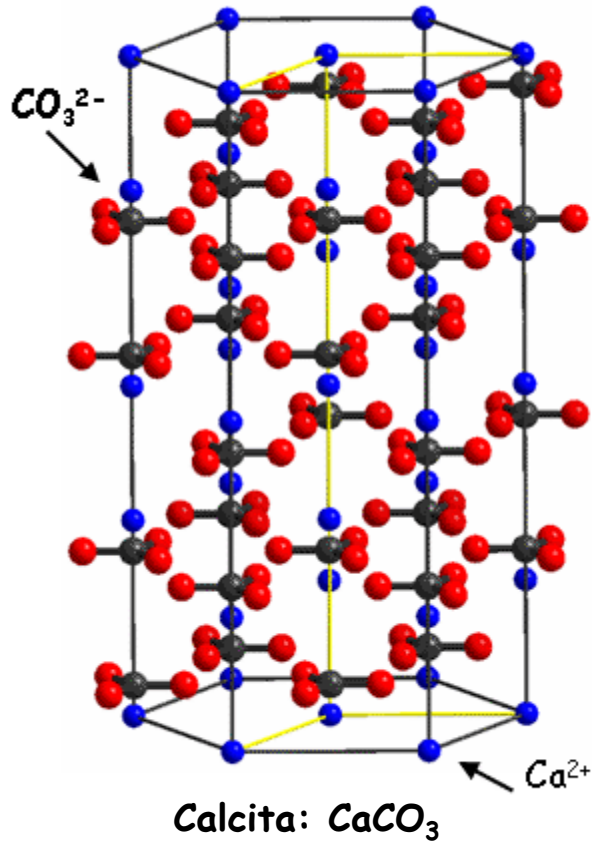
Table 2.10 Precipitation of Hydroxides of Cations in Natural Waters

Cation category	pH of precipitation ^a	Form in	
		normal waters	acid waters
Nonacidic	> 14	Hydrated ion	Hydrated ion
Feebly acidic	11.5–14	Hydrated ion	Hydrated ion
Weakly acidic	6–11.5	Hydrated ion	Hydrated ion
Moderately acidic	1–6	Hydroxide	Hydrated ion
Strongly acidic	–4–1	Hydroxide	Hydroxide
Very strongly acidic	< –4	Hydroxide or oxo anion	

^aThe pH at which precipitation of the hydroxide is expected, taken as equal to pK_a .



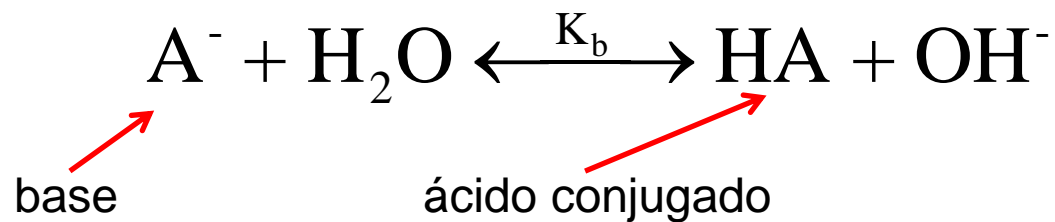
Compuestos que contienen oxo aniones





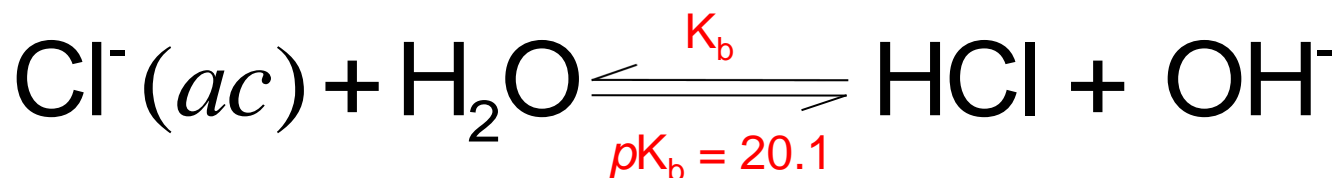
Basicidad de aniones

Equilibrio de hidrólisis básica



Si la base es débil,
su ácido conjugado
será fuerte y viceversa

Ejemplo:



$$pK_b = -\log K_b$$



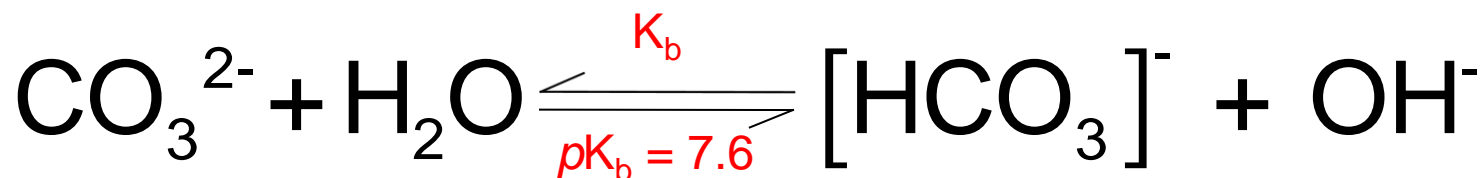
Basicidad de oxo aniones

oxo anión

Equilibrio de hidrólisis básica

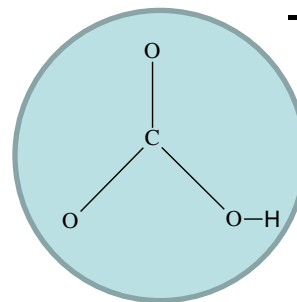


Ejemplo:



anión carbonato

$$pK_b = -\log K_b$$



anión bicarbonato o hidrógeno carbonato

Clasificación de los oxo aniones por su basicidad

Table 2.6 Suggested Classification of Oxo Anions

Classification	Type	Calculated pK_{b1}	Examples with Known pK_{b1} 's
Nonbasic anions	MO_4^-	22.6	M = Cl, Br, Mn, Tc, Re
	MO_3^-	16.9	M = N, Cl, Br, I(13.2)
Feebly basic anions	MO_4^{2-}	12.4	M = S(12.1), Se(12.0), Xe, Cr(7.5), Mo(9.9), W(9.4), Fe, Ru, Os
	MO_2^-	11.2	M = N(10.7), Cl(12.1)
Moderately basic anions	MO_6^{4-}	3.4	M = Xe, Os
	MO_4^{3-}	2.2	M = P(2.0), As(1.5), V(1.0)
	MO_3^{2-}	6.7	M = C, S(6.8), Se(7.4), Te(6.3)
	MO^-	5.5	M = Cl(6.5), Br(5.3), I(3.4)
Very strongly basic anions (Exist as hydroxo anions in solution)	MO_6^{5-}	-6.8	M = I, Np
	MO_4^{4-}	-8.0	M = Si, Ge
	MO_3^{3-}	-3.5	M = As, Sb
	MO_6^{6-}	-17.0	M = Te
	MO_4^{5-}	-18.2	M = B, Al, Ga
	MO_3^{4-}	-14.7	M = Sn

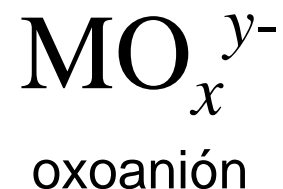
SOURCES: Known pK_{b1} values are calculated from the appropriate pK_a values given in F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry: A Comprehensive Text*, 4th ed., Wiley-Interscience, New York, 1980, p. 235; R. C. Weast, ed., *Handbook of Physics and Chemistry*, 50th ed., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, 1969; and J. A. Dean, ed., *Lange's Handbook of Chemistry*, 13th ed., New York, McGraw-Hill, 1985.



Constante de equilibrio para la primera hidrólisis de un oxo anión

$$pK_b = 10.0 + 5.7x - 10.2y$$

x = número de grupos oxo
 y = carga del oxo anión



Fuerza ácida de un oxoácido

$$pK_a = 14 - pK_b$$

Ejemplos: HClO_4 , H_3PO_4 , H_3PO_3 , H_3PO_2



Ejercicio

Oxo anión					
MO_x^{y-}	x	y	χ_p	pK_{b1} (calc.)	pK_{b1} (exp.) Observaciones
VO_4^{3-}			1.63		
ClO_4^-			3.16		
SO_3^{2-}			2.58		
SO_4^{2-}			2.58		
CrO_4^{2-}			1.66		
SO_4^{2-}			2.58		
PO_4^{3-}			2.19		
VO_4^{3-}			1.63		
BO_2^-			2.04		
ClO_2^-			3.16		
BrO_4^-			2.96		
SO_4^{2-}			2.58		
NO_3^-			3.04		
NO_2^-			3.04		
MoO_4^{2-}			2.35		
ClO_3^-			3.16		

$$pK_b = 10.0 + 5.7x - 10.2y$$



Hidroxi cationes, hidróxidos, óxidos y demás

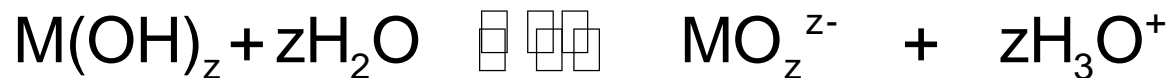
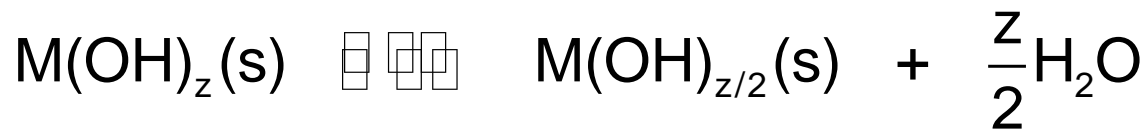
¿Cómo se llama esto?



¿Cómo se llama esto?



¿Cómo se llama esto?



¿Cómo se llama esto?



Los iones en solución y sus posibilidades

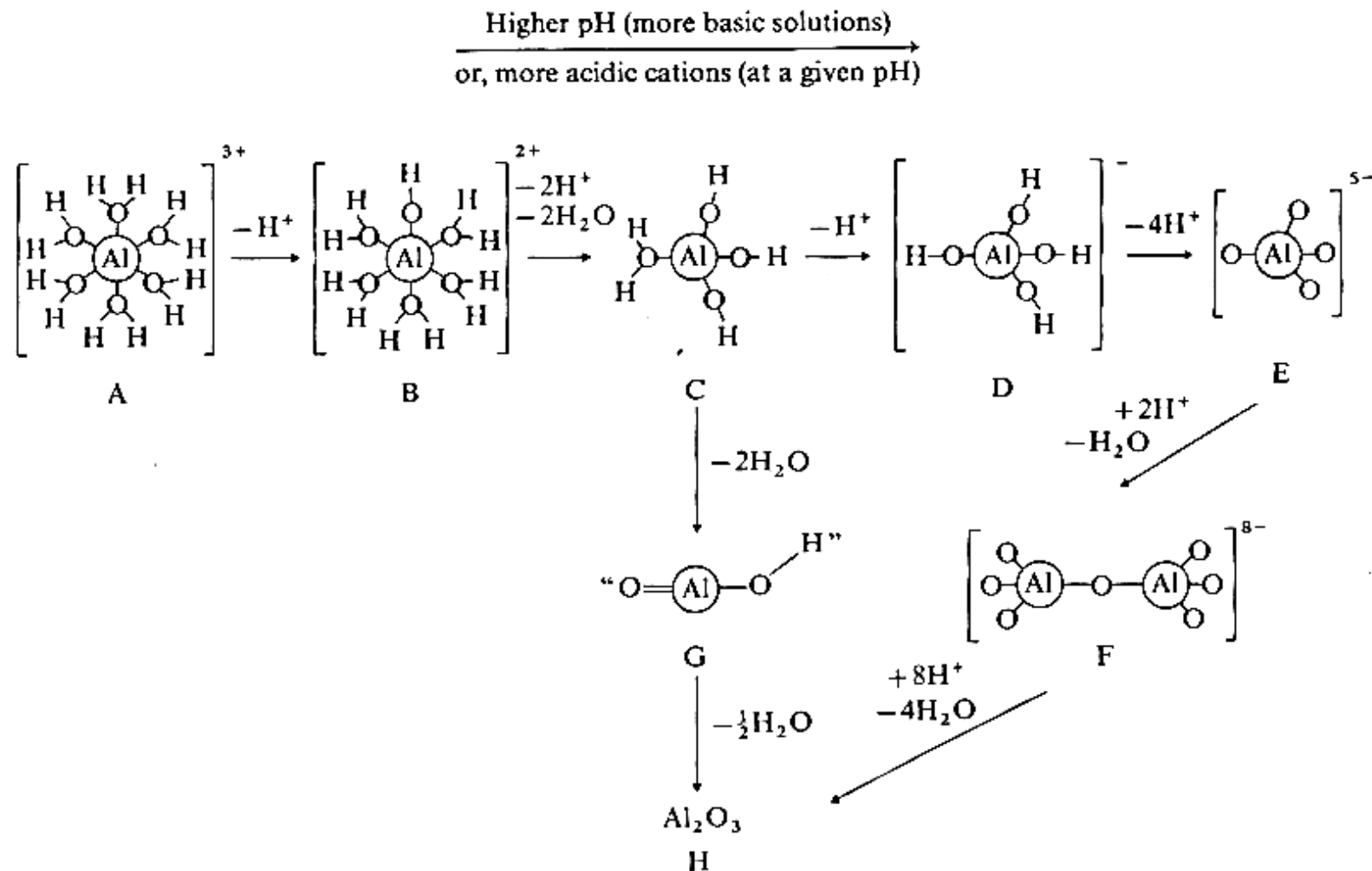


Figure 2.3 Main species arising from the hydrolysis of cations (Al^{3+} is used for purposes of illustration) in aqueous solutions and the sections in which they are discussed. (A) a hydrated ion, Sec. 2.1; (B) a hydroxy cation, Sec. 2.2; (C) a metal hydroxide, Sec. 2.2; (D) a hydroxo anion, Sec. 2.7; (E) an oxo anion, Secs. 2.6, 2.8, 2.9; (F) a polynuclear oxo anion, Secs. 4.7–4.9; (G) an oxo acid (hypothetical in the case of aluminum), Sec. 2.10; (H) an oxide, Secs. 4.1–4.6.



Predominio de especies en agua a diferentes pHs

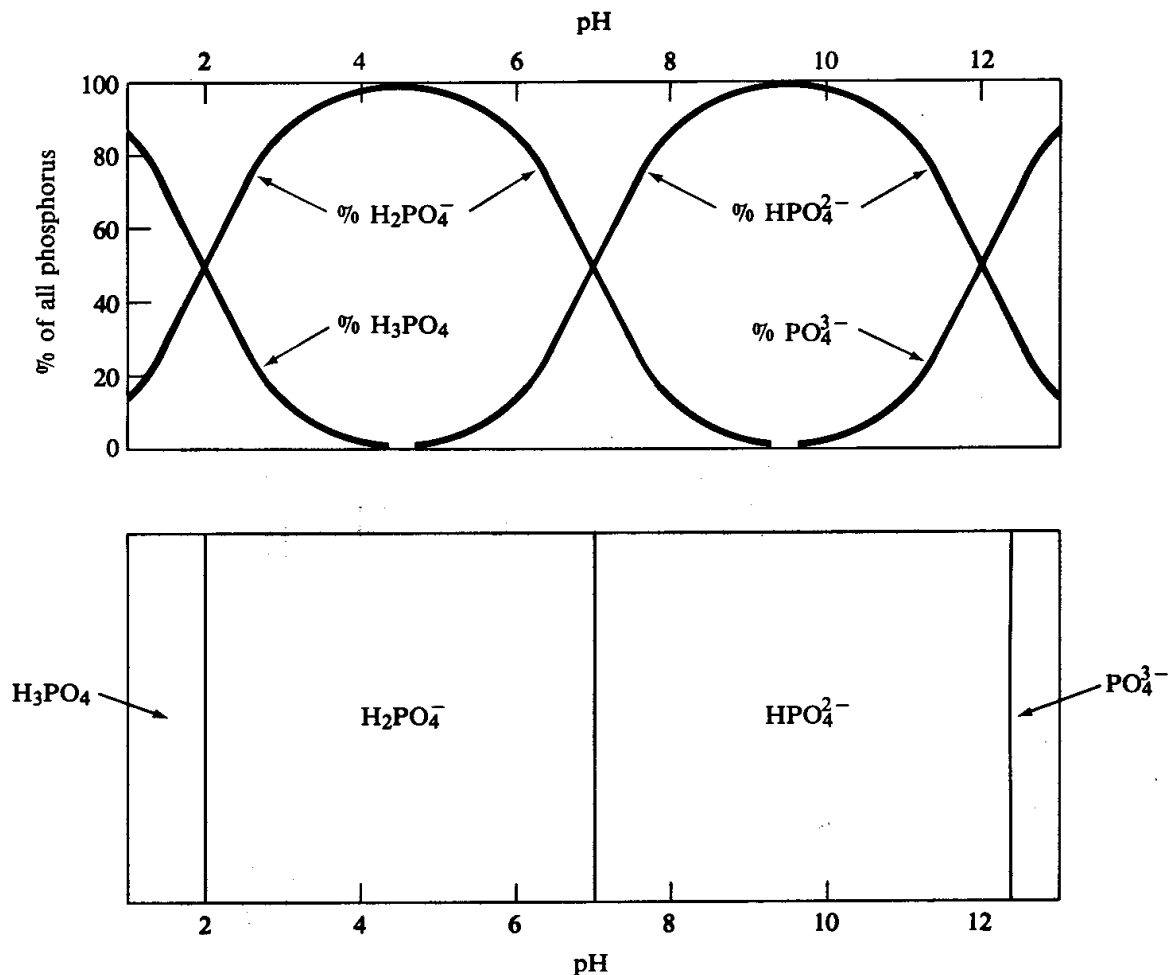
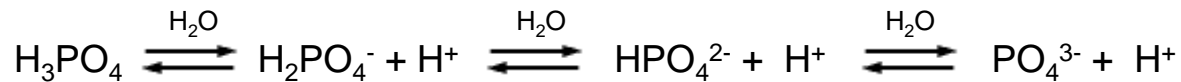


Figure 2.7 (Top) distribution and (bottom) predominance diagrams for phosphate species.





Predominio de especies en agua... cont.

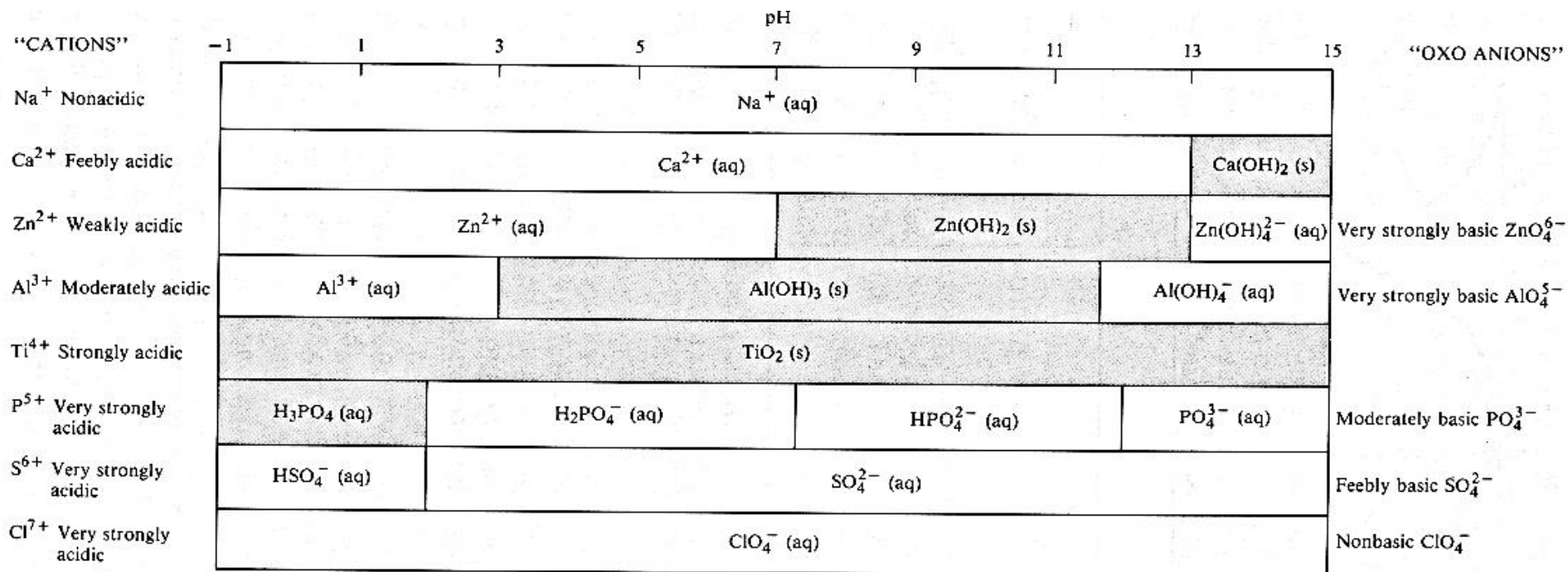


Figure 2.8 Predominance diagrams for approximately 10⁻³M solutions for selected elements in fixed oxidation states, showing relationships of predominant species to categories of acidity of cations and basicity of anions.

Predominio de especies en agua... cont.

Table 2.9 Main Forms of the Elements in Moderately Aerated Water of pH 5.5 to 7

1													Stable Oxidation Number Equals the Group Number				
2													13/IIIA	14/IVA	15/VA	16/VIA	17/VIIA
H ₂ O	2												B(OH) ₃	CO ₂ HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	H ₂ O	F ⁻
Li ⁺	Be(OH) ₂	Stable Oxidation Number Equals the Group Number					Lower Oxidation Numbers More Stable										
Na ⁺	Mg ²⁺	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al(OH) ₃	SiO ₂	H ₂ PO ₄ ⁻ HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	
K ⁺	Ca ²⁺	Se(OH) ₃	TiO ₂	H ₃ V ₂ O ₇ ⁻ H ₂ VO ₄ ⁻	Cr(OH) ₃	Mn ²⁺ MnO ₂	Fe(OH) ₃	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ga(OH) ₃	GeO ₂	H ₂ AsO ₄ ⁻ HASO ₄ ²⁻	SeO ₄ ²⁻	Br ⁻	
Rb ⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺ Y(OH) ₃	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	MoO ₄ ²⁻	TcO ₄ ⁻	Ru(OH) ₃	Rh ₂ O ₃	Pd(OH) ₂	Ag ⁺	Cd ²⁺	In(OH) ₃	SnO ₂	Sb ₂ O ₃	HTeO ₃ ⁻	IO ₃ ⁻	
Cs ⁺	Ba ²⁺	Lu ³⁺	HfO ₂	Ta ₂ O ₅	WO ₃ WO ₄ ²⁻	ReO ₄ ⁻	OsO ₂	IrO ₂	PtO ₂	Au metal	HgO	Tl ⁺	Pb ²⁺	Bi ₂ O ₃	HPoO ₃ ⁻ ?		
												Stable Oxidation Number is 2 less than the Group Number					
		La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺		
		Ac ³⁺	ThO ₂	Pa ₂ O ₅	UO ₂ ²⁺	NpO ₂ ⁺	PuO ₂	Am ³⁺ Am(OH) ₃									

SOURCE: Forms chosen based on data given in M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, NACE, Houston, 1974, with preference being given to positive oxidation states when possible.

NOTE: Shaded areas represent insoluble compounds.



Predominio de especies ... cont.

Table 2.10 Precipitation of Hydroxides of Cations in Natural Waters

Cation category	pH of precipitation ^a	Form in	
		normal waters	acid waters
Nonacidic	> 14	Hydrated ion	Hydrated ion
Feebly acidic	11.5–14	Hydrated ion	Hydrated ion
Weakly acidic	6–11.5	Hydrated ion	Hydrated ion
Moderately acidic	1–6	Hydroxide	Hydrated ion
Strongly acidic	–4–1	Hydroxide	Hydroxide
Very strongly acidic	< –4	Hydroxide or oxo anion	

^aThe pH at which precipitation of the hydroxide is expected, taken as equal to pK_a .

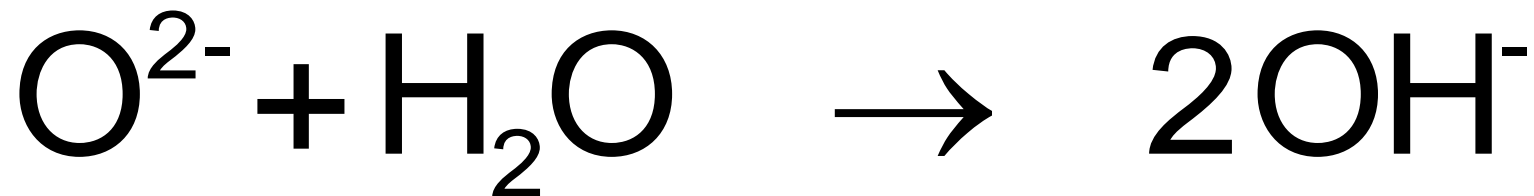
Los cationes moderadamente ácidos solamente en aguas ácidas pueden estar como cationes hidratados.

Los cationes fuertemente ácidos ni en aguas ácidas pueden estar como cationes hidratados.



Basicidad del ion óxido O^{2-}

- El ion O^{2-} es tan básico que no puede existir en agua.
- La siguiente reacción, llamada de ***nivelación***, es la reacción entre el disolvente y aquellas bases más fuertes que la base característica del disolvente, en este caso: el ion OH^- , el cual se libera al medio.



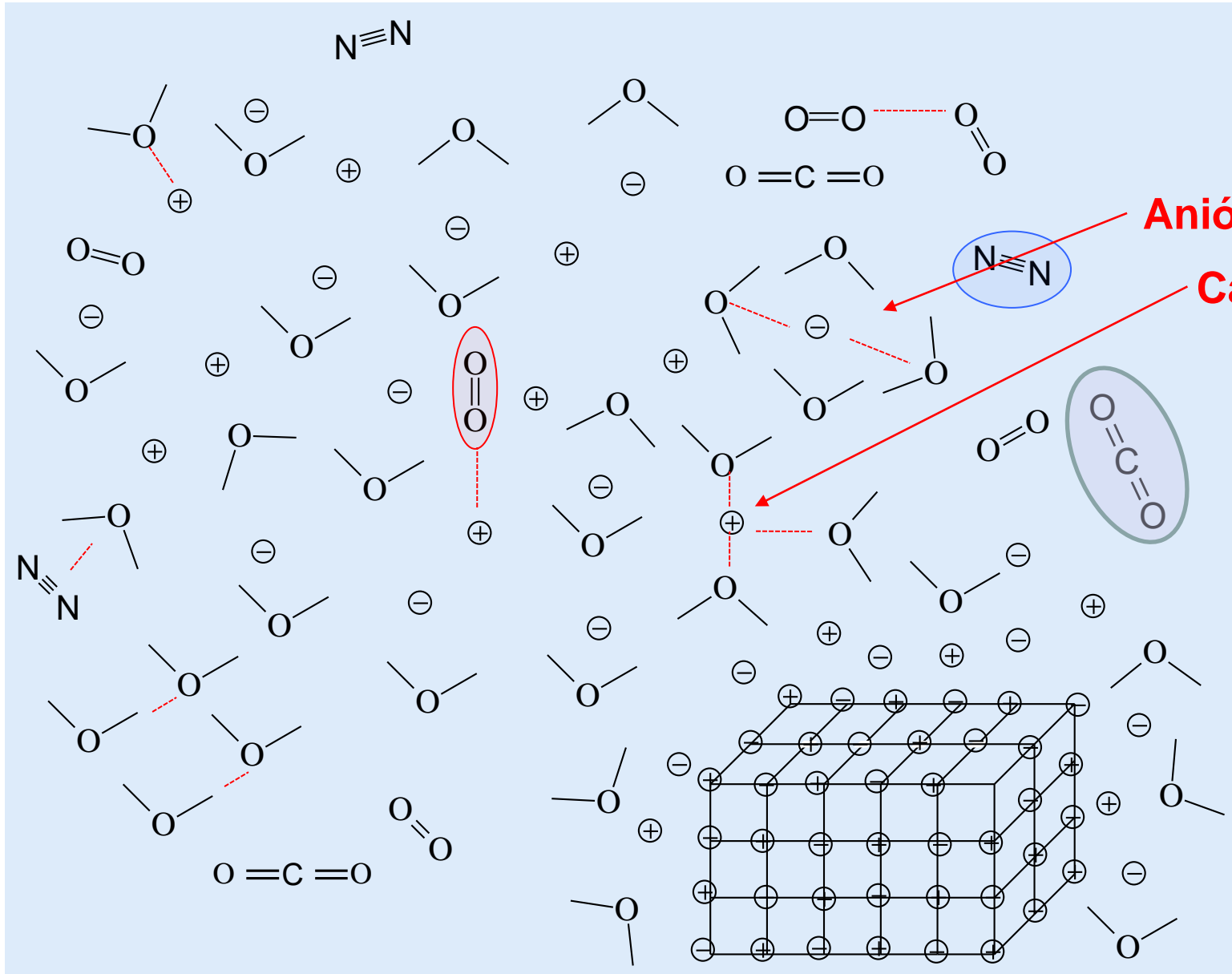


Solubilidad en agua a 25°

Compuestos solubles	Excepciones
Compuestos iónicos de metales alcalinos: Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ y el ion amonio: NH ₄ ⁺ Nitratos: NO ₃ ⁻ Acetatos: CH ₃ COO ⁻ Bicarbonatos: HCO ₃ ⁻ Cloratos: ClO ₃ ⁻ Percloratos: ClO ₄ ⁻ Halogenuros: Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ Sulfatos: SO ₄ ²⁻	Halogenuros de Ag ⁺ , Hg ²⁺ y Pb ²⁺ . Sulfatos de Ag ⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Hg ²⁺ y Pb ²⁺ . Nitratos de Cs ⁺ y Ba ²⁺
Compuestos insolubles	Excepciones
Carbonatos: CO ₃ ²⁻ Fosfatos: PO ₄ ³⁻ Cromatos: CrO ₄ ²⁻ Sulfuros: S ²⁻ Hidróxidos: OH ⁻	Carbonatos de metales alcalinos, y el ion amonio (NH ₄ ⁺). Hidróxidos de metales alcalinos, Ba ²⁺ , Sr ²⁺ .

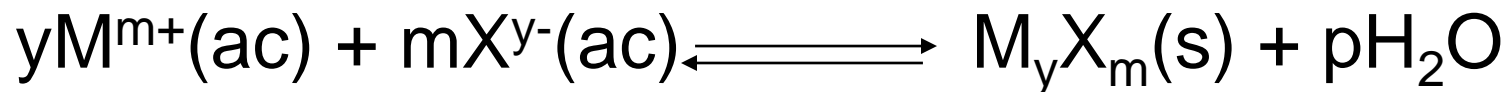


La solubilidad

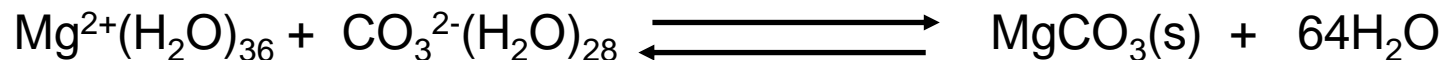
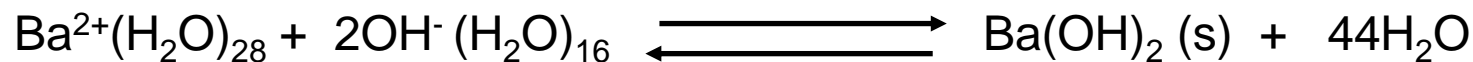




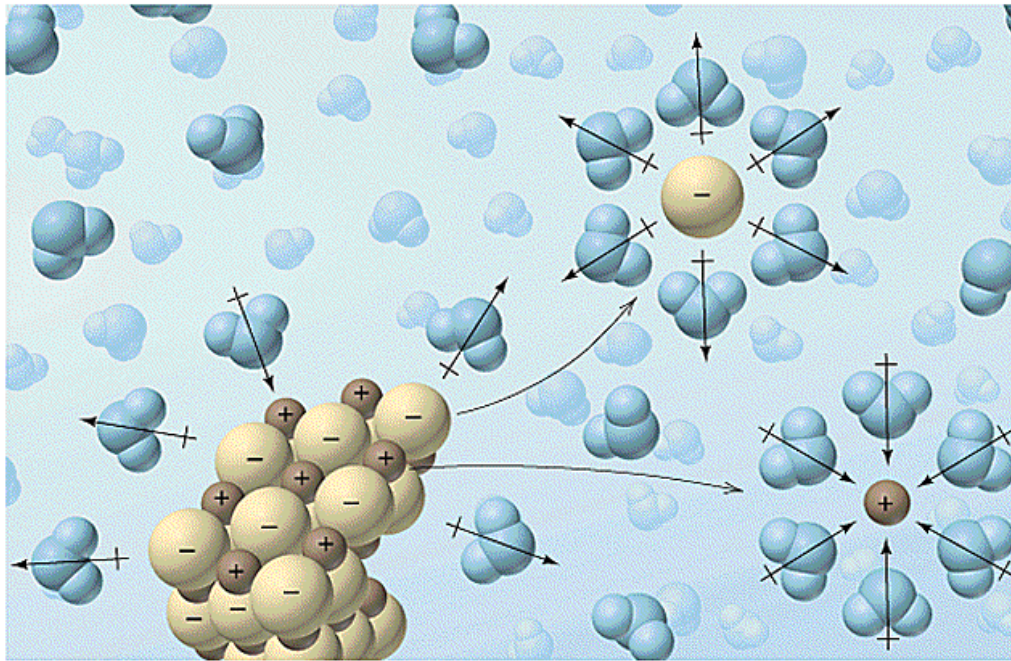
El equilibrio de precipitación



Ejemplos:

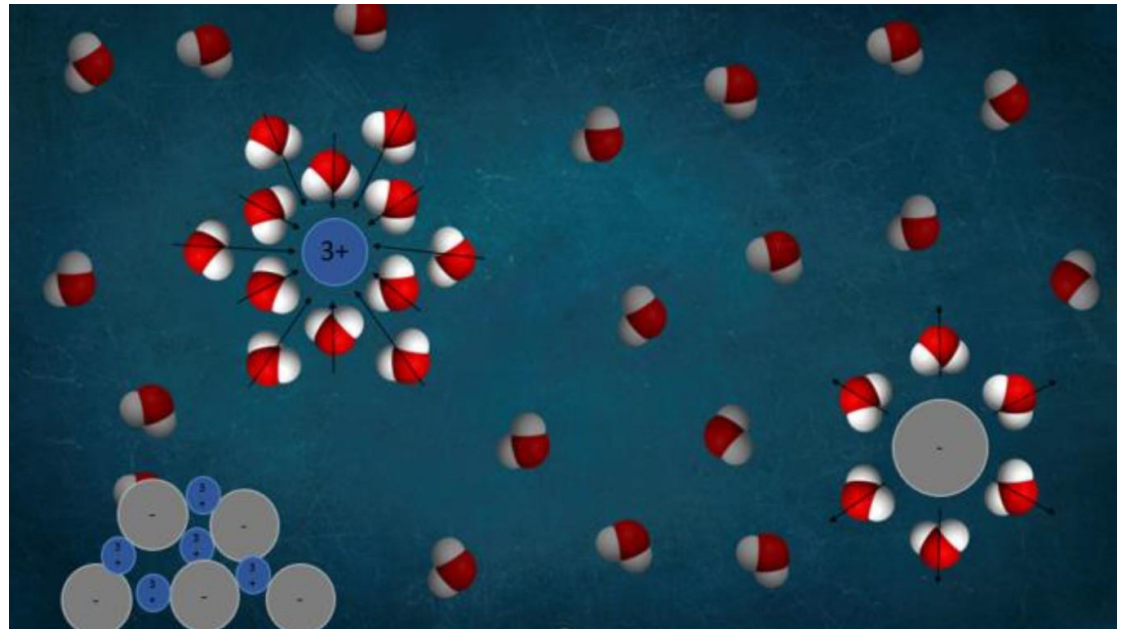


Nota: Los números de hidratación son estimaciones aproximadas, sólo para fines ilustrativos.



**Caso 1:
podría ser
KOH**

**Caso 2:
podría ser
FePO₄**





Energía libre de Gibbs

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔH	ΔS	ΔG	Obs.
< 0	> 0	< 0	Proceso espontáneo
> 0	< 0	> 0	Proceso no espontáneo
> 0	> 0	< 0 (si T es alta)	Espontáneo a Ts altas
< 0	< 0	< 0 (si T es baja)	Espontáneo a Ts bajas



<i>Salt</i>	ΔG°	ΔH°	$-T\Delta S^\circ, 298\text{ K}$	Solubility (mol/kg H ₂ O)
I. Acidic Cations + Basic Anions				
Be(OH) ₂	-121	-31	-90	0.000008
Mg(OH) ₂	-63	-3	-61	0.0002
Ca(OH) ₂	-28	16	-44	0.025
Li ₂ CO ₃	-17	18	-34	0.18
MgCO ₃	-45	28	-74	0.0093
CaCO ₃	-48	10	-57	0.0002
SrCO ₃	-52	3	-56	0.00007
BaCO ₃	-47	-4	-43	0.00011
FePO ₄	-102	78	-180	slight
II. Nonacidic Cations + Nonbasic Anions				
KClO ₄	-12	-51	39	0.054
RbClO ₄	-14	-57	43	0.027
CsClO ₄	-12	-55	44	0.034
NaNO ₃	6	-21	27	8.59
IIIa. Acidic Cations + Nonbasic Anions				
Mg(NO ₃) ₂	89	85	4	1.65
Ca(NO ₃) ₂	32	20	13	2.08
Sr(NO ₃) ₂	-3	-18	14	1.89
Ba(NO ₃) ₂	-13	-40	27	0.33
Mg(ClO ₄) ₂	144	141	4	2.24
Ba(ClO ₄) ₂	46	12	34	5.91
IIIb. Nonacidic Cations + Basic Anions				
KOH	62	55	7	19.1
RbOH	74	63	11	17.6
CsOH	83	71	12	26.4
K ₂ CO ₃	36	35	1	8.12
Rb ₂ CO ₃	50	41	9	19.5
Cs ₂ CO ₃	73	62	10	8.0
IV. Sulfates (Feebly Basic Anions)				
Al ₂ (SO ₄) ₃	96	338	-241	0.92
BeSO ₄	59	123	-64	2.40
MgSO ₄	30	91	-61	2.88
CaSO ₄	-27	18	-45	0.014
SrSO ₄	-34	9	-43	0.0006
BaSO ₄	-50	-19	-31	0.00001

solubilidad

Precipitación y Solubilidad

$$\Delta G_{pp} = \Delta H_{pp} - T\Delta S_{pp}$$

$$\Delta G = -RT \ln K$$



En esta tabla se considera a un catión como ácido si por lo menos es débilmente ácido ($pK_a < 11.5$) y a un anión como básico si al menos es moderadamente básico ($pK_b < 11.2$).



El principio **HSAB**

(**H**ard and **S**oft **A**cid and **B**ases)



- Los ácidos duros se combinan más fácilmente, en mayor cantidad y más rápidamente con las bases duras que con las bases blandas. (duro ~ clase *a*)
- Algo equivalente le ocurre a los ácidos blandos. (blando ~ clase *b*)



HSAB ó ABDB

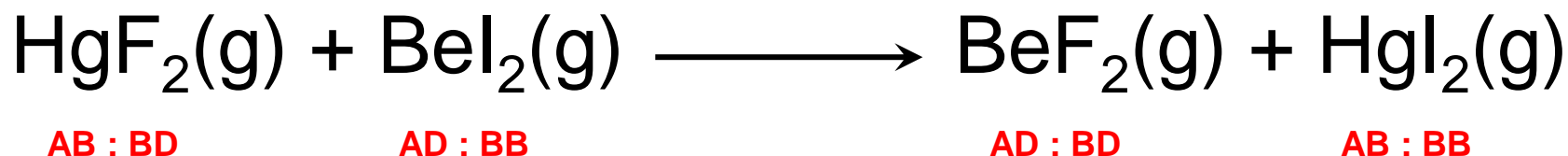
Table 8.1 Hard and Soft Acids and Bases

																		Most often seen as Lewis bases						
H 2.2																						He		
Li 0.98	Be 1.57	Hard acids										Hard acids				B 2.04	Borderline bases		N 3.04	Hard bases O 3.44 F 3.98		Ne		
Na 0.93	Mg 1.31																		Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe(+3) 1.83(+2)	Co(+3) 1.88(+2)	Ni 1.91	Cu(+1) 2.0	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.0							
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16?	Tc 1.9?	Ru 2.2	Rh (+3) 2.28 (+1)	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In(+3) 1.78(+1)	Sn(+4) 1.96(+2)	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.6							
Cs 0.79	Ba 0.89	Lu 1.27	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36?	Re 1.9?	Os 2.2	Ir (+3) 2.2 (+1)	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.0	Tl (+1)1.60 (+3)2.04	Pb (+2)1.87 (+4)2.33	Bi 2.02										
Fr 0.7	Ra 0.9																		Soft acids					
																		Borderline acids						
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm	Sm 1.17	Eu	Gd 1.20	Tb	Dy 1.22	Ho 1.25	Er 1.24	Tm 1.25	Yb									
		Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.3	Cm 1.3	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3									
Hard acids																								

Notes: Numbers in parentheses are oxidation numbers. The number below each atomic symbol is the Pauling electronegativity of that element.



HSAB ¿cómo funciona?



El principio HSAB, propuesto por Pearson es un criterio de ***preferencias*** de reactividad, no de reactividad absoluta.

Un ácido duro no es lo mismo que un ácido fuerte.
Dureza química y fuerza ácida son conceptos diferentes.



ÁCIDOS DUROS	ÁCIDOS BLANDOS
H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , N^{3+} , Cl^{3+} , Gd^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , BF_3 , $B(OR)_3$, $AlCl_3$, SO_3 , CO_2 , RCO^+ , RPO_2^+ , NC^+	M^0 (átomos metálicos), Cu^+ , Ag^+ , Hg^+ , Pd^{2+} , Pt^{2+} , $Co(CN)_5^{2-}$, $InCl_3$, BH_3 , RS^+ , Br_2 , $RO(\text{dot})$, $RO_2(\text{dot})$, carbenos
BASES DURAS	BASES BLANDAS
H_2O , OH^- , F^- , $CH_3CO_2^-$, SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , ClO_4^- , NH_3 , RNH_2 , ROH , R_2O , RO^-	R_2S , RSH , I^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, R_3P , $(RO)_3P$, CN^- , RNC , CO , C_2H_4 , C_6H_6 , H^- , R^-
ÁCIDOS INTERMEDIOS	BASES INTERMEDIAS
Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Ru^{2+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , SO_2 , $B(CH_3)_3$, R_3C^+ , $C_6H_5^+$	$C_6H_5NH_2$, C_6H_5N , N_2 , N_3^- , Br^- , NO_2^- , SO_3^{2-}

Dureza y blandura de algunas especies simples

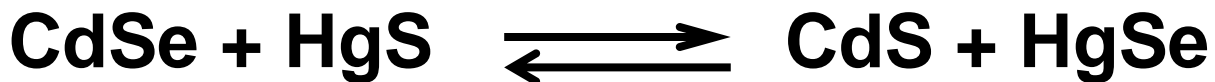


¿Quién es quién?

- **Las ácidos duros** son muy electropositivos (0.7-1.6) y de alta densidad electrónica. Algunas veces Z o r más que χ , determinan su dureza como en H^+ , B^{3+} ó C^{4+})
- **Los ácidos blandos** son muy electronegativos (1.9-2.54) y de baja densidad electrónica. Forman cloruros insolubles y se encuentran libres en la naturaleza o en forma de sulfuros, cloruros, bromuros, yoduros, etc. pero nunca como óxidos.
- **Las bases blandas** comprenden a los no-metales con electronegatividades entre 2.1-2.96. Son polarizables.
- **Las bases duras** son el flúor y el oxígeno, muy electronegativos (3.44 y 3.98) y forman aniones muy pequeños y densos. Forman oxo aniones también duros
- **Los intermedios** son todos los demás y no muestran preferencias definidas.



Blanduras relativas



La blandura relativa de los iones metálicos es más difícil de evaluar.

No obstante puede decirse que mientras un ion se encuentre más lejos del oro, menos blando será.



El principio HSAB **extendido**



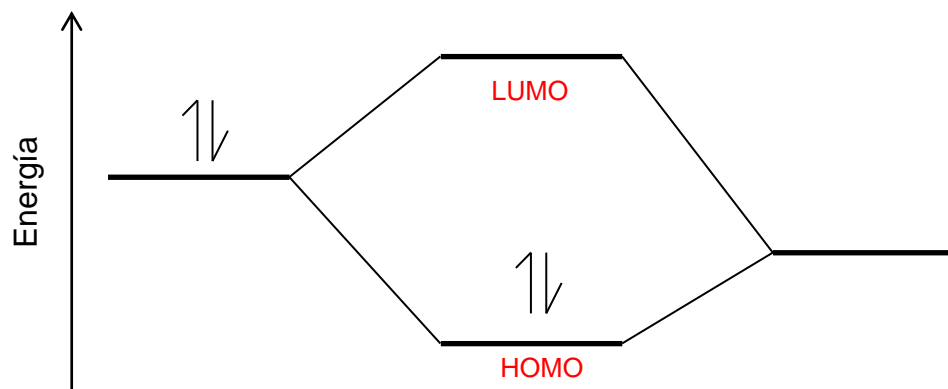
- Los ácidos menos blandos prefieren combinarse con bases menos blandas; los ácidos más blandos prefieren a bases más blandas.
- Un ion metálico será más duro mientras mayor sea su estado de oxidación.



HSAB y orbitales frontera

El teorema de Koopmans establece que:

$$E_{\text{HOMO}} \approx -I$$
$$E_{\text{LUMO}} \approx -AE$$



Ralph G. Pearson
Falleció el 12 de octubre de 2022
a la edad de 103 años.

Por lo tanto, la dureza de una especie química será mayor mientras mayor sea la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO



Dureza absoluta

- Robert G. Parr y Ralph G. Pearson derivaron expresiones para calcular la dureza química.
- Ahora se les conoce como índices de reactividad.

electronegatividad de Mulliken

potencial químico

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v = -\chi$$

Aproximando por diferencias finitas:

$$\chi = \frac{I + AE}{2}$$

dureza

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v$$

Aproximando por diferencias finitas:

$$\eta = \frac{I - AE}{2}$$

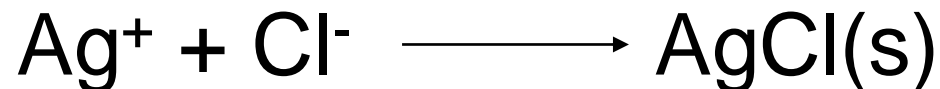
blandura

$$S = \frac{1}{2\eta}$$

S= blandura, la inversa de la dureza.



HSAB y solubilidad



¿Qué tiene que ver ABDB con la solubilidad?



AB : BD

BI : AD

AB : BI


AD : BD

Sin embargo, HSAB no es aplicable para explicar las solubilidades de sales de bases duras como F^- , OH^- y O^{2-}

¿Por qué?



La solubilidad de halogenuros de plata

AgX	K_{sp}	$r_+ + r_-$	r_{exp}	Δ (pm)	
AgF	soluble	248	246	2	 covalencia
AgCl	2×10^{-10}	296	277	-19	
AgBr	5×10^{-13}	311	289	-22	
AgI	8×10^{-17}	320	281	-39	

¿Recuerdan las reglas de Fajans para la solubilidad de los halogenuros de plata?

¿Concuerda o no la solubilidad relativa con la blandura relativa?

Clasificación geoquímica de los elementos*

Table 8.9 Geochemical Classification of the Elements

Lithophiles													Atmophiles				
Li	Be										B	C	N	O	F	He	
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ne	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Kr
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			Xe
								Siderophiles				Chalcophiles					

NOTE: This classification emphasizes behavior under conditions at the surface of the earth; many elements can display other classes of behavior as well.

Atmófilos

en forma elemental
 en la atmósfera

Litófilos

Óxidos, silicatos, sulfatos,
 carbonatos (oxo-aniones)

Siderófilos

Son diferentes los de la corteza que los del núcleo terrestre.

Corteza: los metales nobles

Núcleo: cualquier metal menos activo que Fe

Calcófilos

Se presentan nativos
 así como en sulfuros,
 teluros y arsenuros.

* Clasificación de Goldschmidt



Table 8.10 Major Mineral Sources of Selected Elements

Element	Mineral Names, Formulas	Tonnes Used/Year	Uses of Elements
A. Hard-Acid Metals			
Sodium	Halite, NaCl	90,700,000	To make NaOH
	Natron, Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O		
Calcium	Limestone, CaCO ₃	54,400,000	To make CaO, cement
	Gypsum, CaSO ₄ · 2H ₂ O		
Potassium	Sylvite, KCl	9,060,000	Fertilizer
Magnesium	Seawater, Mg ²⁺ (aq)	8,160,000	Light metal
	Magnesite, MgCO ₃		
Aluminum	Bauxite, Al ₂ O ₃	5,500,000	Light metal
Chromium	Chromite, FeCr ₂ O ₄	1,270,000	Alloys with Fe
Titanium	Ilmenite, FeTiO ₃	907,000	Light metal
	Rutile, TiO ₂		
B. Borderline-Acid Metals			
Iron	Hematite, Fe ₂ O ₃	281,000,000	Structural metal
	Magnetite, Fe ₃ O ₄		
	Siderite, FeCO ₃		
Manganese	Pyrolusite, MnO ₂	5,440,000	Alloys with Fe
	Psilomelane, BaMn ₅ O ₁₁		
Zinc	Sphalerite, ZnS	3,400,000	Coating metals
Nickel	Pentlandite, (Ni, Fe) ₉ S ₈	362,000	Alloys with Fe
	Garnierite, Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄		
Tin	Cassiterite, SnO ₂	172,000	Coating metals
Antimony	Stibnite, Sb ₂ S ₃	54,500	Alloys with Pb
Molybdenum	Molybdenite, MoS ₂	40,800	Alloys with Fe
C. Soft-Acid Metals			
Copper	Chalcopyrite, CuFeS ₂	4,800,000	Electrical
	Chalcocite, Cu ₂ S		
Lead	Galena, PbS	2,500,000	Metal in batteries
Mercury	Cinnabar, HgS	8,160	Electrical, to make NaOH
Silver	Argentite, Ag ₂ S	7,250	Photography
Gold	Gold, Au	1,450	Coinage, jewelry
	Calaverite, AuTe ₂		
Platinum	Platinum, Pt	27	Catalysts
	Sperrylite, PtAs ₂		
D. Soft-Base Nonmetals			
Carbon	Coal	1,600,000,000	Reducing agent, fuel
Sulfur	Sulfur, S	18,100,000	To make H ₂ SO ₄
	Pyrite, FeS ₂		
Phosphorus	Apatite, Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	6,300,000	Fertilizer
Bromine	Seawater, brines, Br ⁻ (aq)	99,700	Organobromine compounds
Arsenic	Arsenopyrite, FeAsS	36,300	Alloys with Pb
	Enargite, Cu ₃ AsS ₄		
Iodine	Brines, I ⁻ (aq)	3,630	Photography, medicine
	Caliche, NaIO ₃		

Principales fuentes minerales de algunos elementos



Resumiendo

Propiedad	Ácidos Duros	Bases Duras	Ácidos Blandos	Bases Blandas
χ_P	0.7-1.6	3.4-4.0	1.9-2.5	2.1-3.0
$r_{\text{iónico}}$	pequeño	pequeño	grande	grande
Z	grande	-----	pequeña	-----

Los ácidos menos blandos prefieren combinarse con las bases menos blandas; los ácidos más blandos prefieren a combinarse con las bases más blandas.

La dureza relativa es más difícil de establecer.



HSAB en bioquímica

Table 8.11 Functions and Preferred Ligand Binding Groups for Essential Metal Ions

Metal ion	Function	Ligand groups, with donor atoms in parentheses
A. Hard Acids		
Na ⁺	As charged ion	Hydrated ions (O)
K ⁺	As charged ion	Singly charged oxygen donor atoms or neutral oxygen ligands (O)
Mg ²⁺	As charged ion, structural	Carboxylate (O), phosphate (O), nitrogen donors (N)
Ca ²⁺	As charged ion, structural	Like Mg ²⁺ but less affinity for nitrogen donors, phosphate, and other multidentate anions
Fe ³⁺	Redox reactions	Carboxylate (O), tyrosine (O), —NH ₂ (N), porphyrin (“hard” N)
Co ³⁺	Redox reactions	Similar to Fe ³⁺
V ⁿ⁺	Essential to sea squirts	
Cr ³⁺	Glucose tolerance factor	
Ni ²⁺	Stabilizes coiled ribosomes	
Al ³⁺	May activate two enzymes	
B. Borderline Acids		
Mn ²⁺	Lewis acid	Similar to Mg ²⁺
Fe ²⁺	Redox reactions	—SH (S), —NH ₂ (N) > carboxylates (O)
Zn ²⁺	Lewis acid	Imidazole (N), cysteine (S)
Cu ²⁺	Redox reactions	Amines (N) >> carboxylates (O)
Mo ²⁺	Redox reactions	—SH (S)
C. Soft Acids		
Cu ⁺	Redox reactions	Cysteine (S)

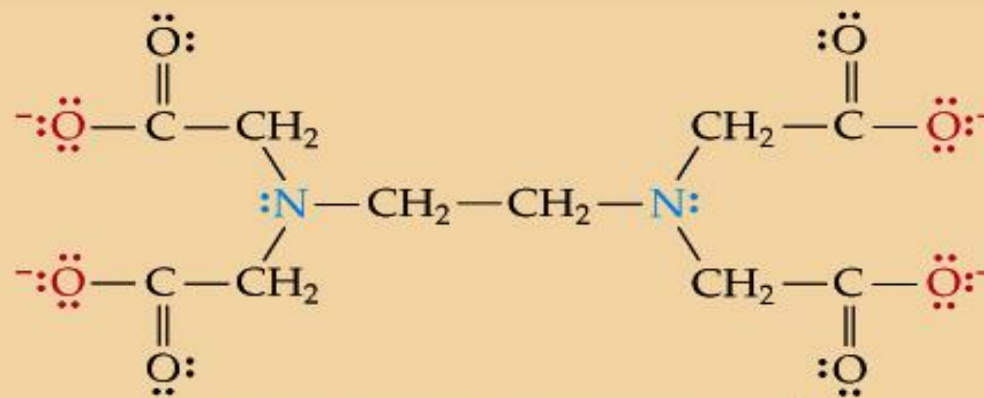
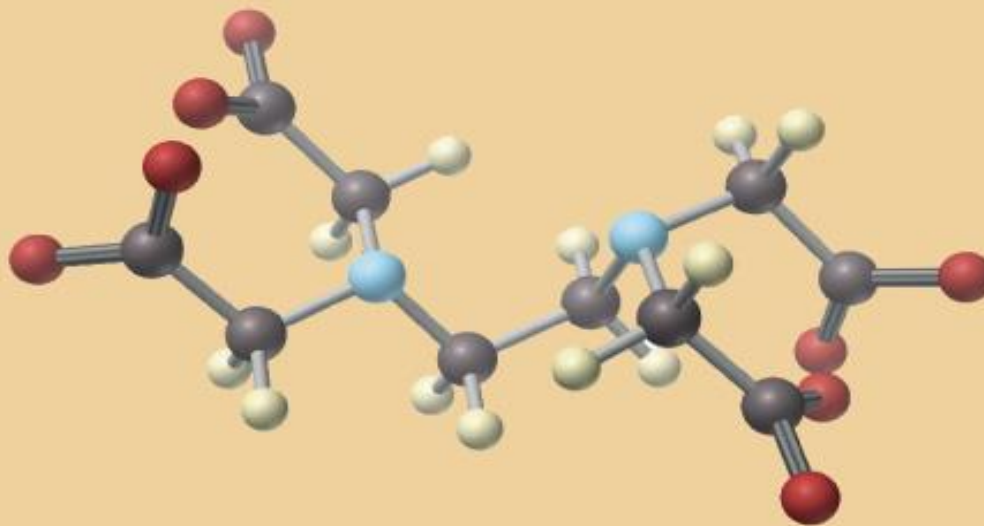
No cabe
duda,
la vida es
dura



Ligantes para terapia de quelación

(a) *Aurintricarboxylic acid* *British Anti Lewisite* *Penicillamine*

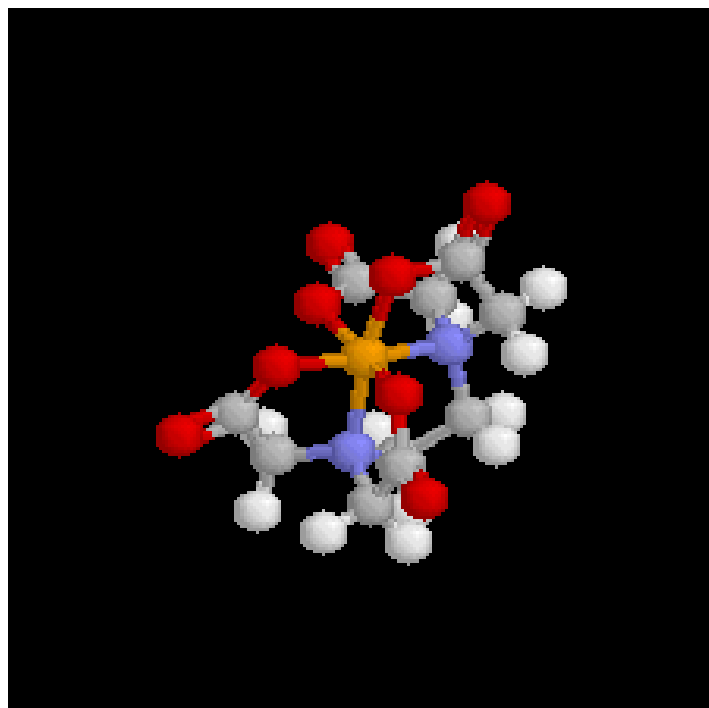
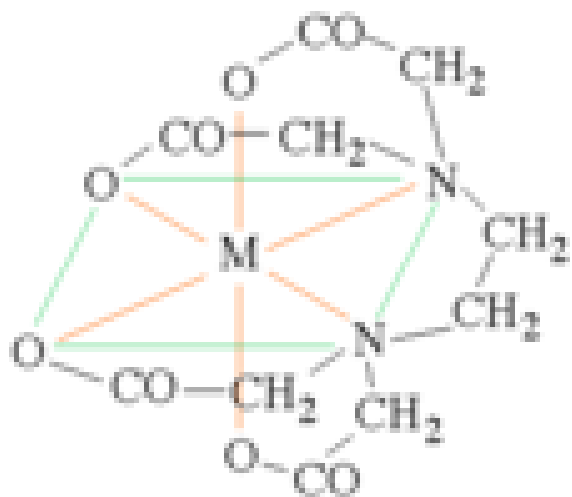
Hexadentate ligand



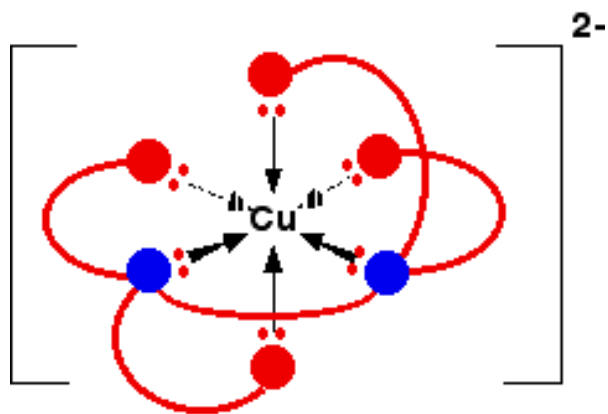
Ethylenediaminetetraacetate ion (EDTA⁴⁻)



eI EDTA



<http://www.chm.bris.ac.uk/motm/edta/edtah.htm>



the $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ ion

<http://www.chemguide.co.uk/inorganic/complexions/whatis.html>

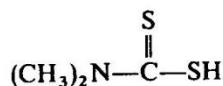


http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:EDTA_complexes

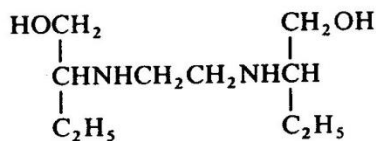


Más ligantes para terapia de quelación

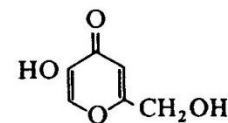
D.M.D.C.



Ethambutol



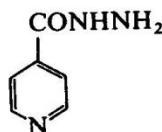
Kojic acid
(antibiotic)



Isoproniazid



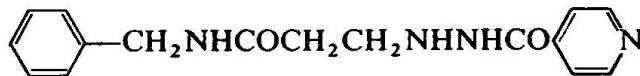
Isonicotinic acid hydrazide



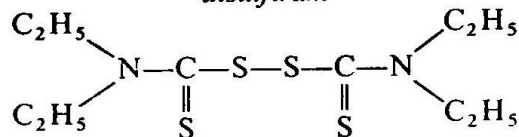
Phenacetin



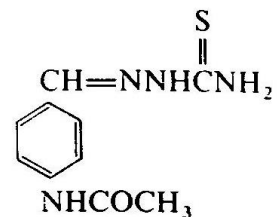
Nialamide



disulfiram



Thiacetazone





Conclusión

- El principio HSAB o *ABDB* (en español) se manifiesta en un gran número de eventos químicos tanto en el laboratorio como en los medios geológicos y biológicos.
- Por lo tanto, su aplicación resulta de gran utilidad en el análisis y la predicción de la reactividad química en muchas áreas de la química.

Lean más de esto en sus libros.

Por cierto, sabían que ...

**9 de cada 10 gatos tienen
dueños que no leen.**

gandhi[®]
libros · música · video · café

**NO SEAN DE ESOS
DUEÑOS**

ADEMÁS

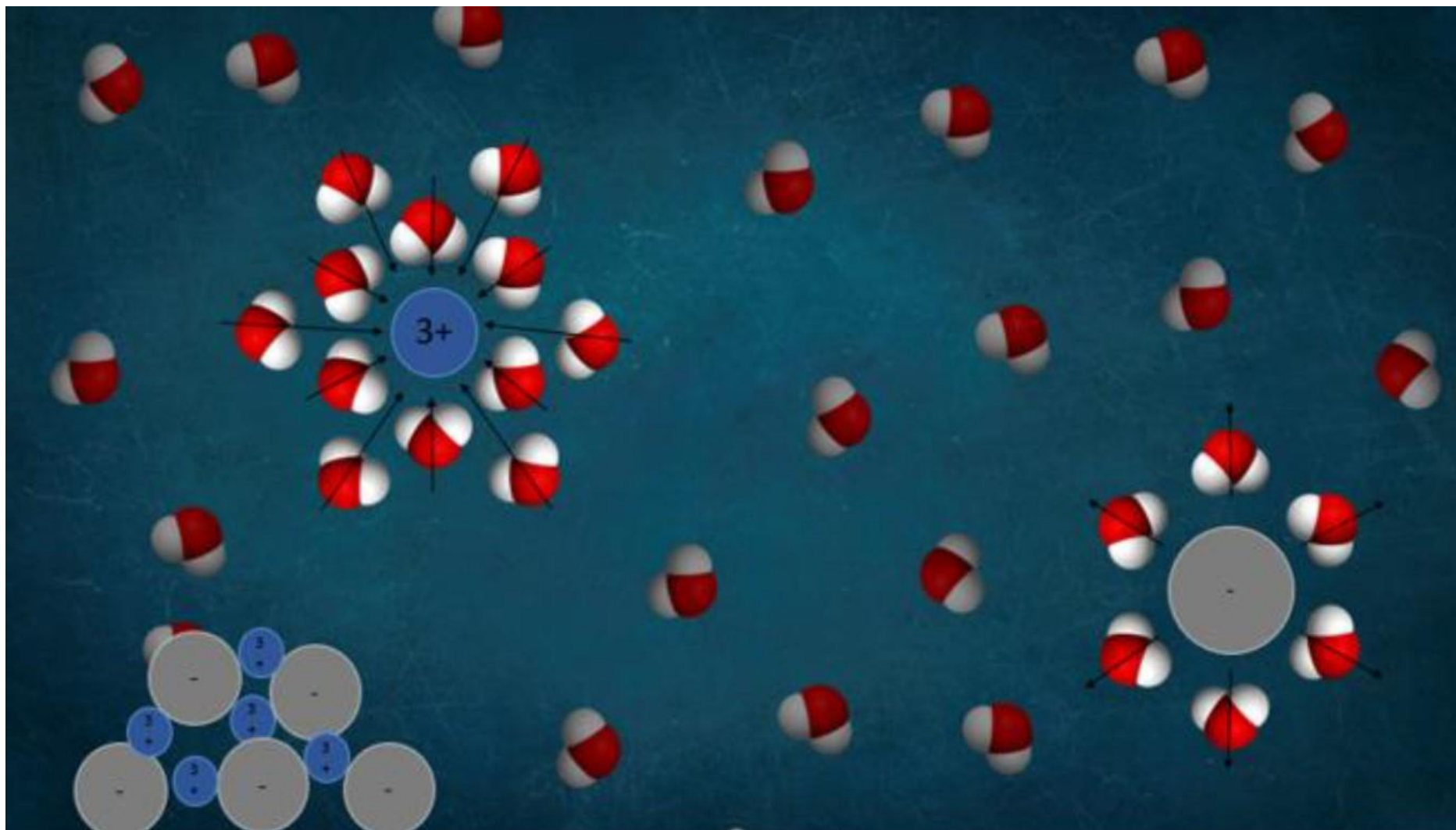
RECUERDEN QUE ...

Leer no es grave. Es aguda.

gandhi[®]
libros · música · video · café



Caso 2: compuesto tipo MX_3



¿Qué error encuentran en esta descripción?