

4.1. REACTIVIDAD

Ácidos y Bases



Predicción de reacciones ácido-base EN AGUA

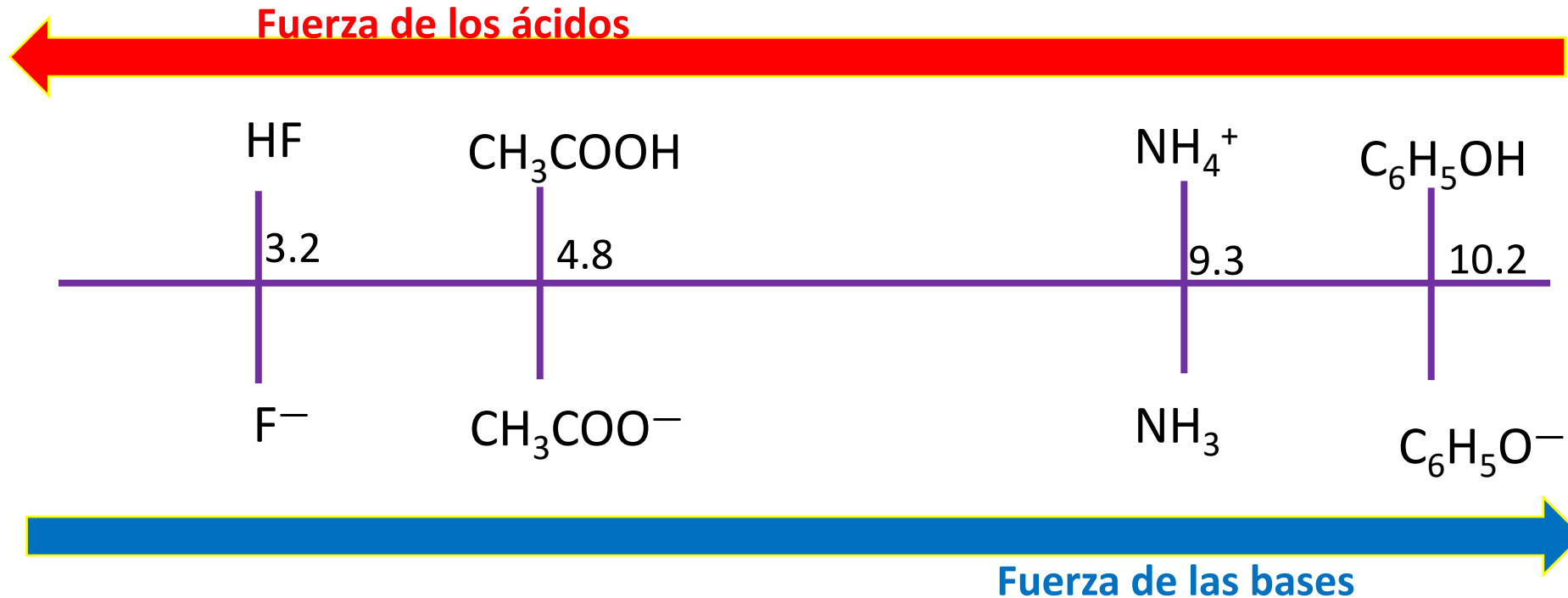
Brønsted-Lowry

1. Debido a que las reacciones se llevan a cabo en agua, podemos hablar de reactividad ácido-base como el intercambio de protones entre dos especies en agua.
2. La predicción de estas depende de la capacidad de ceder y aceptar estos protones
3. Se pueden encontrar tendencias si se analizan las constantes de acidez para compuestos orgánicos
4. En compuestos inorgánicos, las especies a estudiar con cationes metálicos y oxoaniones.

Ka (constante de acidez)



$$K_a = \frac{|H^+||A^-|}{|HA|}$$



Se puede predecir la capacidad de donar y aceptar protones encontrando tendencias del pKa

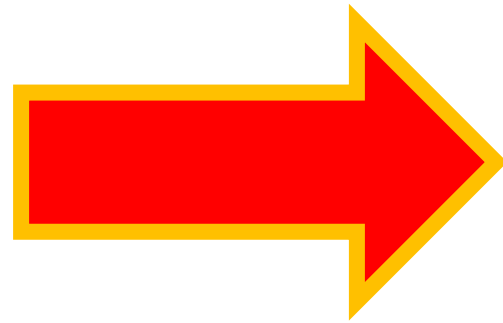
$$\text{pKa} = -\log(\text{Ka})$$

Especie	pKa1	pKa2
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OPO}_3\text{H}_2$	1.60	6.62
$\text{CH}_2\text{-(COOH)}_2$	2.83	5.69
CH_3COOH	4.84	
Ácido benzoico	4.17	
Fenol	9.95	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-NH}_3^+$	10.87	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$	15.9	

¿Cómo le hacemos con los compuestos inorgánicos para predecir su acidez?

- Cationes

- Oxoaniones



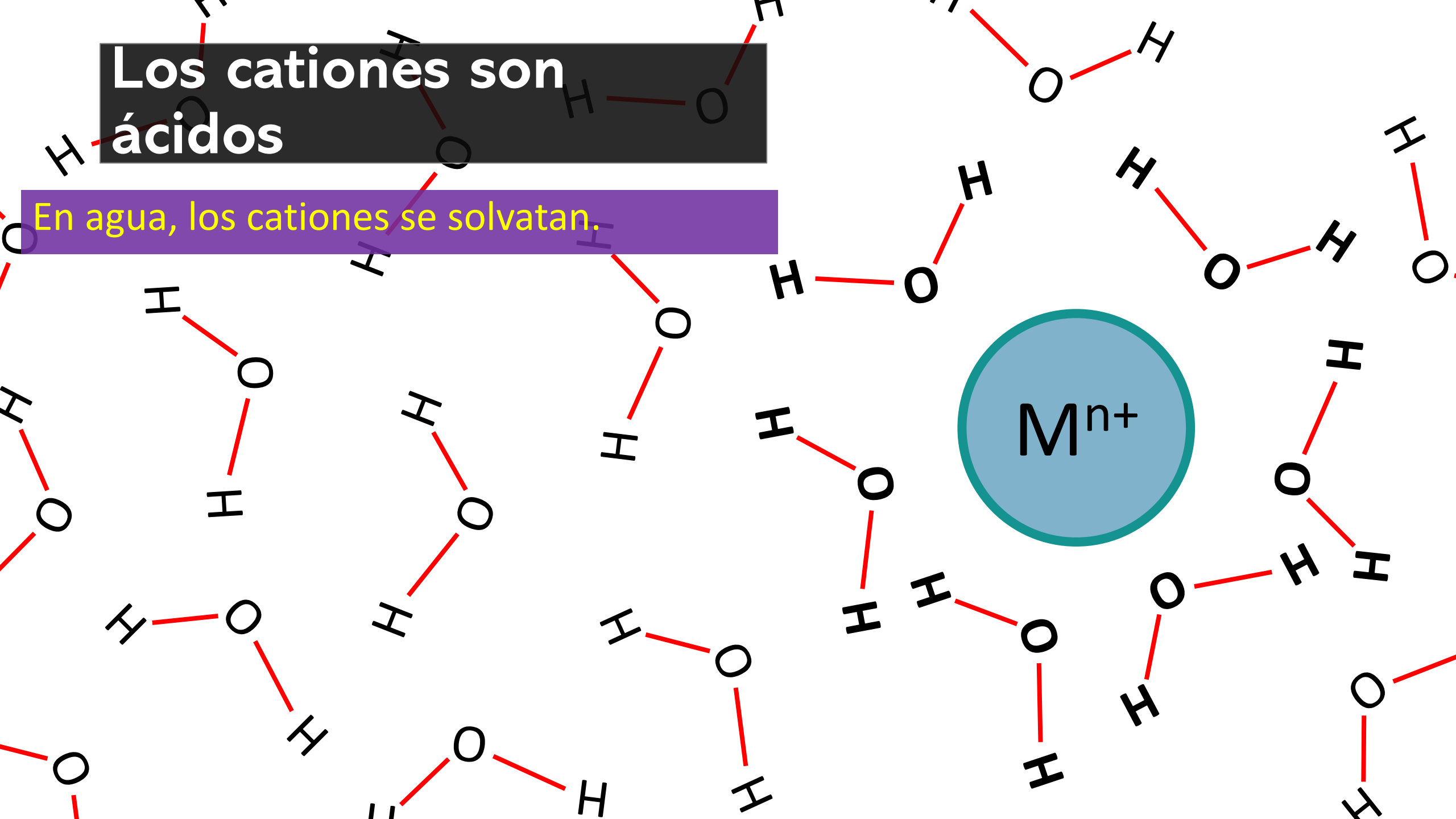
Propiedades
periódicas

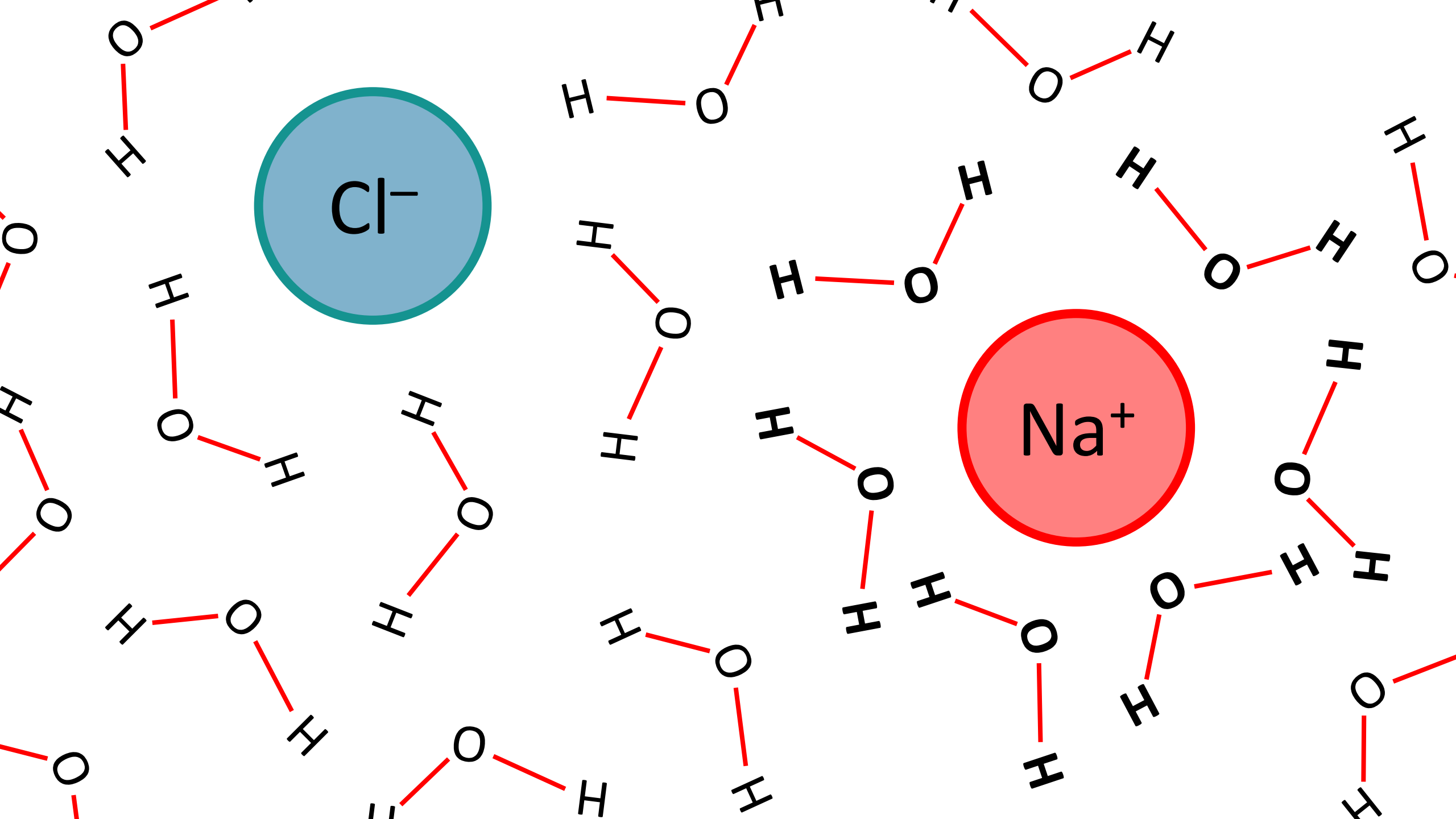
Acidez de cationes

Química inorgánica I

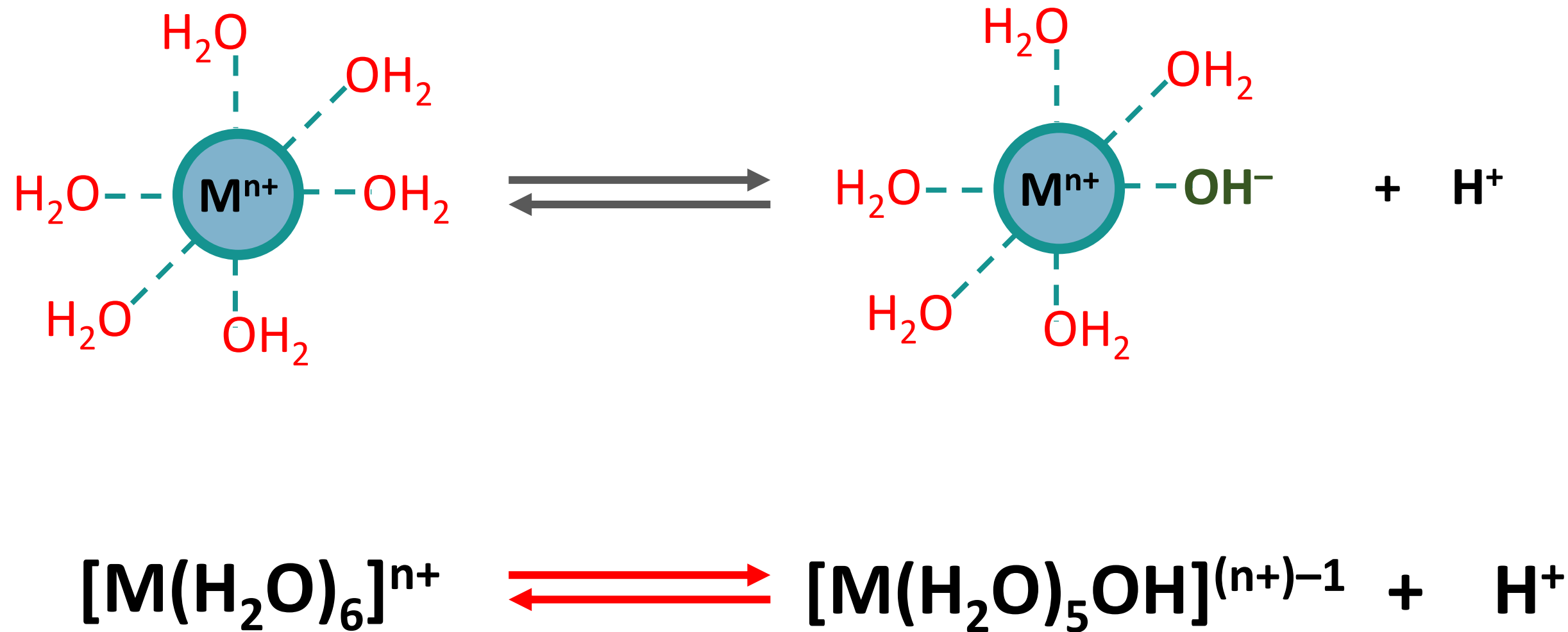
Los cationes son
ácidos

En agua, los cationes se solvatan.



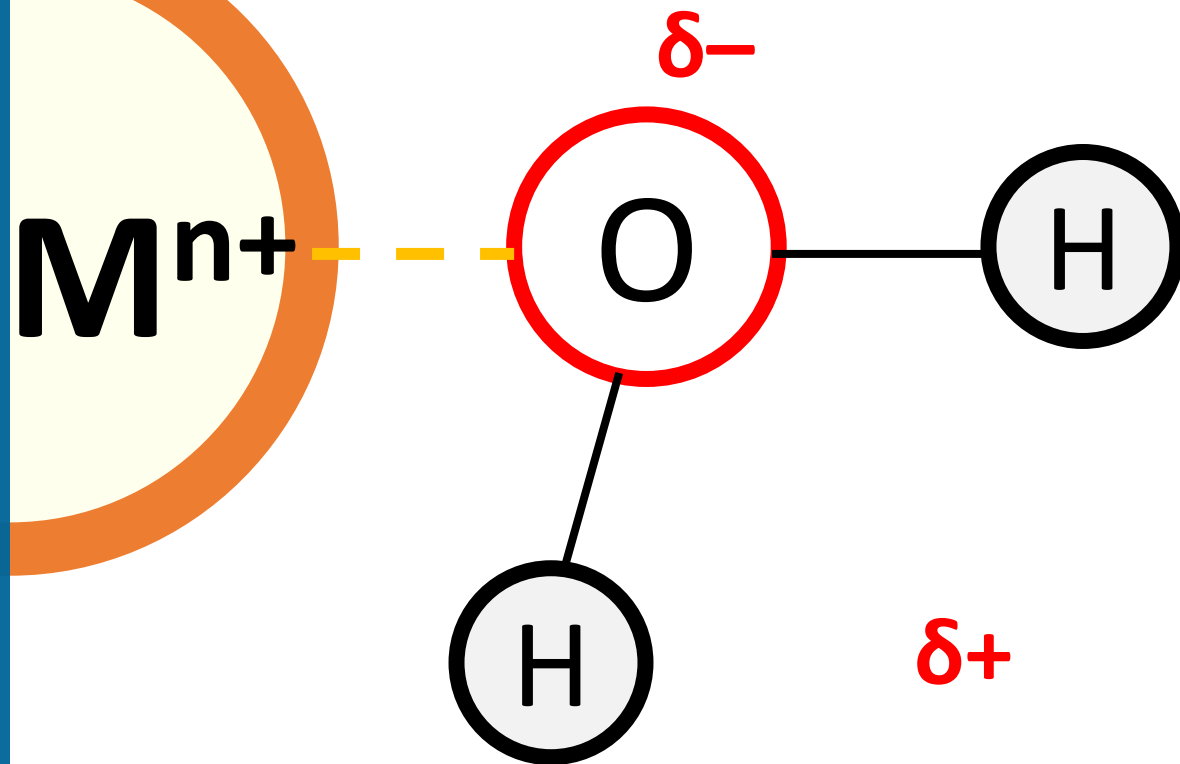


¿Por qué los cationes son ácidos?



¿De qué depende la acidez de los cationes?

1. Carga

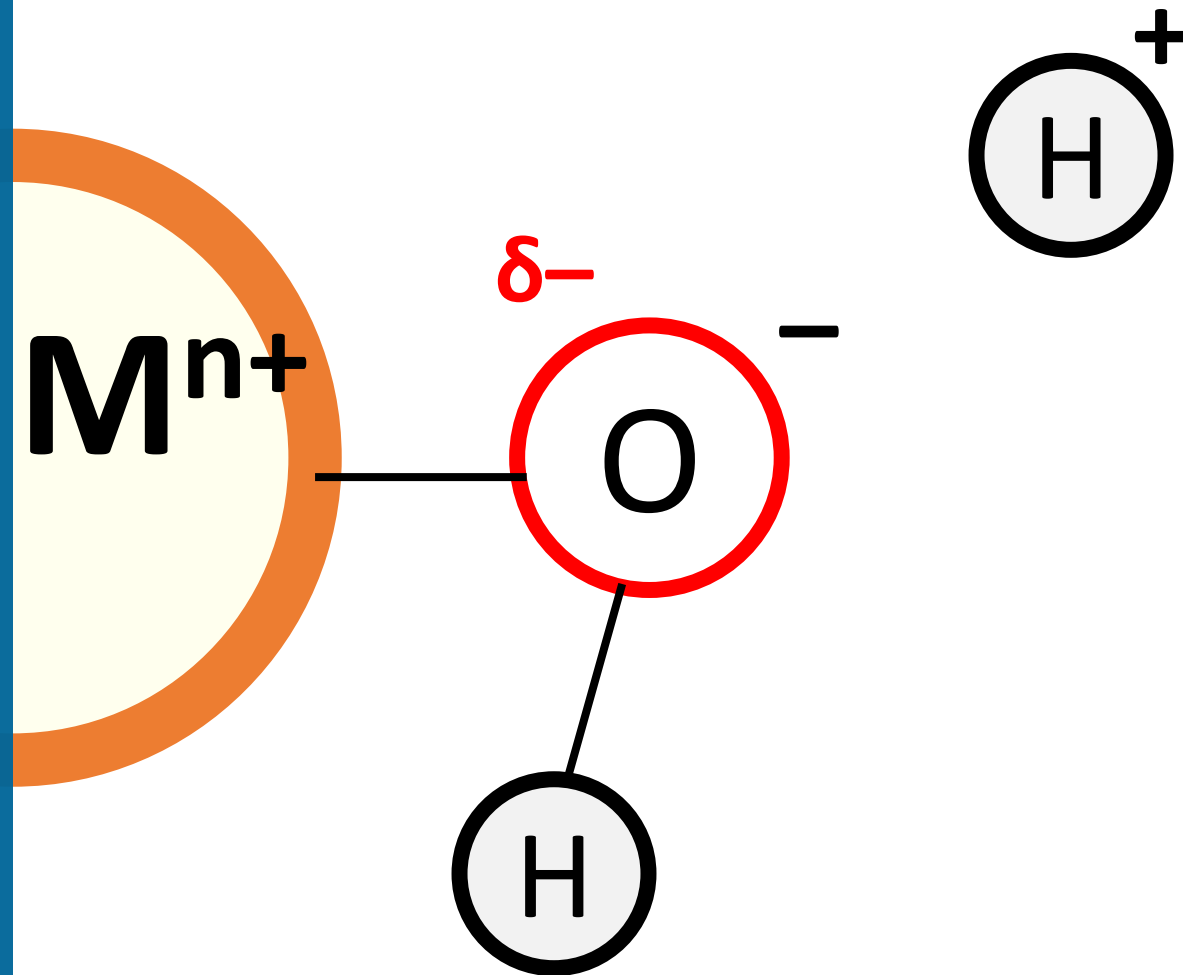


¿De qué depende la acidez de los cationes?

1. Carga

Interacción electrostática
(Coulombica)

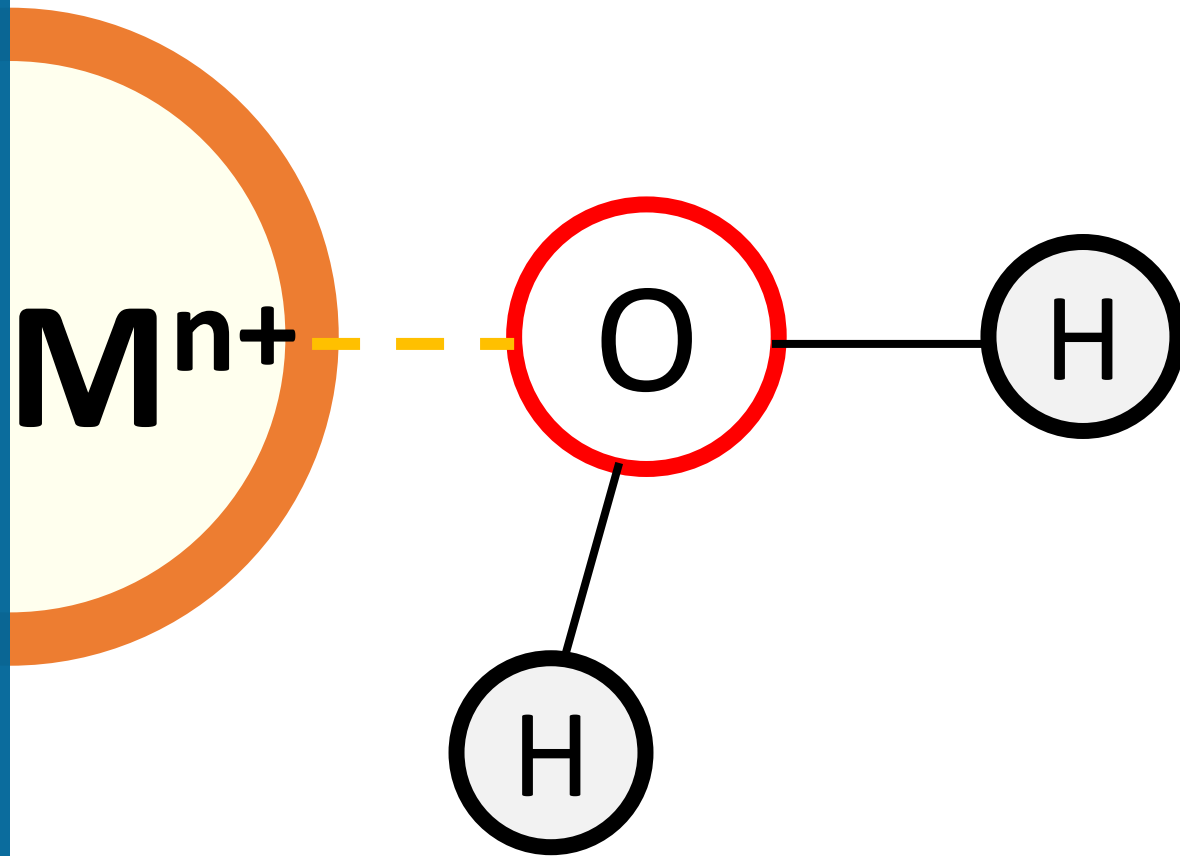
A mayor carga,
mayor acidez



¿De qué depende la acidez de los cationes?

1. Carga

2. Electronegatividad



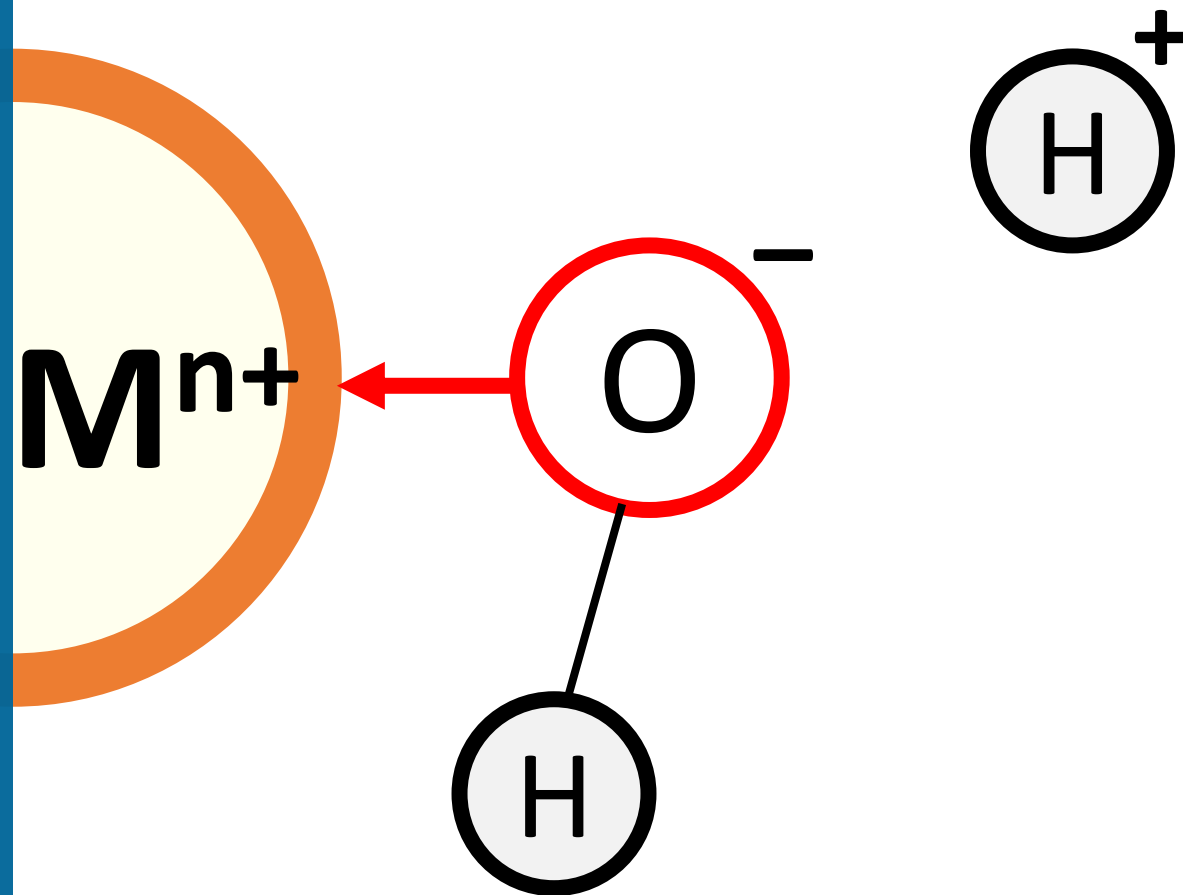
¿De qué depende la acidez de los cationes?

1. Carga

2. Electronegatividad

Mejor interacción M-O

A mayor
electronegatividad,
mayor acidez

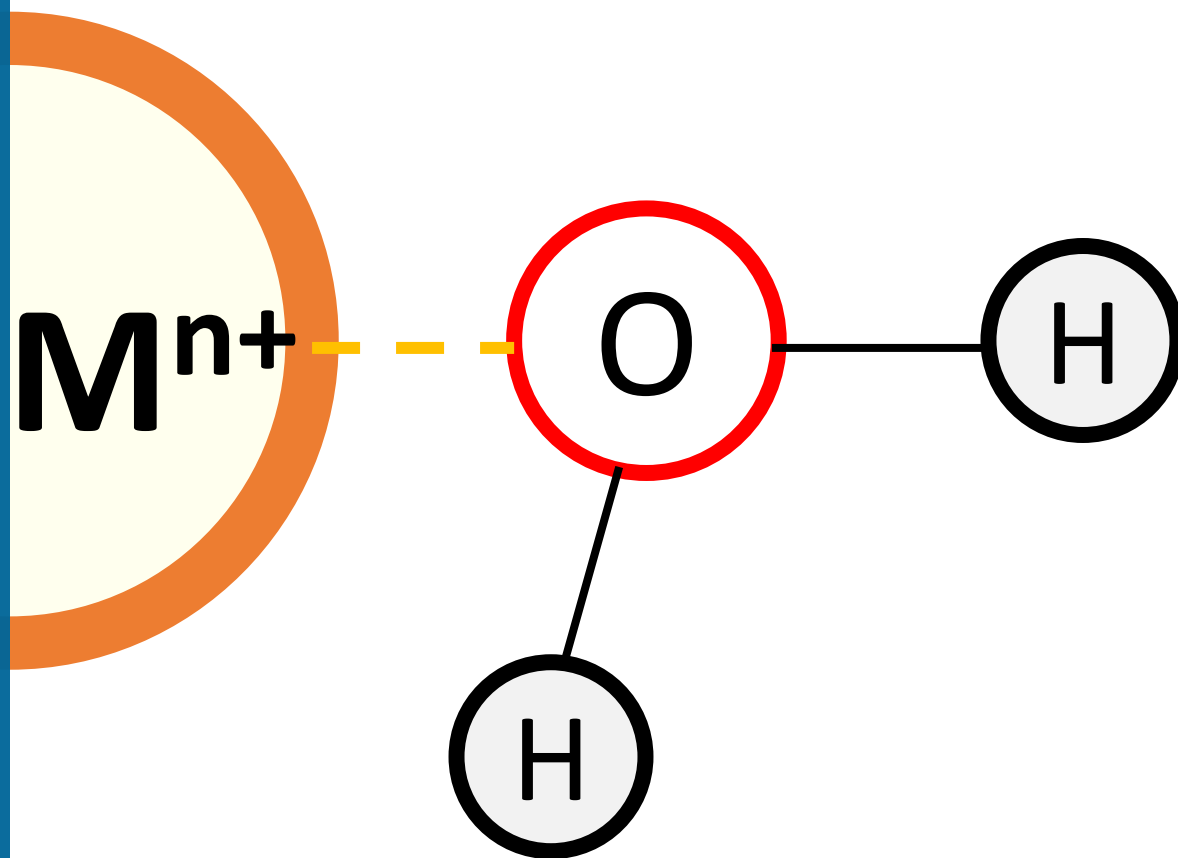


¿De qué depende la acidez de los cationes?

1. Carga

2. Electronegatividad

3. Tamaño



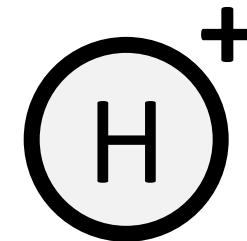
¿De qué depende la acidez de los cationes?

1. Carga

2. Electronegatividad

3. Tamaño

Interacción electrostática
(menor r , mayor F)



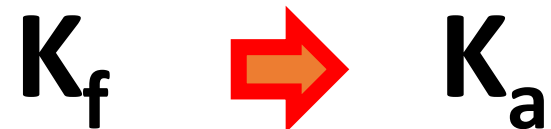
¿Cómo se puede comprobar el orden propuesto?

Primero hay que cuantificar y comparar la capacidad ácida del catión

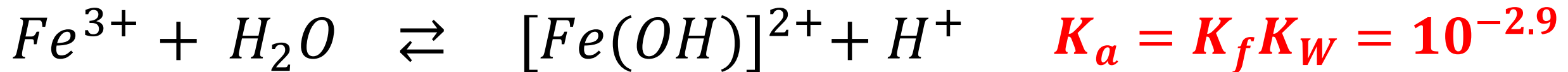
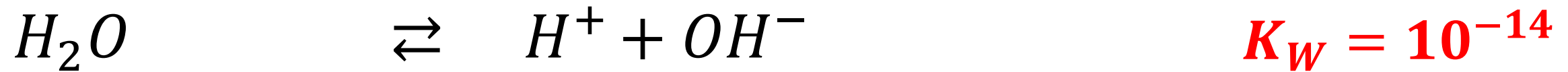
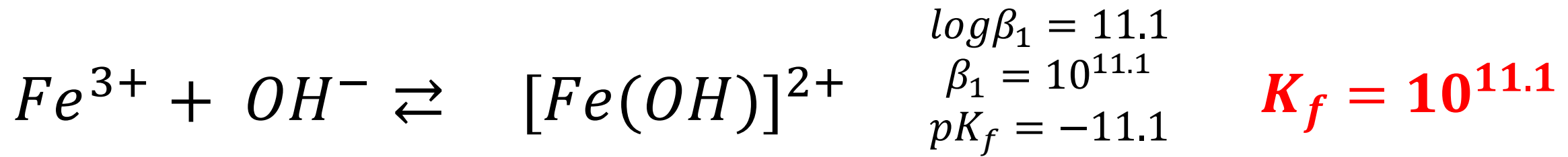


Relacionando el pKa de cada catión

En tablas, se encuentra únicamente la constante de formación de los hidróxidos



Ejemplo de la determinación de pKa para el catión hierro 3+



$pK_a = 2.9$

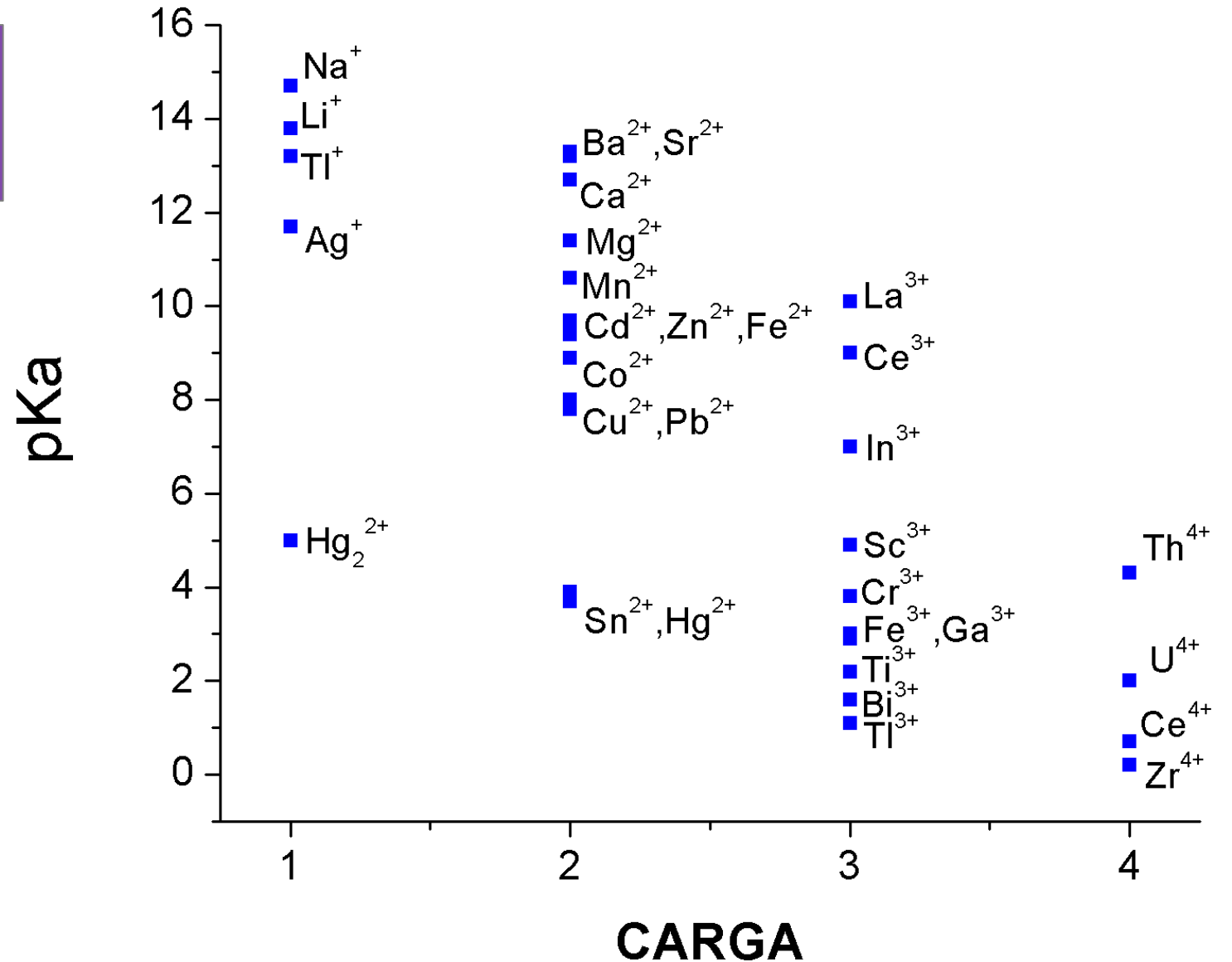
¿Cómo se puede comprobar el orden propuesto?

	Cationes	$\log \beta_1$ (tablas)	pKa	carga	electronegatividad (Pauling)	radio iónico (Å)
bario	Ba ²⁺	0.7	13.3	2	0.9	1.38
bismuto	Bi ³⁺	12.4	1.6	3	2	0.96
calcio	Ca ²⁺	1.3	12.7	2	1	1.3
cerio	Ce ³⁺	5	9	3	1.1	1.34
cerio	Ce ⁴⁺	13.3	0.7	4	1.1	1.1
cobre	Cu ²⁺	6	8	2	1.9	0.61
cromo	Cr ³⁺	10.2	3.8	3	1.7	0.62
escandio	Sc ³⁺	9.1	4.9	3	1.4	0.81
estroncio	Sr ²⁺	0.8	13.2	2	0.9	1.18

¿Cómo se puede comprobar el orden propuesto?

Se graficaron 36 pKas obtenidos en tablas con las diferentes propiedades de los cationes

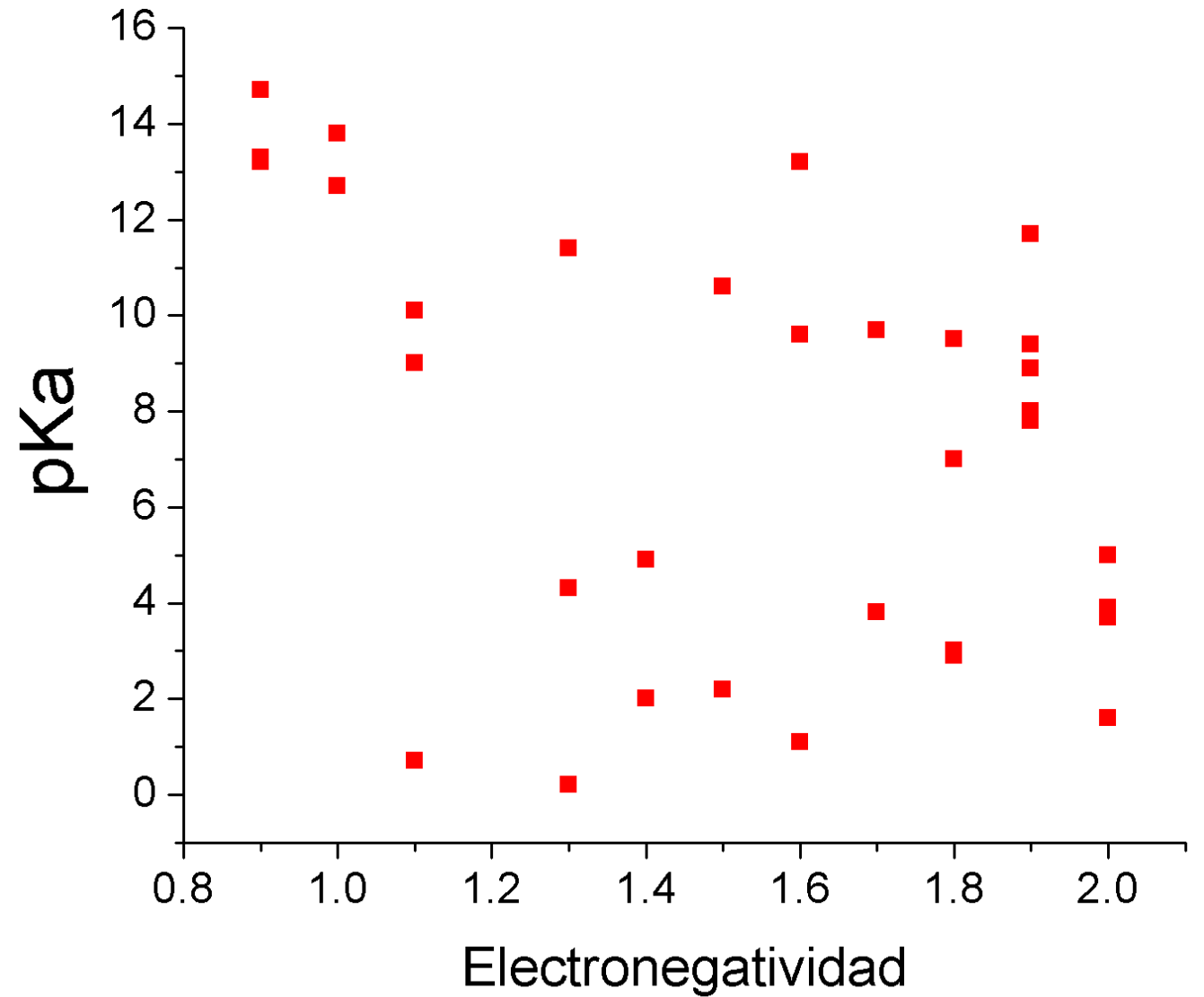
pKa vs
carga



¿Cómo se puede comprobar el orden propuesto?

Se graficaron 36 pKas obtenidos en tablas con las diferentes propiedades de los cationes

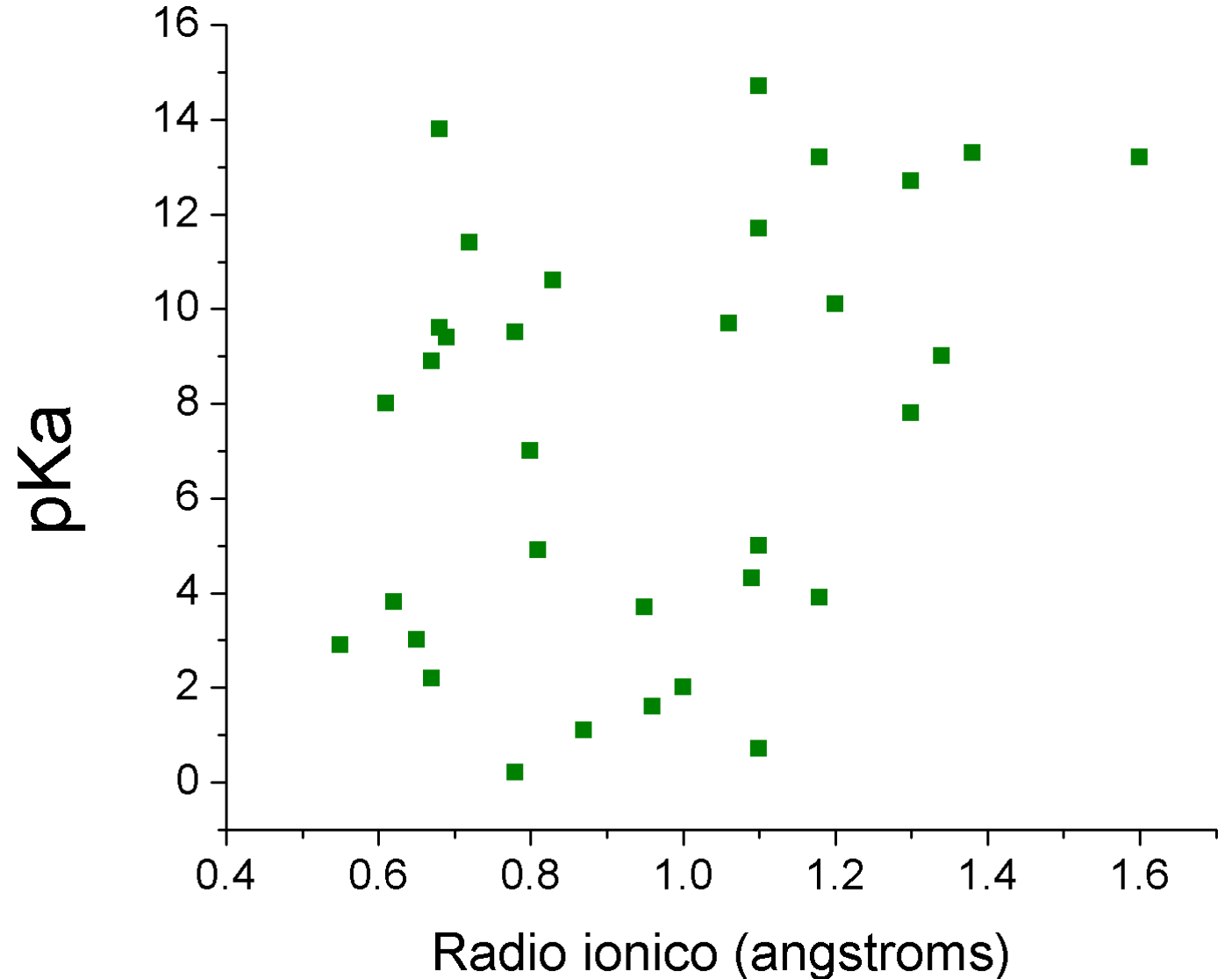
pKa vs
electronegatividad



¿Cómo se puede comprobar el orden propuesto?

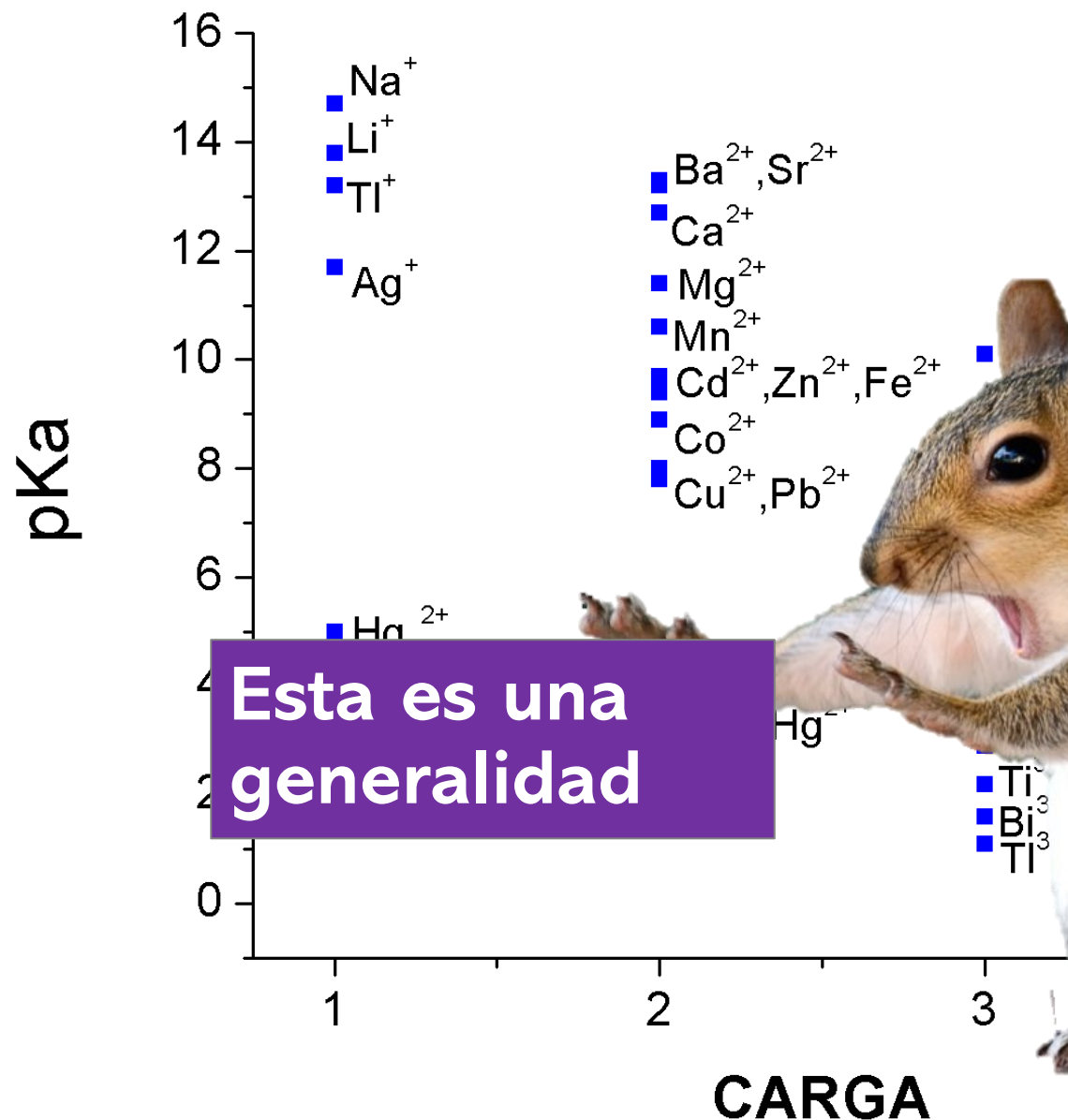
Se graficaron 36 pKas obtenidos en tablas con las diferentes propiedades de los cationes

pKa vs
radio
iónico

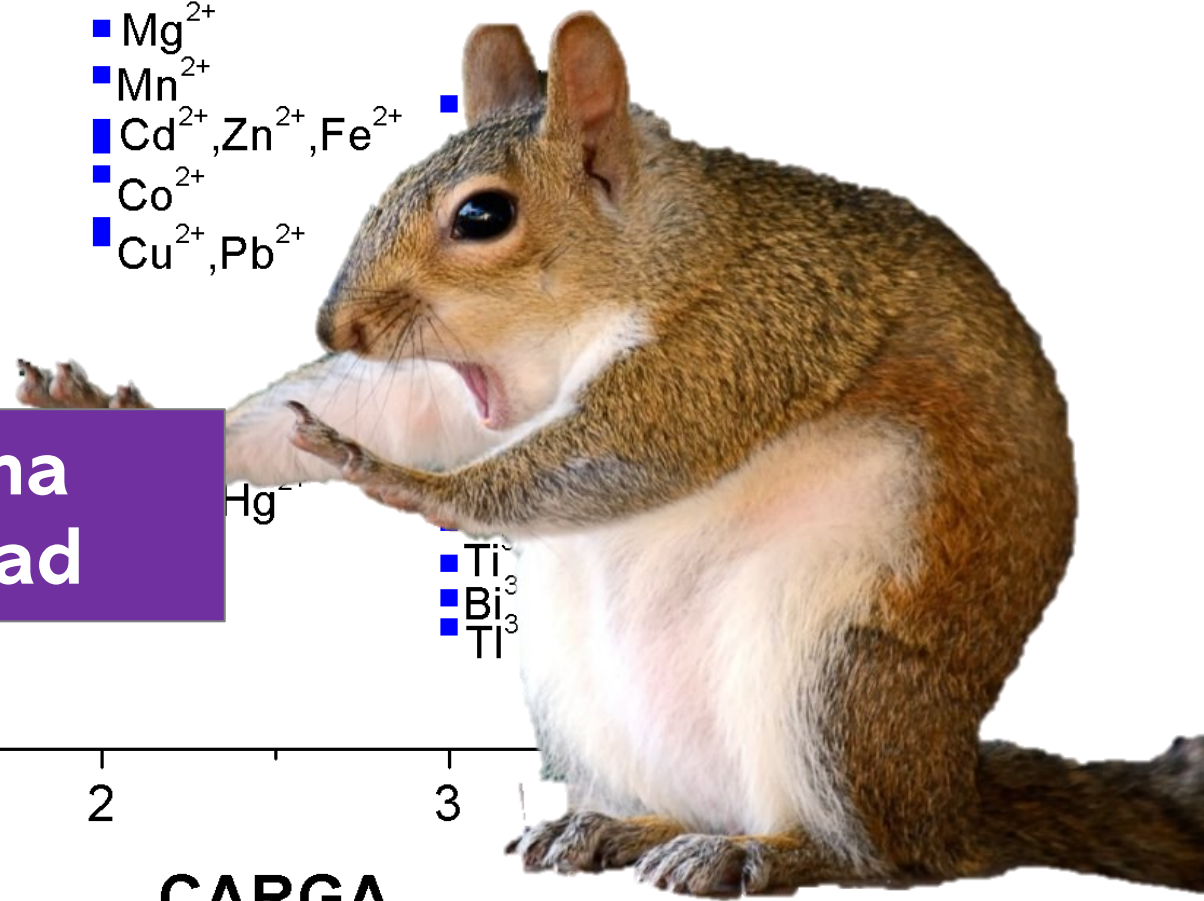


El mejor descriptor es la carga

pKa vs carga

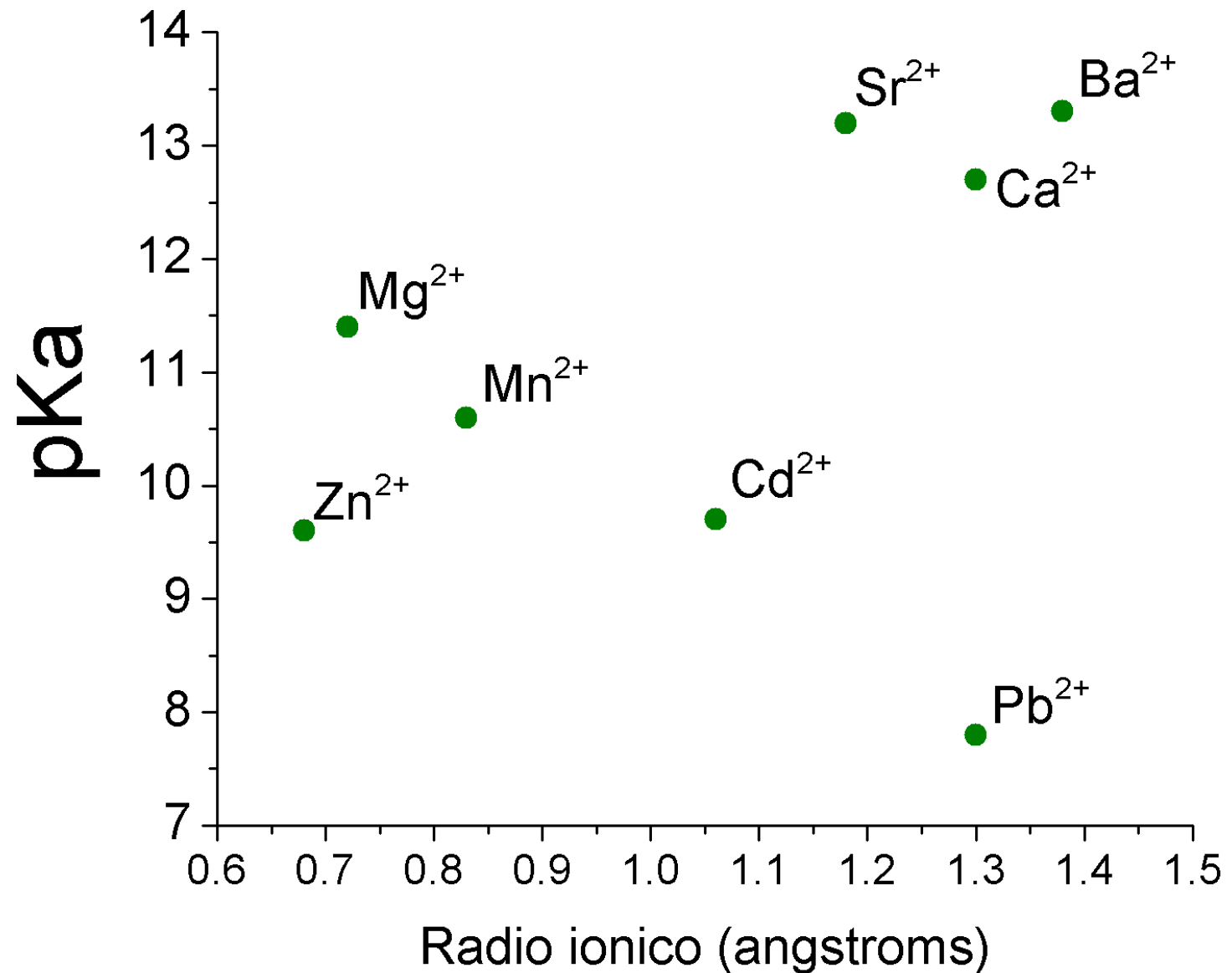


Esta es una generalidad



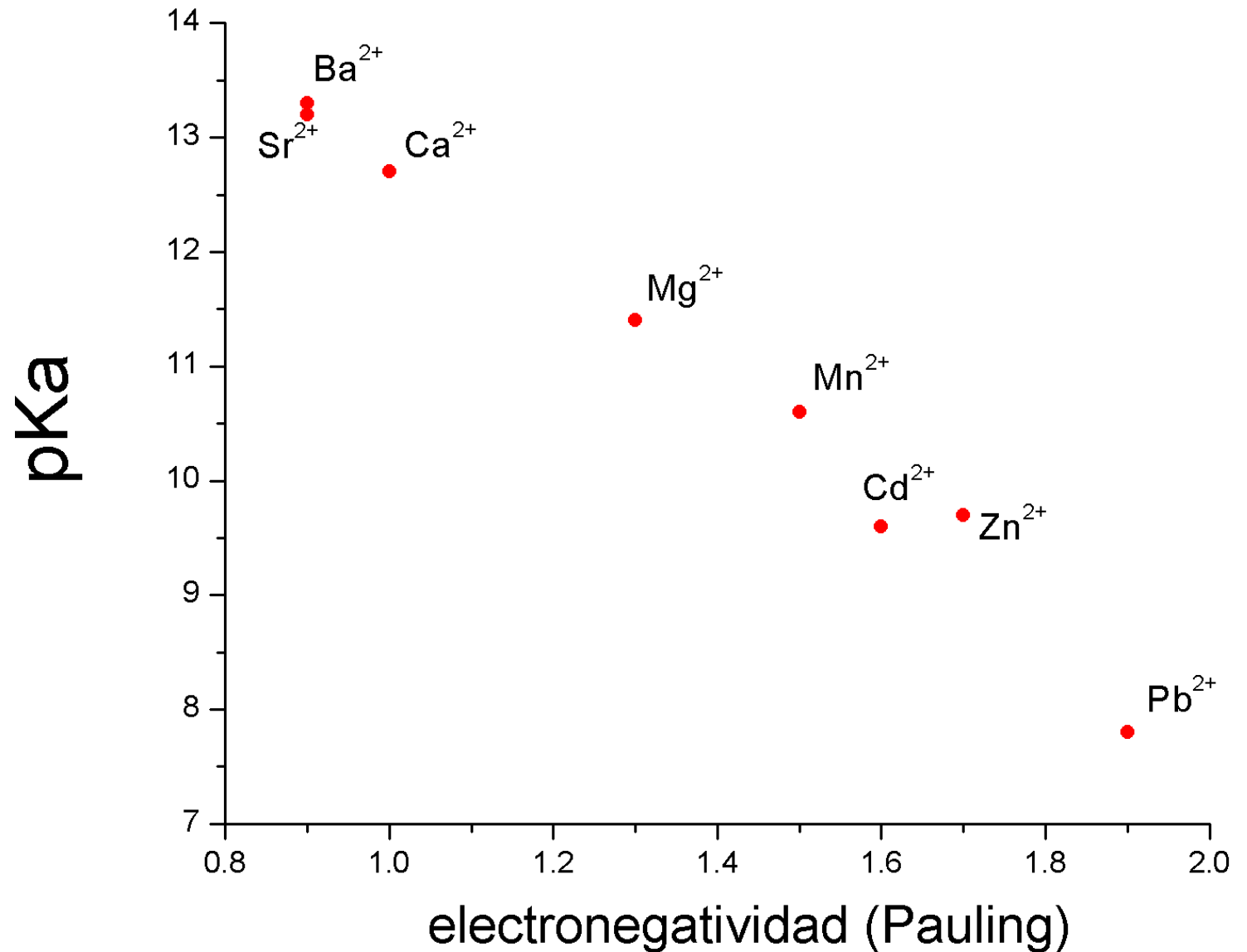
¿2do mejor descriptor?

Mantenemos la carga (2+) constante y graficamos pKa contra el radio iónico*



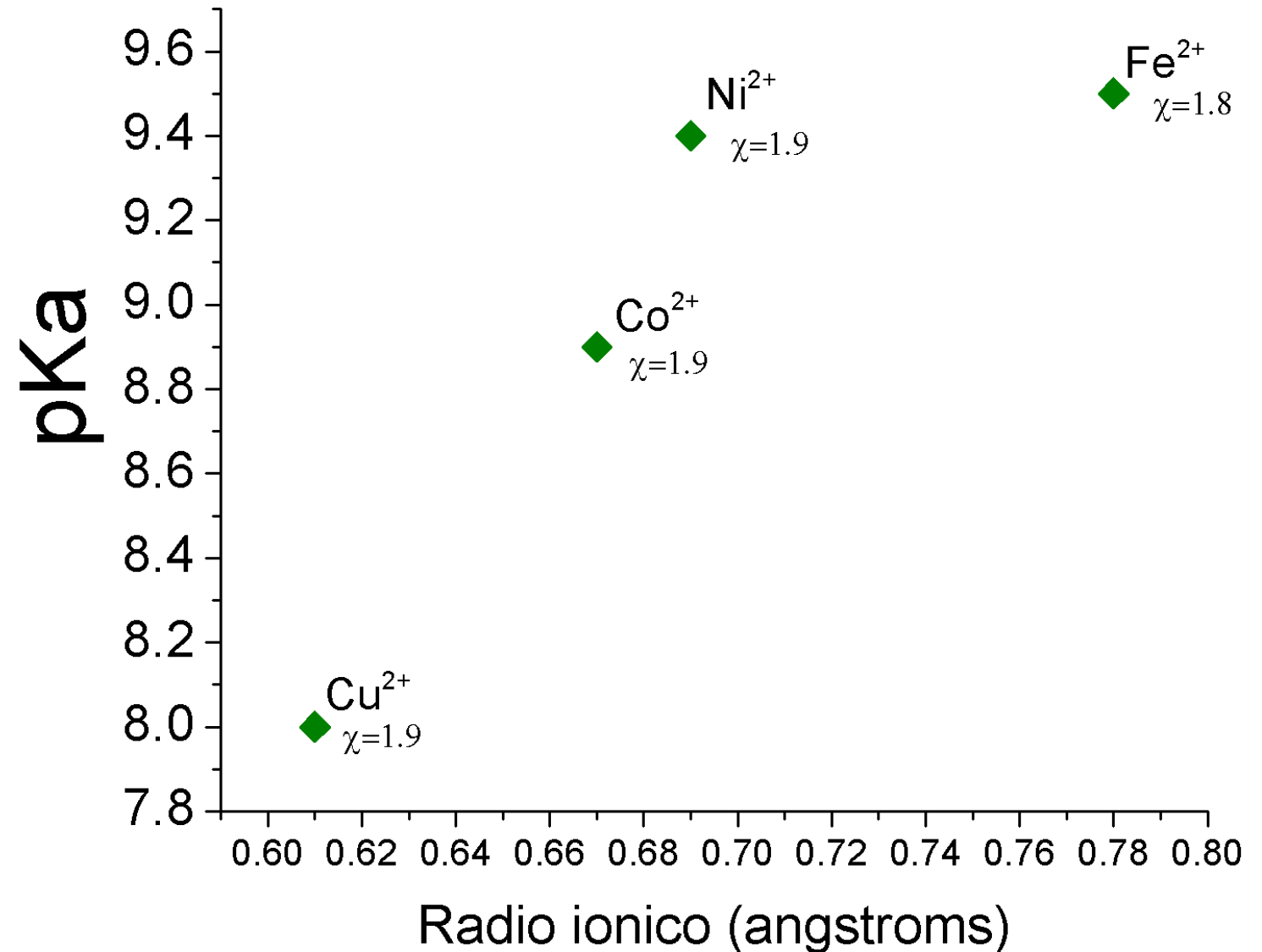
¿2do mejor descriptor?

Mantenemos la carga (2+) constante y graficamos pKa contra electronegatividad*



¿Y el radio iónico?

Mantenemos la carga (2+) y la electronegatividad (1.9) constantes, para graficar el pKa contra el radio iónico*

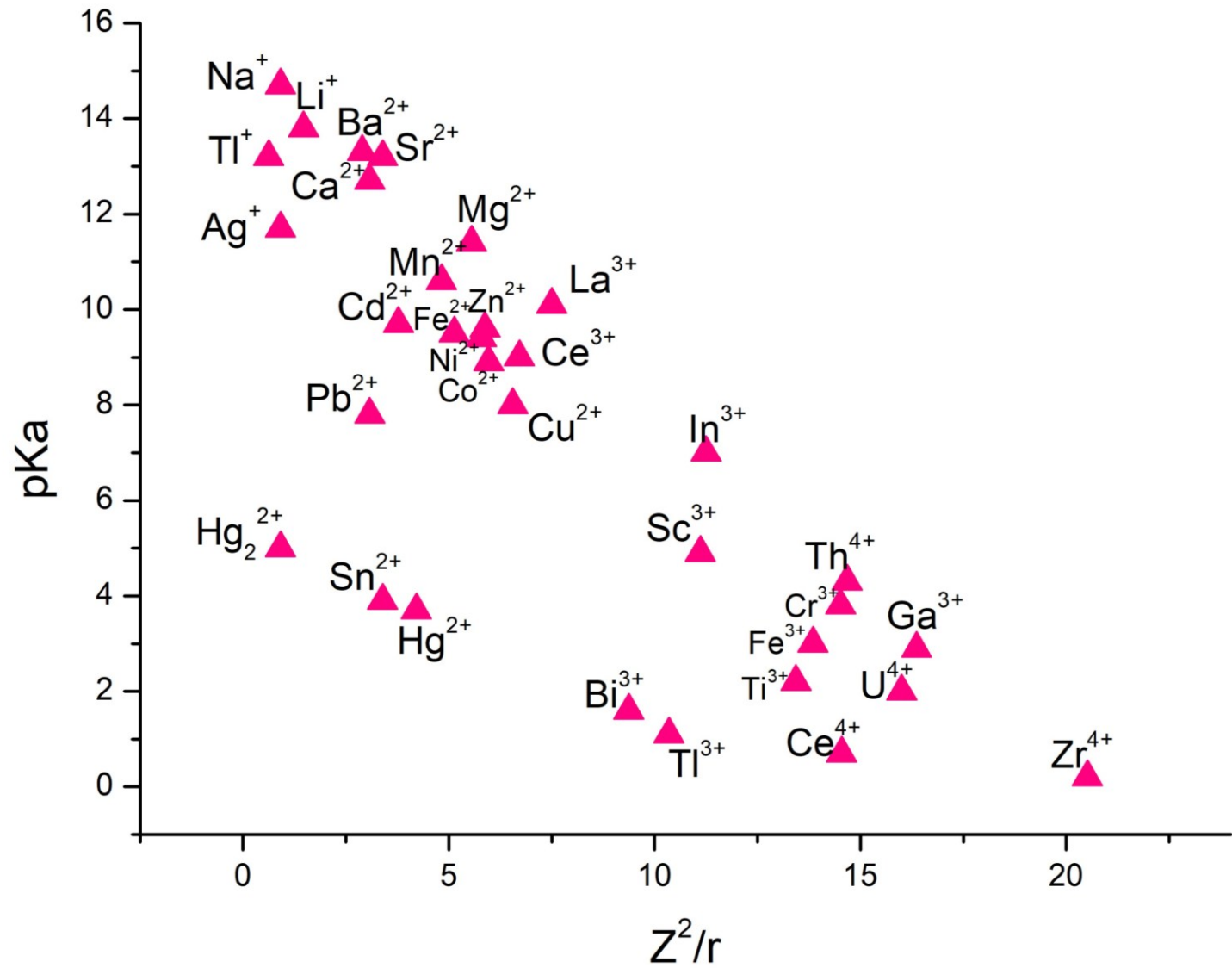


Relación de carga y radio

Considerando ambas propiedades se puede llegar a una mejor aproximación del pKa

$$\frac{Z^2}{r}$$

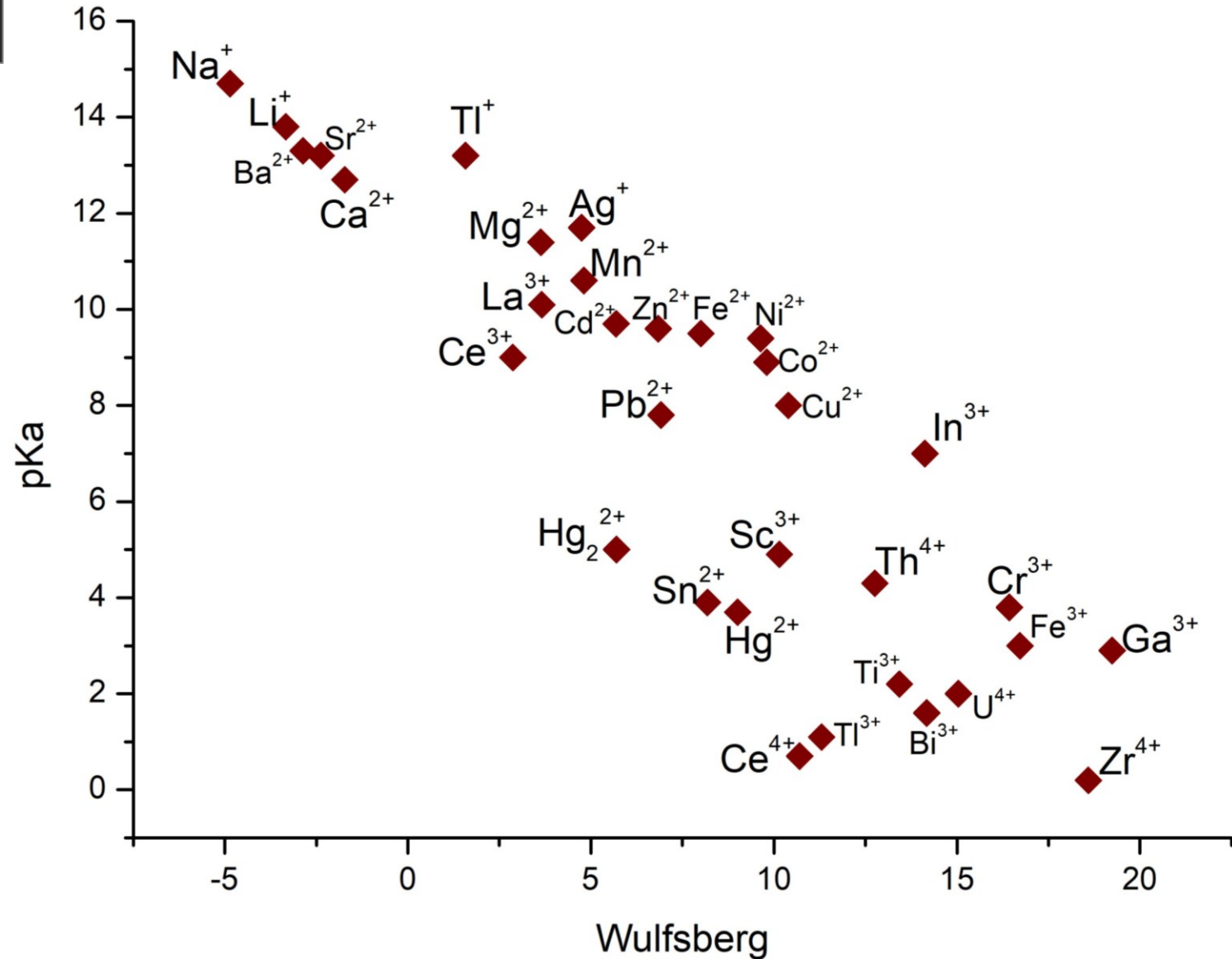
Puede haber mejores ajustes si se consideran más parámetros, (ponderandolos adecuadamente)



Ecuación de Wulfsberg

$$EqW = \frac{Z^2}{r} + 9.6(\chi_P - 1.5)$$

Wulfsberg G., Principles of descriptive Chemistry. 1987



Pasos para determinar la acidez de los cationes en disolución

pH en disolución

Cálculo del pH de una disolución con un catión presente

- 1. Se considerará que la sal de la que proviene el se disocia completamente.**
- 2. El contraión que acompaña al catión NO presenta propiedades básicas**
- 3. Se conoce la concentración del catión**
- 4. Se obtiene el pKa a partir de la constante de formación del hidróxido**
- 5. Se elabora un cuadro de reacción al equilibrio**
- 6. Se propone una ecuación para determinar la concentración de productos (2do orden). Se resuelve la ecuación y se obtiene el pH de la disolución**

Ejemplo: Conocer el pH de una disolución de Ce^{3+} . Ésta se prepara disolviendo 3.5 g de nitrato de cerio (III) y aforando a 50 mL con agua

1. El nitrato de cerio (III) es completamente soluble
 2. El nitrato es un anión muy poco básico
-

3. Por lo tanto, la concentración de Ce^{3+} , depende de los moles disueltos en agua

PM $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 = 326 \text{ g/mol}$

3.5 g de nitrato de cerio (III)

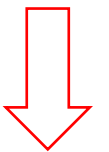


0.01074 moles de nitrato de cerio (III)



0.01074 moles de cerio (III)

Disueltos en 50 mL



$|\text{Ce}^{3+}| = 0.2147 \text{ M}$

4. Se obtiene la constante de equilibrio de acidez, a partir de la constante de formación del hidróxido

En tablas...

$$\log \beta = 5.0$$

$$K_f = 10^5$$

$$K_a = K_f K_w = 10^{-9}$$

5. Se elabora el cuadro de reacción al equilibrio

	Ce ³⁺ (ac)	+	H ₂ O (l)	⇌	[Ce(OH)] ²⁺ (ac)	+	H ⁺ (ac)
Inicio	0.2147 M	+	-				
Reacciona	x		-				
Se obtiene					x		x
Al equilibrio	0.2147 - x		-		x		x

6.1. Se obtiene la concentración de H^+ a través de la resolución de la ecuación de segundo orden

$$K_a = \frac{|x||x|}{|0.2147 - x|} = 10^{-9} \quad \Rightarrow \quad x^2 + (10^{-9})x - (0.2147)(10^{-9}) = 0$$
$$x_1 = 1.465 \times 10^{-5}$$
$$x_2 = -1.465 \times 10^{-5}$$

$$|H^+| = 1.465 \times 10^{-5}$$

6.2. Se obtiene el pH con el operador “ $-\log$ ” y la concentración de protones en disolución

$$-\log |H^+| = pH$$

$$pH = 4.83$$

Basicidad de oxoaniones

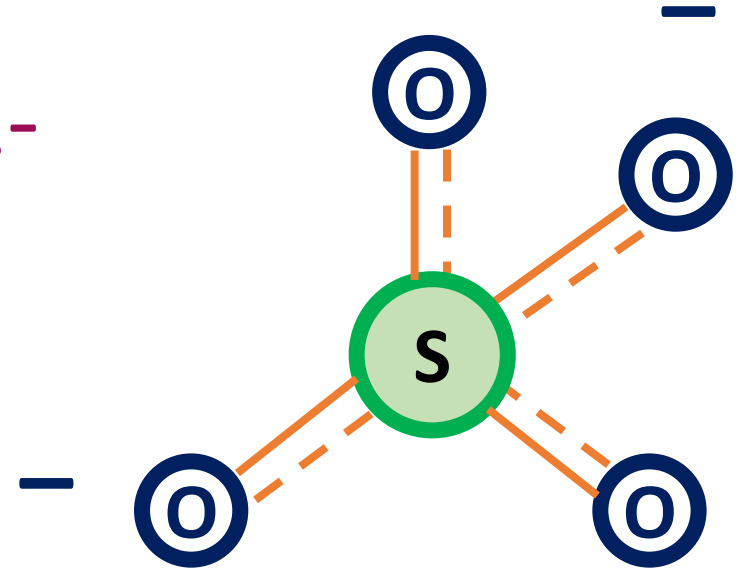
Química inorgánica I

Oxoaniones

Son moléculas cargadas negativamente que se forman con un átomo central rodeado de uno o más oxígenos



Ejemplo:

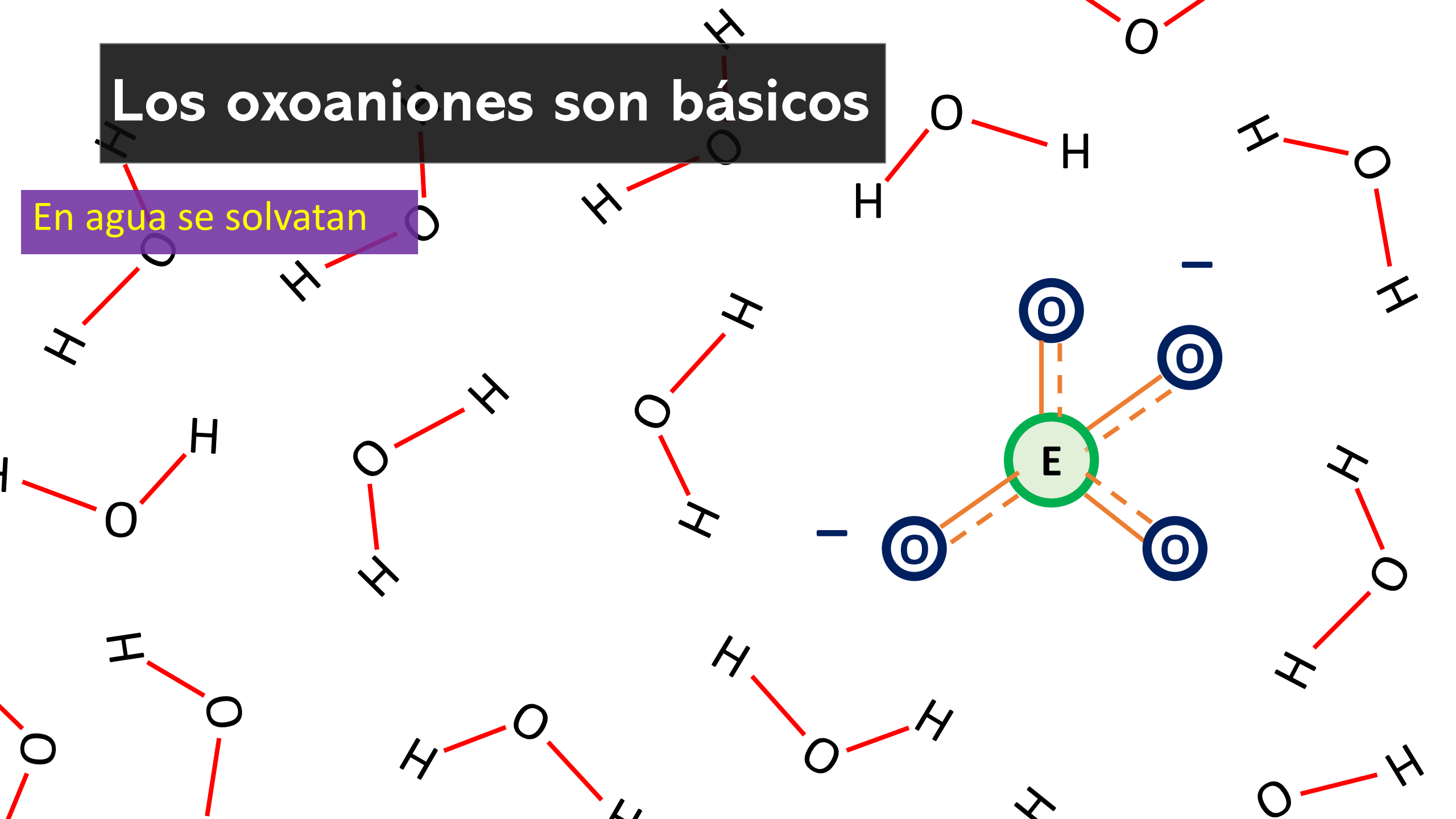


Los oxoaniones provienen de reacciones entre óxidos ácidos y agua

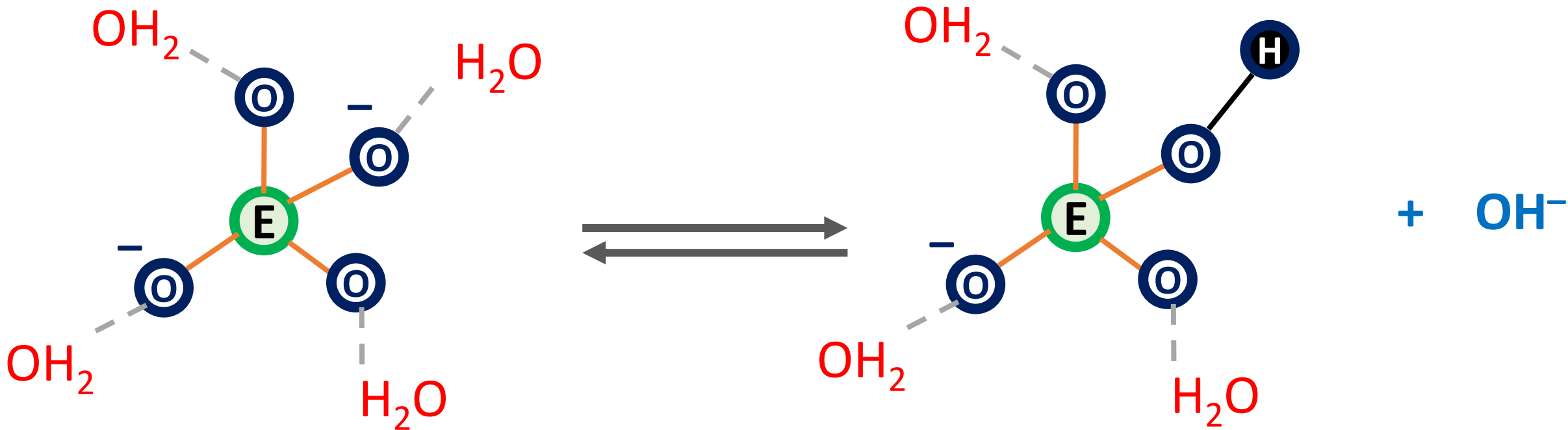


Los oxoaniones son básicos

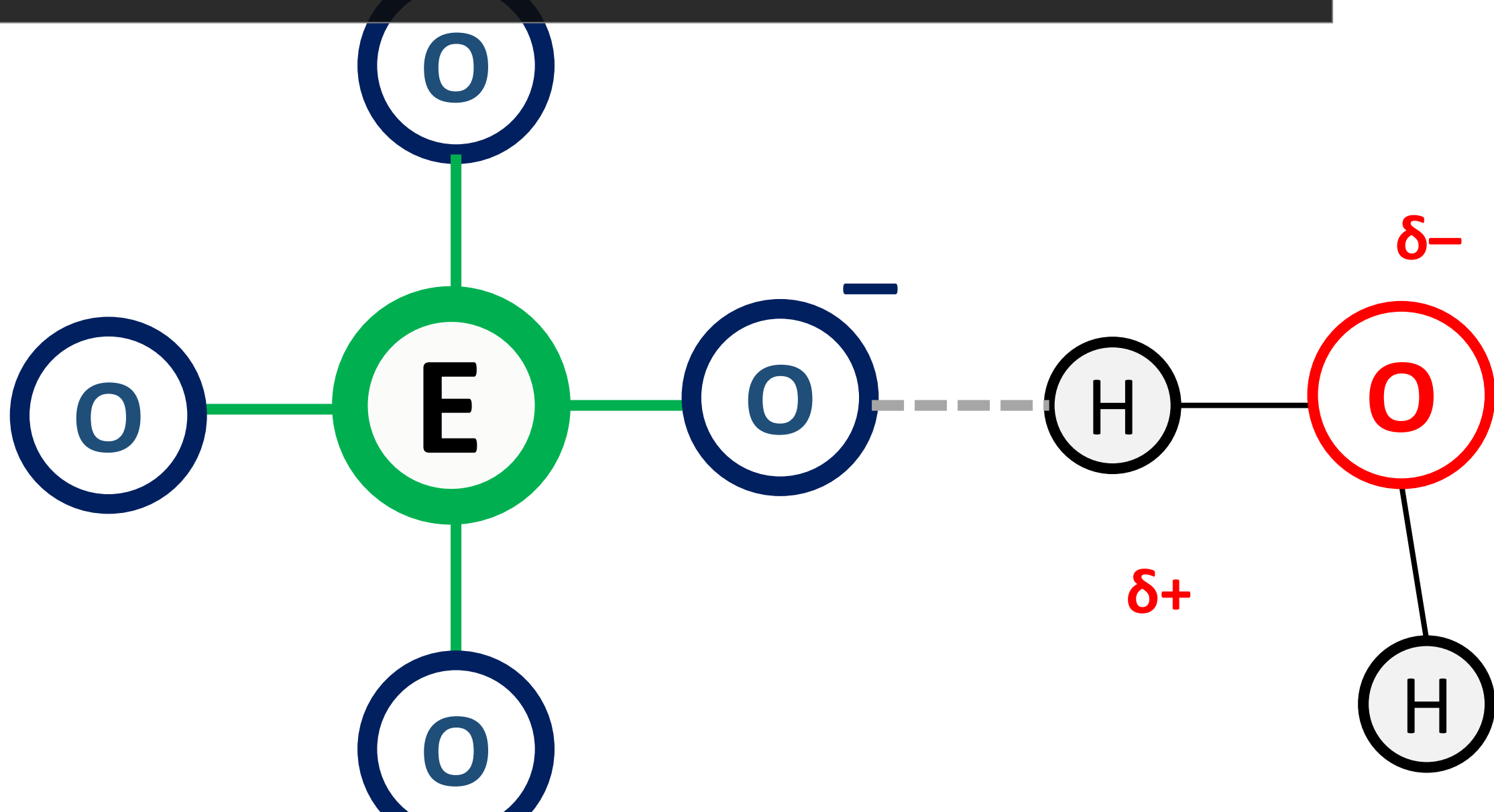
En agua se solvatan



¿Por qué los oxoaniones son básicos?

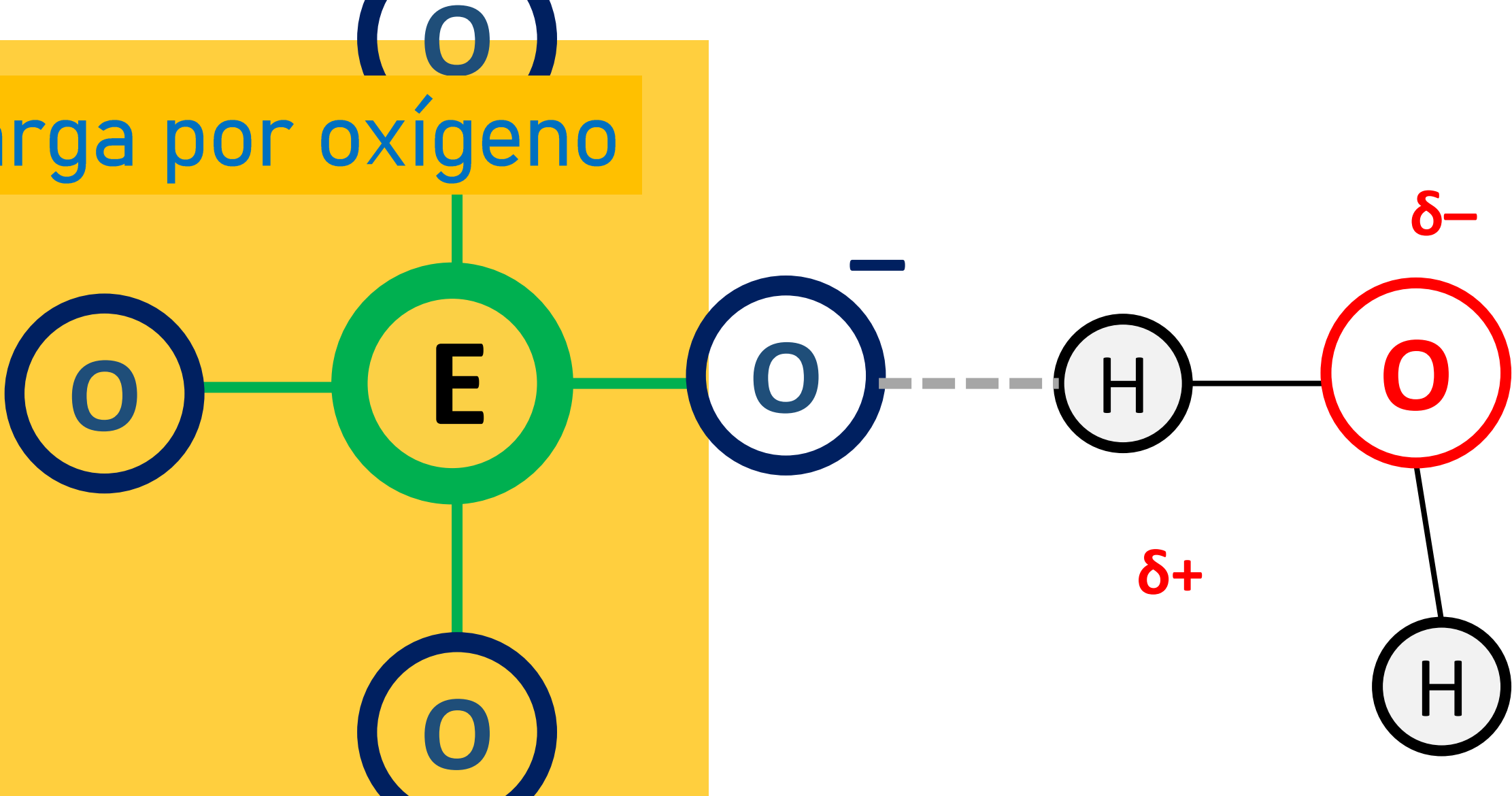


¿De qué depende la basicidad de los oxoaniones?



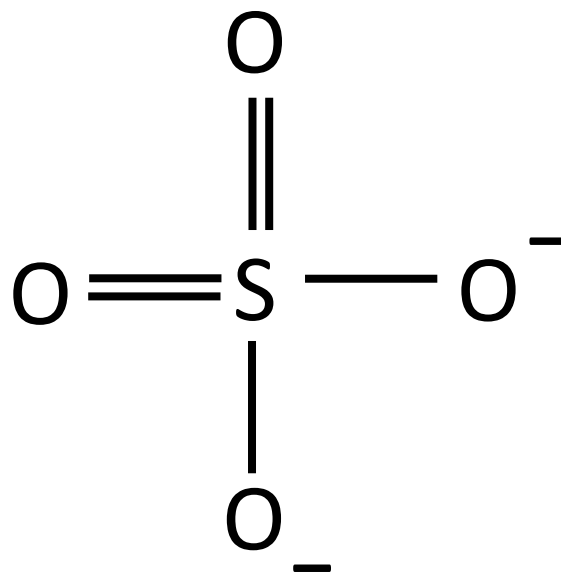
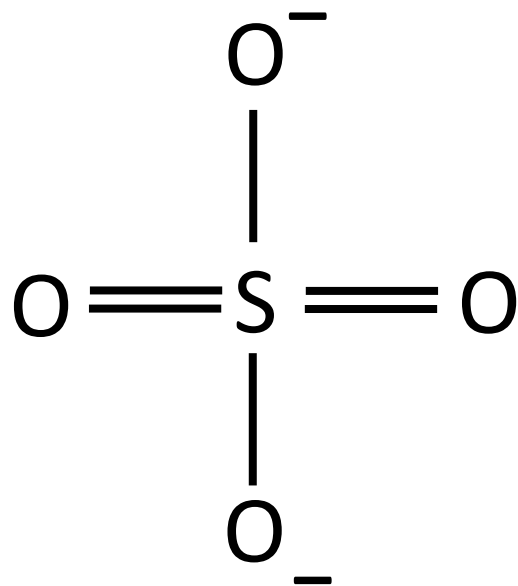
¿De qué depende la basicidad de los oxoaniones?

1. Carga por oxígeno

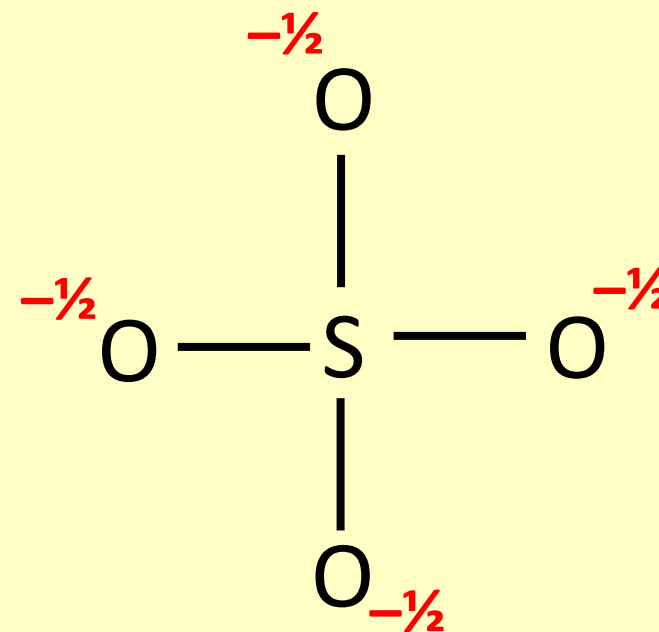


Ejemplo de la relación: número de oxígenos y carga

Sulfato (SO_4^{2-})

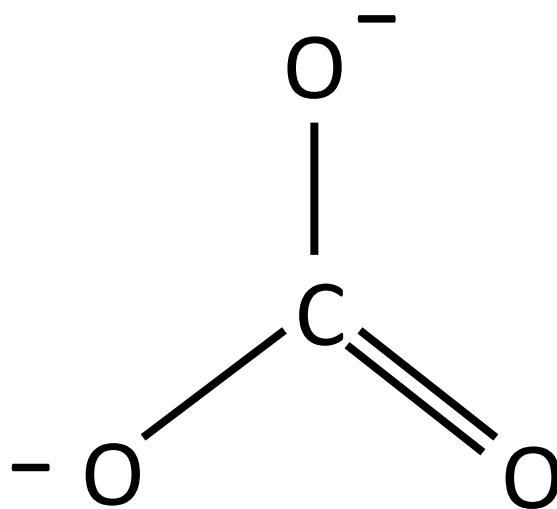
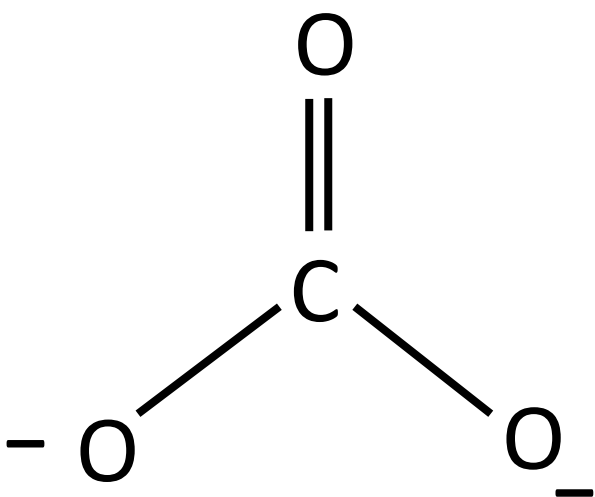


Hay dos cargas negativas distribuidas en 4 átomos de oxígeno

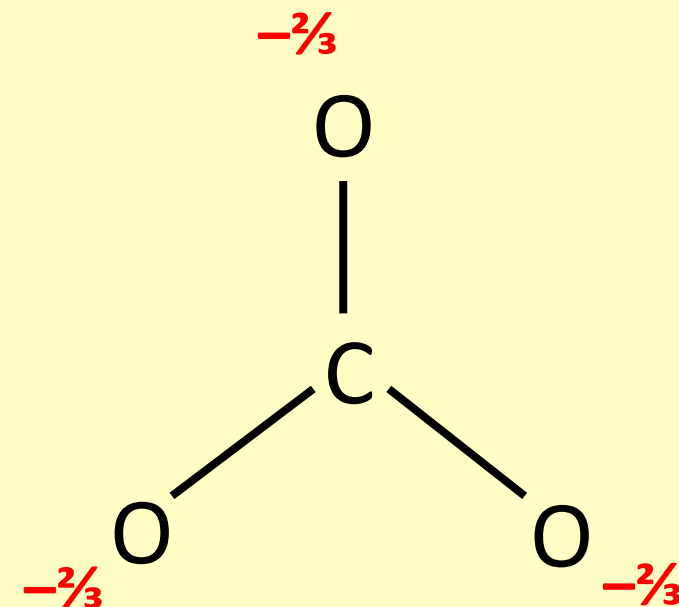


Ejemplo de la relación: número de oxígenos y carga

Carbonato (CO_3^{2-})

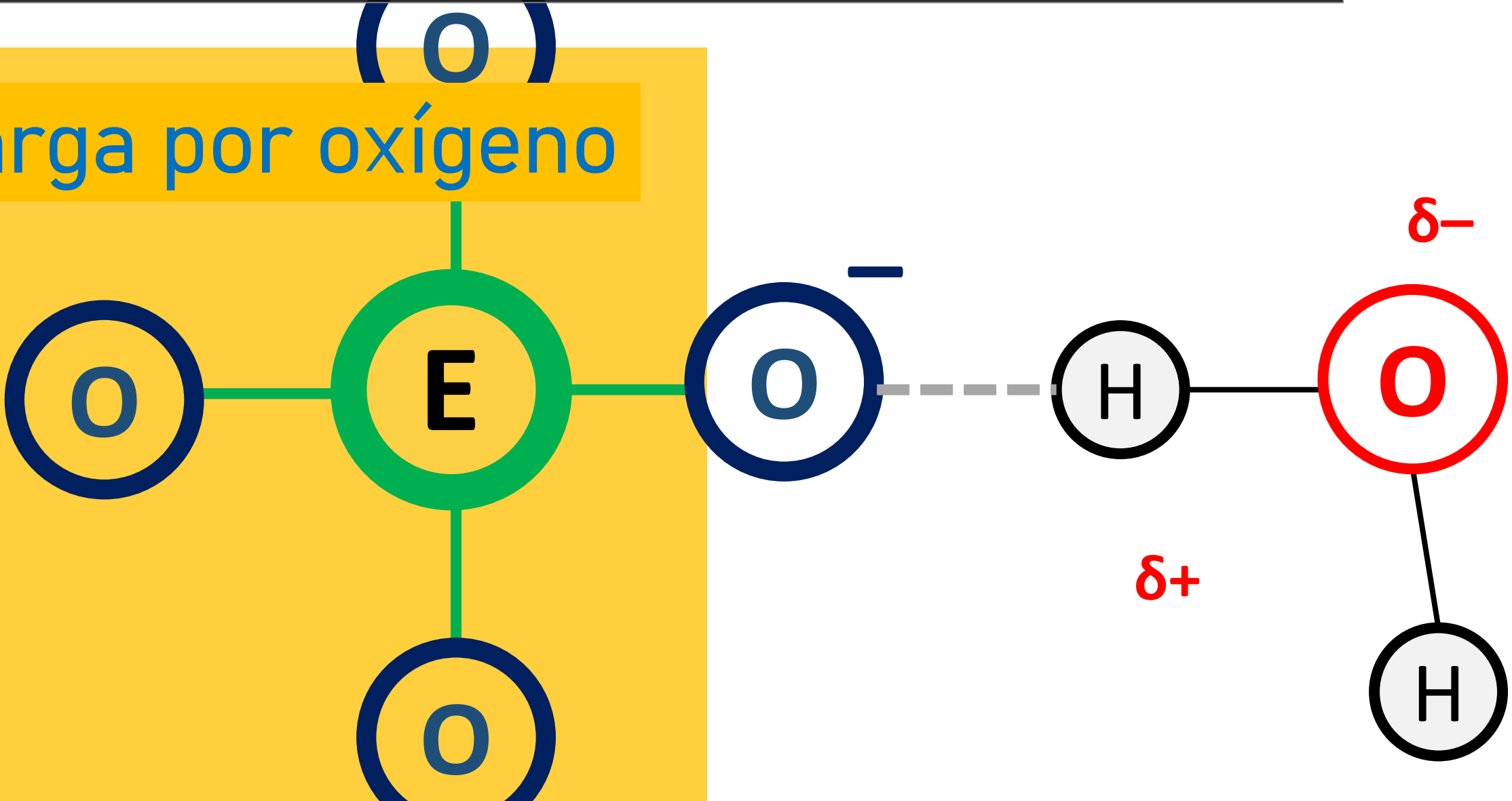


Hay dos cargas negativas distribuidas en 3 átomos de oxígeno



¿De qué depende la basicidad de los oxoaniones?

1. Carga por oxígeno

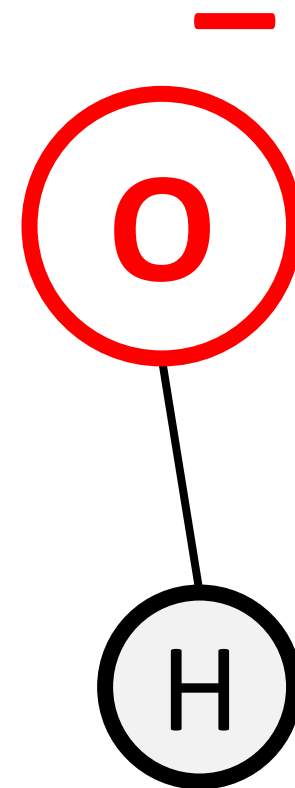
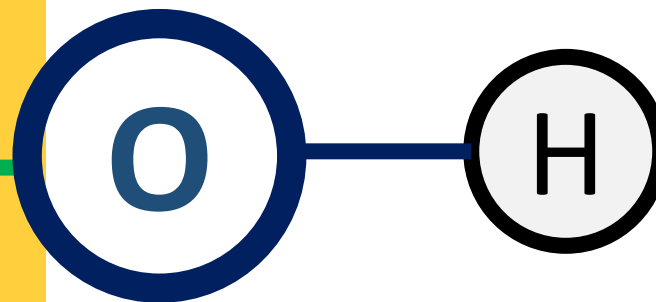


¿De qué depende la basicidad de los oxoaniones?

1. Carga por oxígeno

Interacción electrostática

A mayor carga,
mayor basicidad

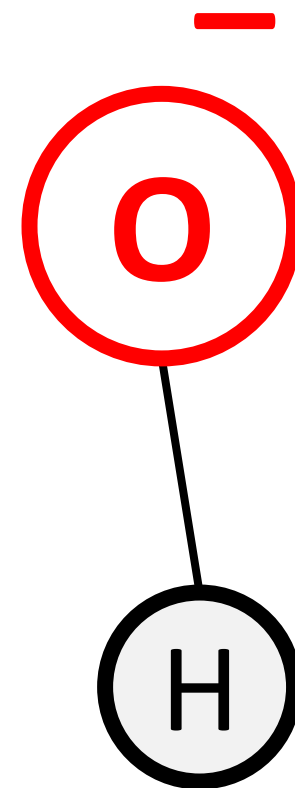
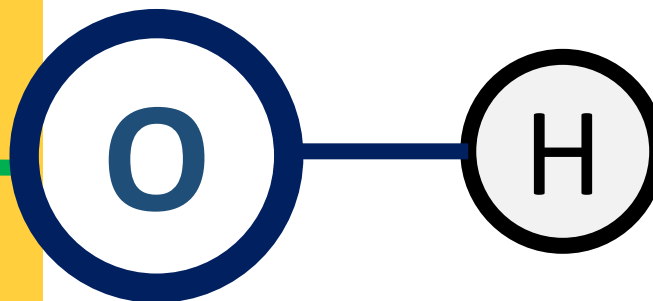


¿De qué depende la basicidad de los oxoaniones?

1. Carga por oxígeno

1.1. Carga total

A mayor carga,
mayor basicidad

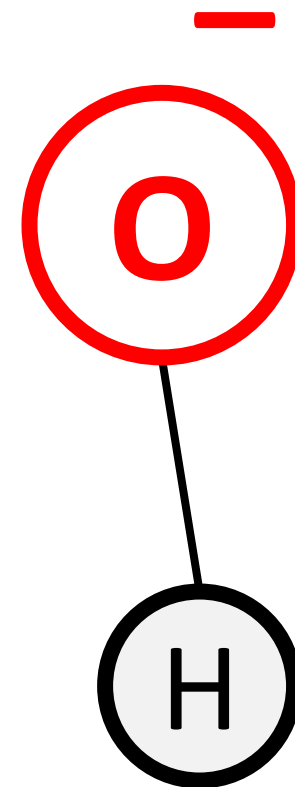
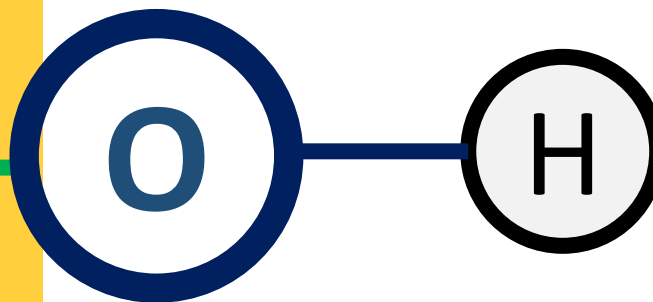


¿De qué depende la basicidad de los oxoaniones?

1. Carga por oxígeno

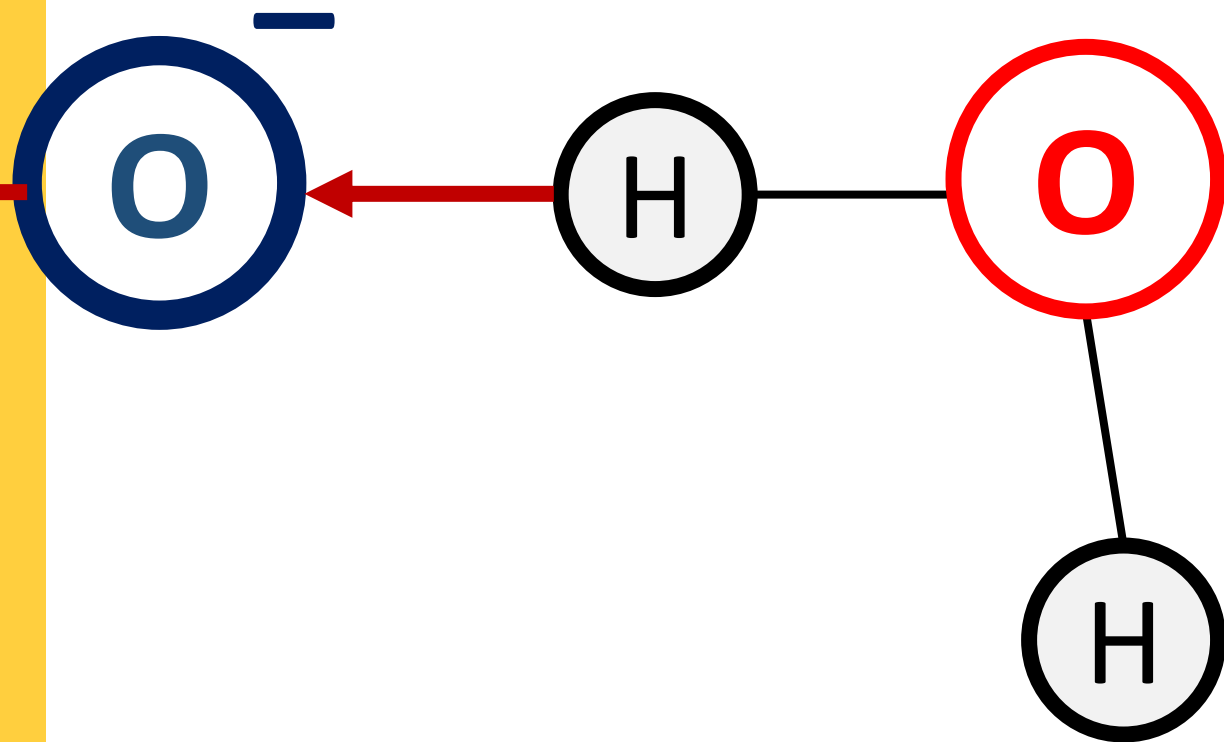
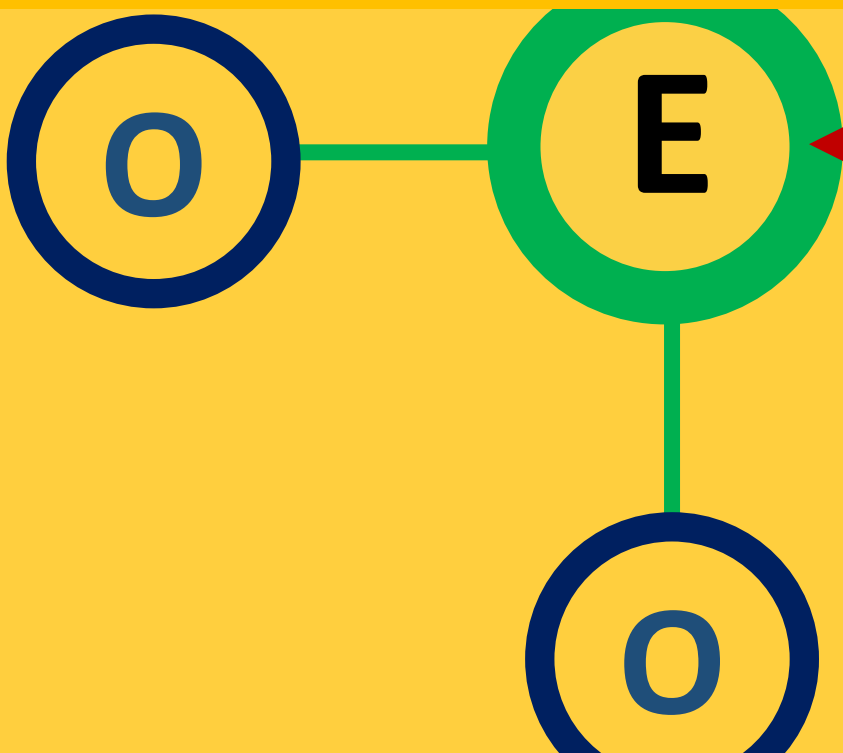
1.2. Número de oxígenos

A menor número de oxígenos, mayor basicidad



¿De qué depende la basicidad de los oxoaniones?

?. Electronegatividad del átomo central

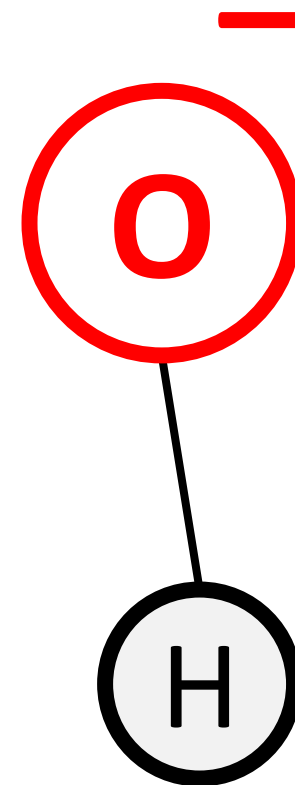
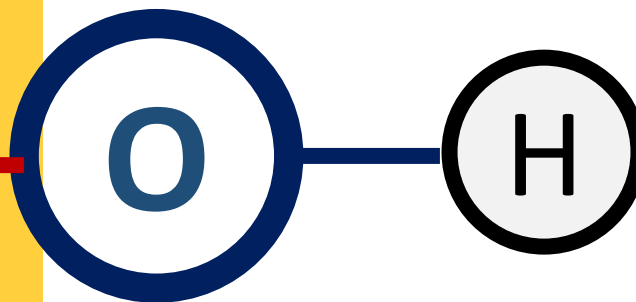


¿De qué depende la basicidad de los oxoaniones?

?. Electronegatividad del átomo central

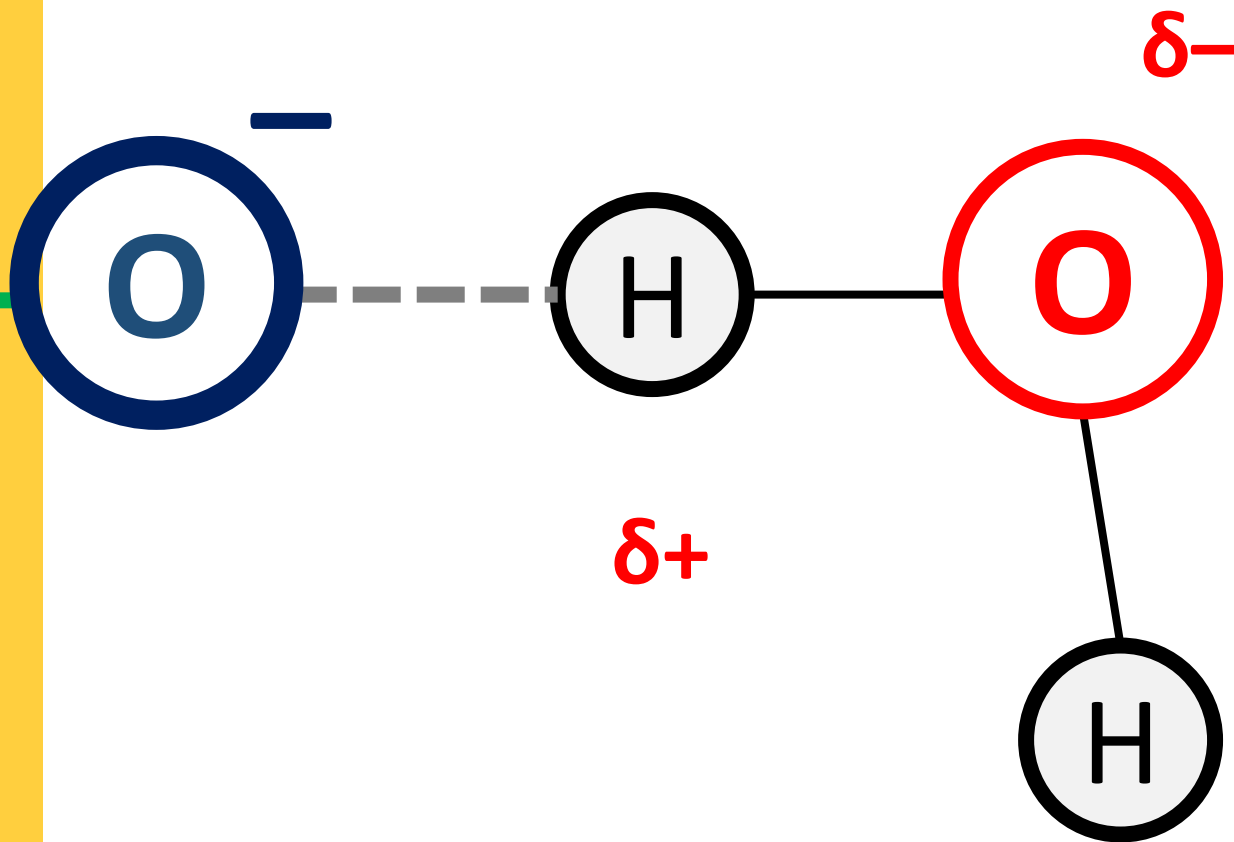
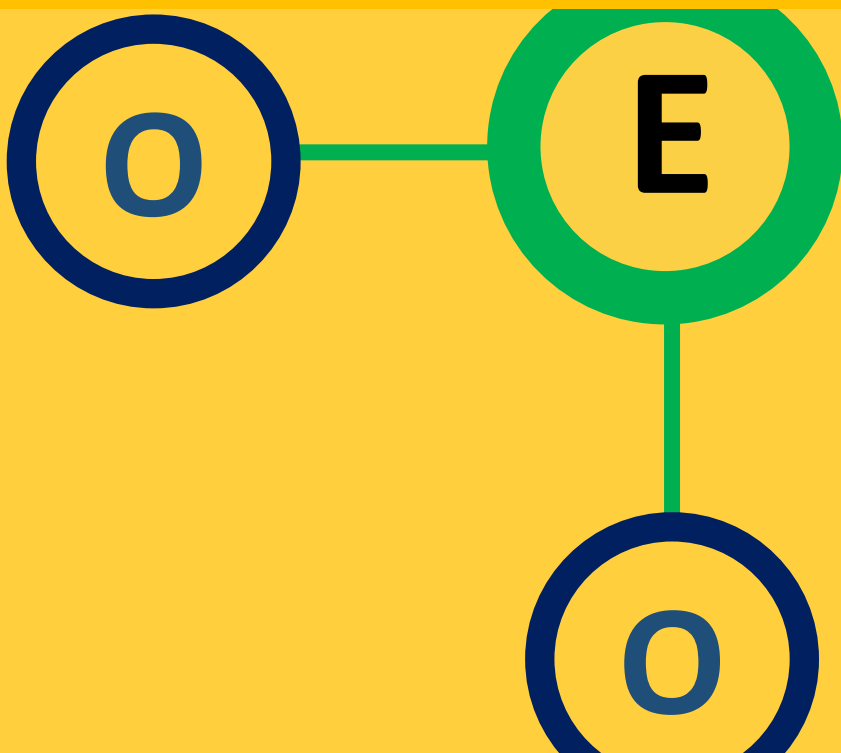


No se observa una tendencia clara



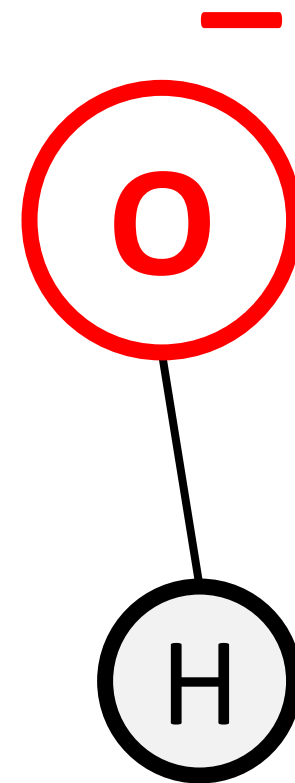
¿De qué depende la basicidad de los oxoaniones?

?. Radio del átomo central



¿De qué depende la basicidad de los oxoaniones?

3. Radio del átomo central



Tampoco se observa una tendencia clara

¿Cómo se puede comprobar el orden propuesto?

Primero hay que cuantificar y comparar la capacidad básica del oxoanión



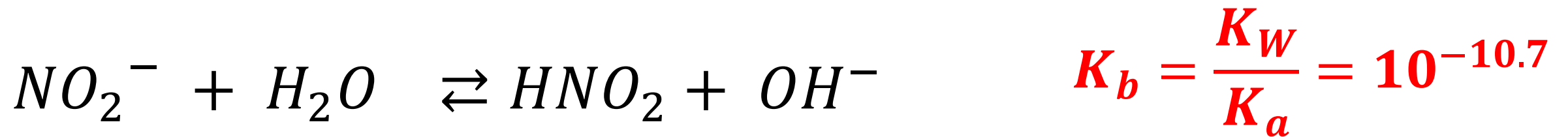
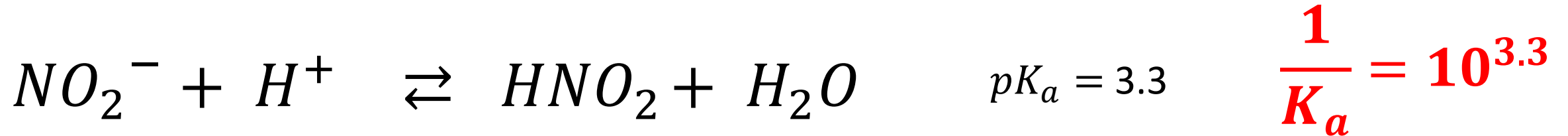
Relacionando el pKb de cada anión

En tablas, se encuentra la constante de acidez de los oxoaniones



$$pK_b = 14 - pK_a$$

Ejemplo de la determinación de pK_b para el oxoanión nitrito



$$pK_b = 10.7$$

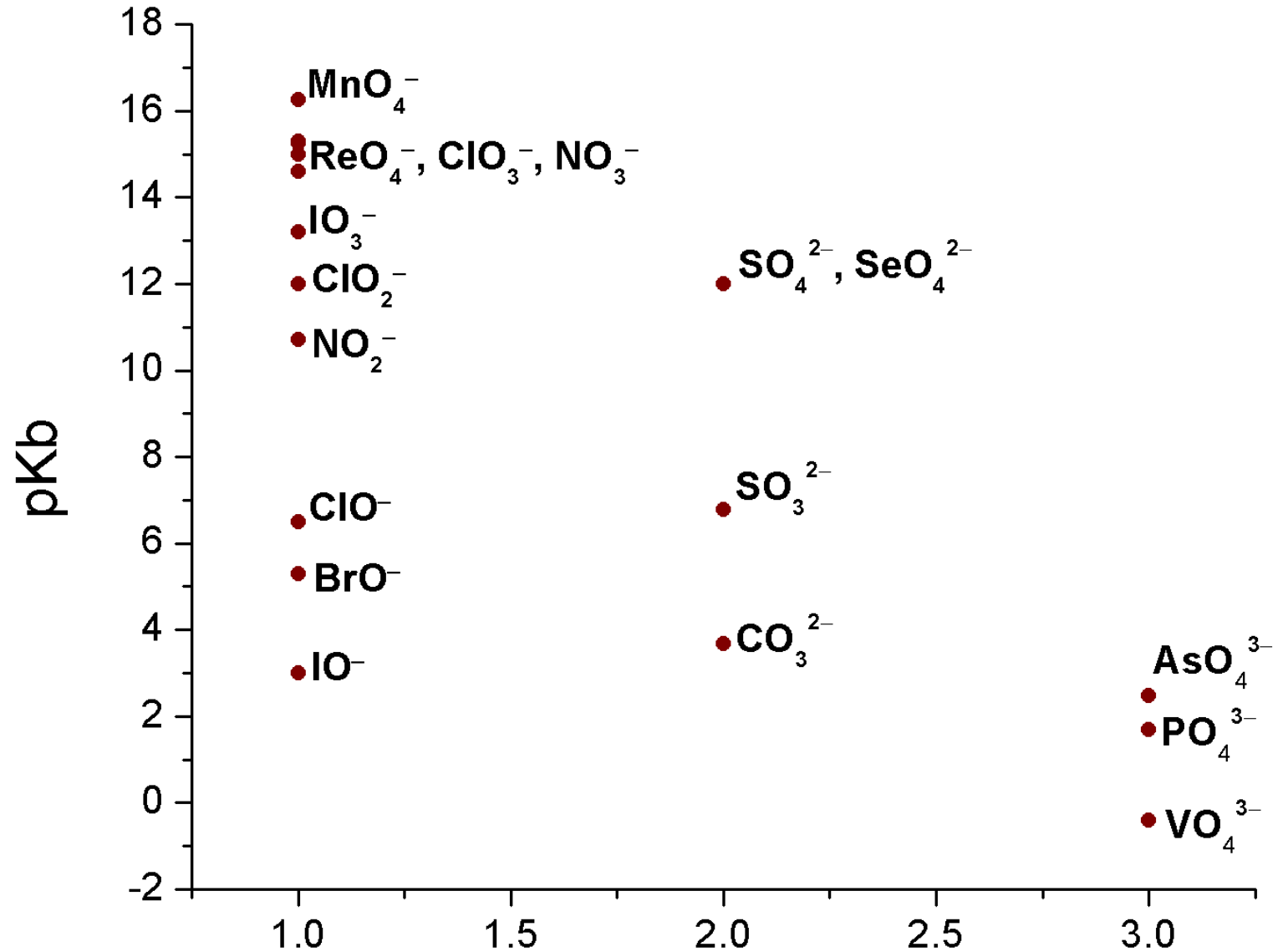
¿Cómo se puede comprobar la importancia de la carga?

Comparando diferentes oxoaniones con su pKb

E central	Fórmula	Carga de "E"	carga	# oxígenos	carga p/Ox	pKa	pKb	χ "E"	radio ion "E"
Cl	ClO ₄ ⁻	7	1	4	0.25	-10	24	3	0.08
Re	ReO ₄ ⁻	7	1	4	0.25	-1.25	15.25	1.9	0.38
Mn	MnO ₄ ⁻	7	1	4	0.25	-2.25	16.25	1.5	0.25
Cl	ClO ₃ ⁻	5	1	3	0.33	-1	15	3	0.12
N	NO ₃ ⁻	5	1	3	0.33	-1.3	15.3	3	0.104
I	IO ₃ ⁻	5	1	3	0.33	0.8	13.2	2.5	0.44
Cl	ClO ₂ ⁻	3	1	2	0.50	2	12	3-	
N	NO ₂ ⁻	3	1	2	0.50	3.29	10.71	3	0.16
S	SO ₄ ²⁻	6	2	4	0.50	2	12	2.5	0.12
C	CO ₃ ²⁻	4	2	3	0.67	10.33	3.67	2.5	0.08
S	SO ₃ ²⁻	4	2	3	0.67	7.21	6.79	2.5	0.37
P	PO ₄ ³⁻	5	3	4	0.75	12.3	1.7	2.1	0.17
As	AsO ₄ ³⁻	5	3	4	0.75	11.53	2.47	2	0.4
V	VO ₄ ³⁻	5	3	4	0.75	14.4	-0.4	1.6	0.355
Cl	ClO ⁻	1	1	1	1.00	7.5	6.5	3-	
Br	BrO ⁻	1	1	1	1.00	8.7	5.3	2.8-	
I	IO ⁻	1	1	1	1.00	11	3	2.5-	

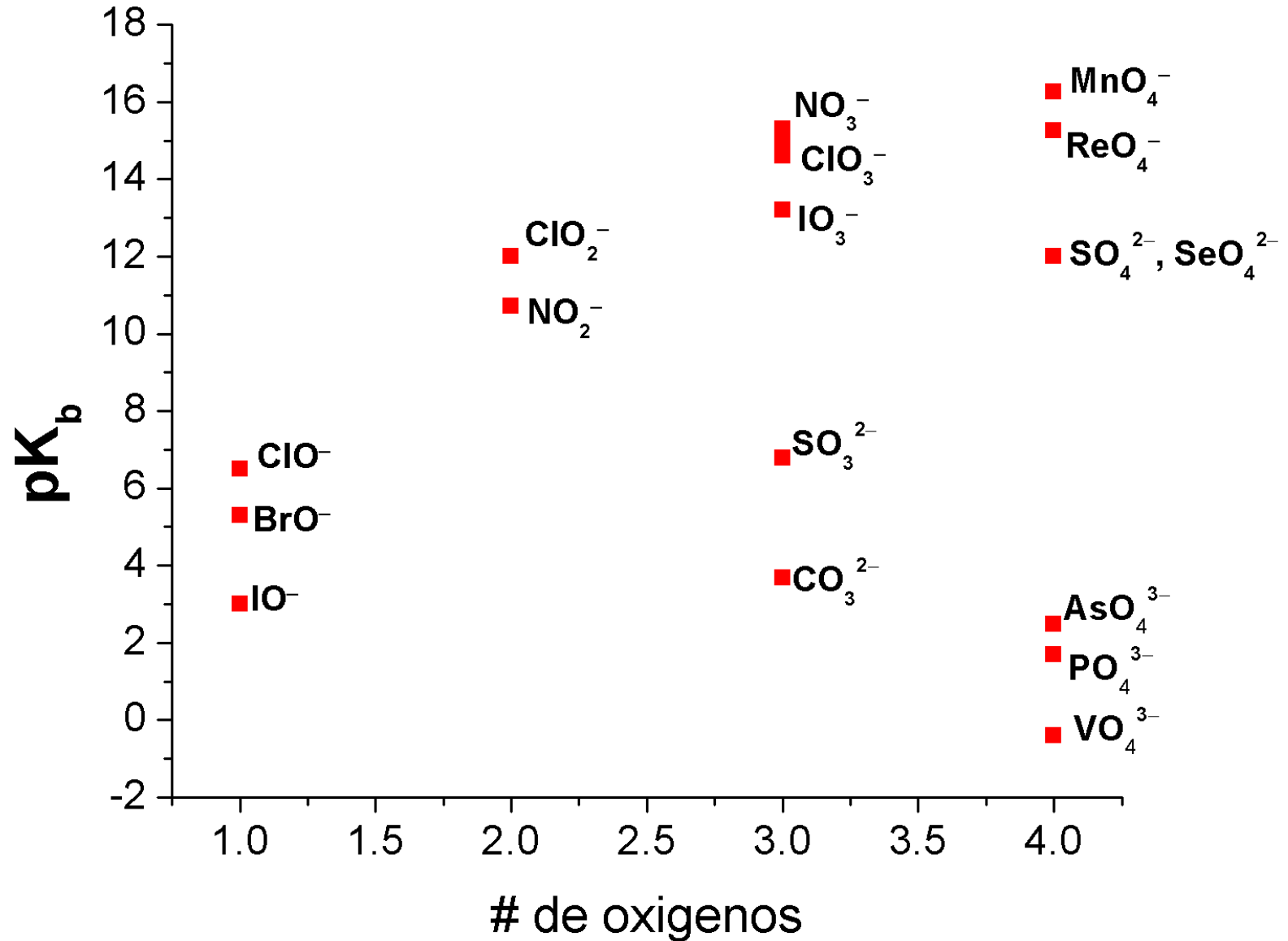
Carga vs pKb

Se graficaron 17 oxoaniones



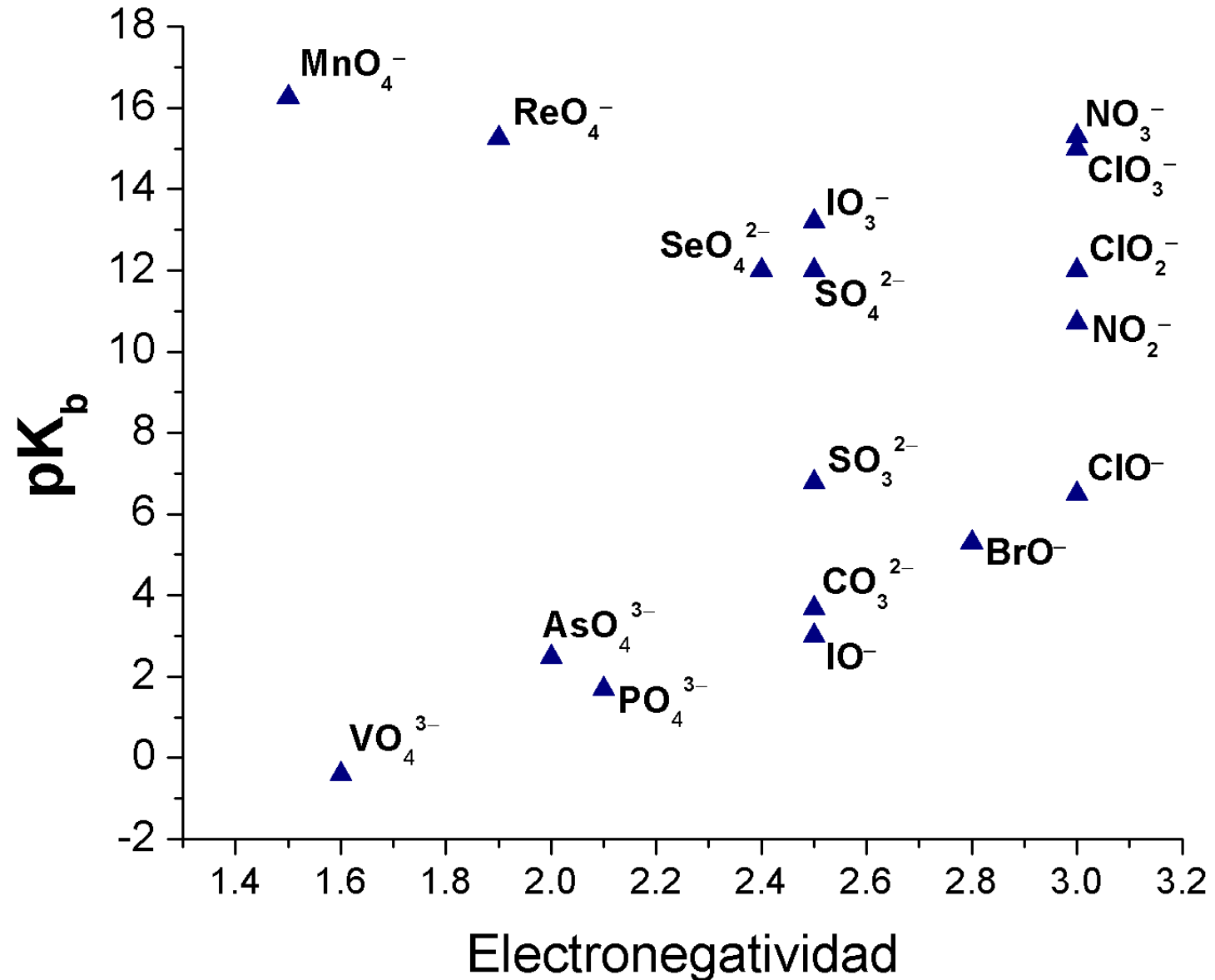
oxígenos vs pK_b

Se graficaron 17 oxoaniones



Electronegatividad vs pK_b

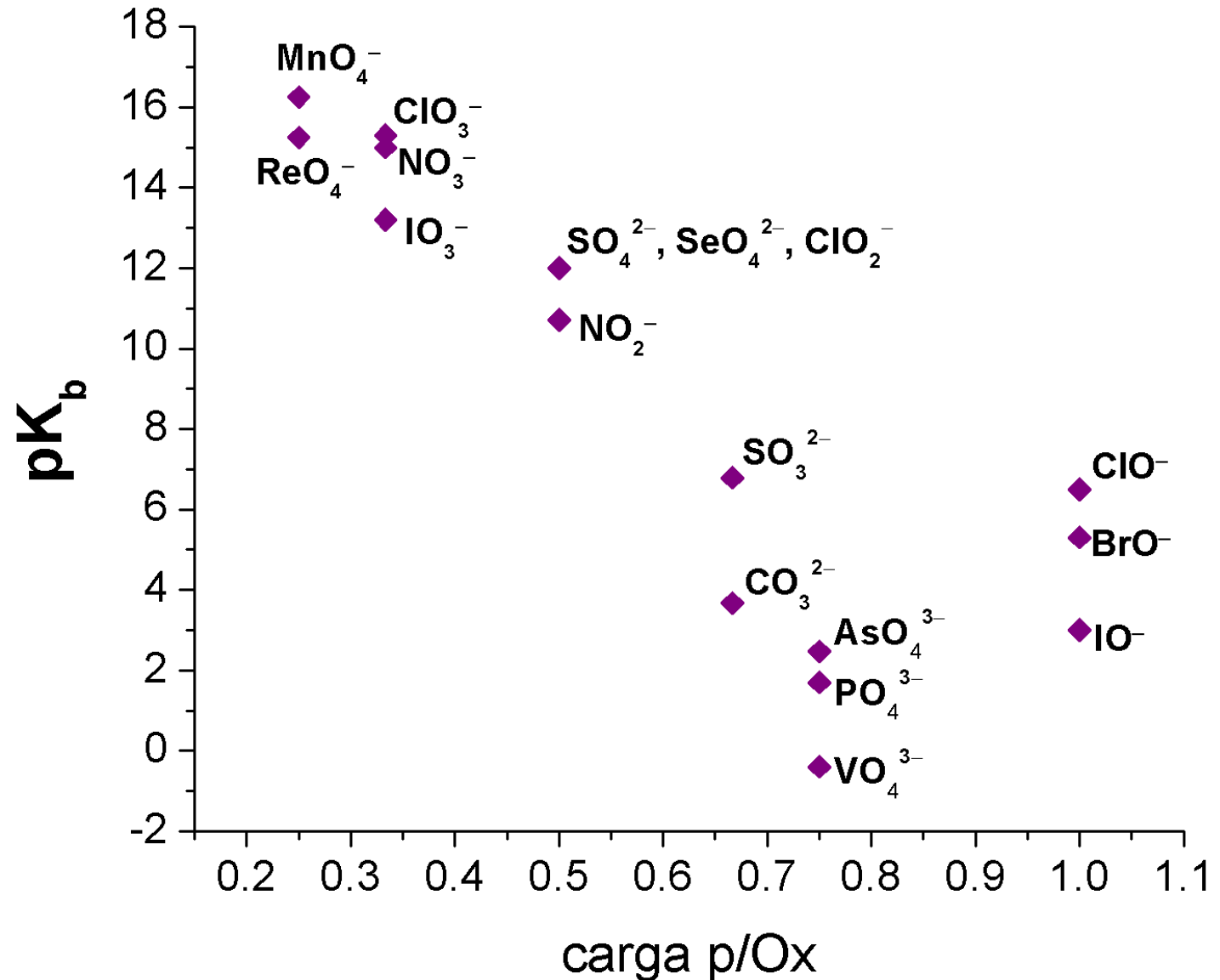
Se graficaron 17 oxoaniones



Carga/#oxígenos vs pK_b

Carga por oxígeno

Se graficaron 17 oxoaniones



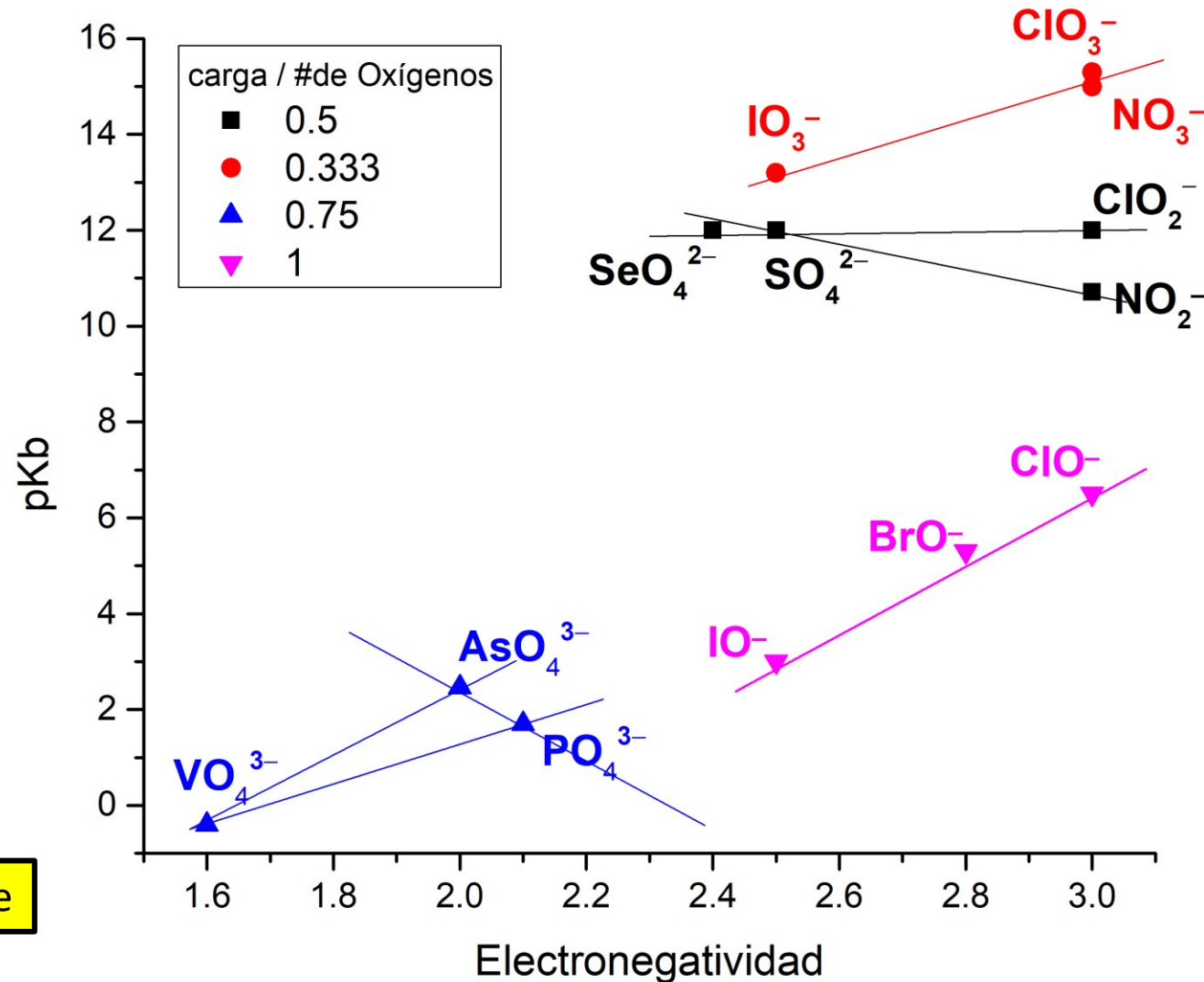
Electronegatividad vs pK_b

como segundo criterio

Se graficaron 13 oxoaniones

Manteniendo la relación de carga/# de oxígenos constante

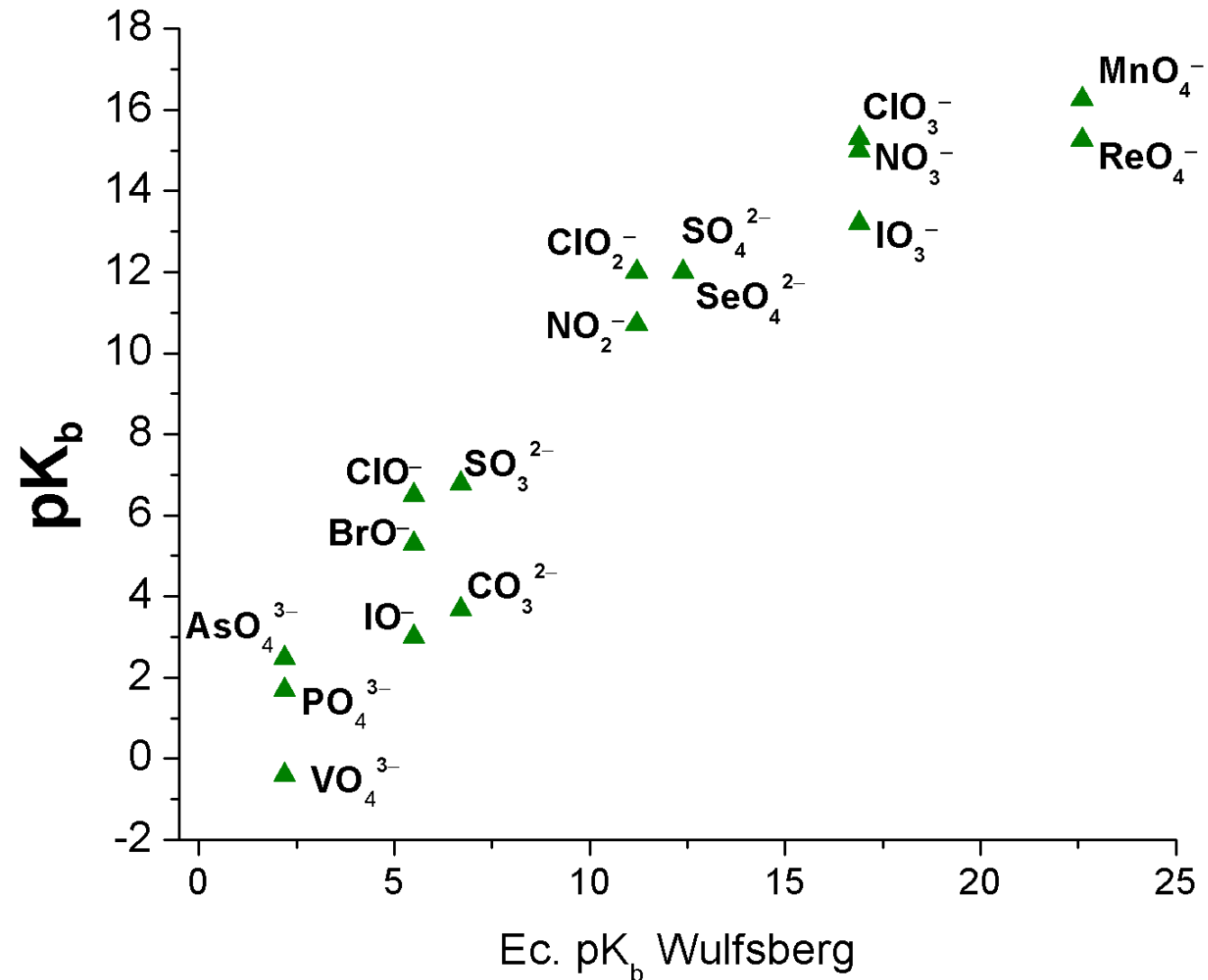
No es concluyente



Ecuación Wulfsberg vs pK_b

$$pK_b = 10 + 5.7 * (\text{carga}) - 10.2 * (\# \text{ oxígenos}) \pm 1.0$$

Se graficaron 17 oxoaniones





Si se requiere predecir rápidamente
la basicidad del oxoanión

El mejor descriptor es
la carga por oxígeno

Pasos para determinar el pH de una disolución con un oxoanión presente

basicidad de un oxoanión

Cálculo del pH de una disolución con un oxoanión presente

- 1. Se considerará que la sal de la que proviene el se disocia completamente.**
- 2. El contraión que acompaña al oxoanión NO presenta propiedades ácidas.**
- 3. Se conoce la concentración del anión**
- 4. Se obtiene el pK_b a partir de la constante de acidez del ácido correspondiente**
- 5. Se elabora un cuadro de reacción al equilibrio**
- 6. Se propone una ecuación para determinar la concentración de productos (2do orden). Se resuelve la ecuación, se conocen los hidróxidos libres y se obtiene el pH de la disolución**

Ejemplo: Conocer el pH de una disolución de ClO_2^- . Ésta se prepara disolviendo 6 g clorito de sodio y aforando a 200 mL con agua.

1. El clorito de sodio es completamente soluble
 2. El sodio es un catión muy poco ácido
-

3. Por lo tanto, la concentración de ClO_2^- , depende de los moles disueltos en agua

PM $\text{NaClO}_2 = 90.44 \text{ g/mol}$

6 g de clorito de sodio

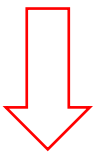


0.0663 moles de clorito de sodio



0.0663 moles de ClO_2^-

Disueltos en 200 mL



$|\text{ClO}_2^-| = 0.3315 \text{ M}$

4. Se obtiene la constante de basicidad, a partir de la constante de acidez del HClO

En tablas...

$$K_a = 10^{-2}$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = 10^{-12}$$

5. Se elabora el cuadro de reacción al equilibrio

	ClO_2^- (ac)	+	H_2O (l)	\rightleftharpoons	HClO_2 (ac)	+	OH^- (ac)
Inicio	0.3315 M	+	-				
Reacciona	x		-				
Se obtiene					x		x
Al equilibrio	$0.3315 - x$		-		x		x

6.1. Se obtiene la concentración de OH^- a través de la resolución de la ecuación de segundo orden

$$K_b = \frac{|x||x|}{|0.3315 - x|} = 10^{-12} \quad \Rightarrow \quad x^2 + (10^{-12})x - (0.3315)(10^{-12}) = 0$$
$$x_1 = 5.757 \times 10^{-7}$$
$$x_2 = -5.758 \times 10^{-7}$$

$$|\text{OH}^-| = 5.757 \times 10^{-7}$$

6.2. Se obtiene el pOH con el operador “ $-\log$ ” y la concentración de hidróxidos en disolución para finalmente conocer el pH a partir de la ecuación “ $\text{pK}_w = \text{pH} + \text{pOH}$ ”

$$-\log|\text{OH}^-| = \text{pOH}$$

$$\text{pOH} = 6.24$$

$$\text{pH} = 7.76$$