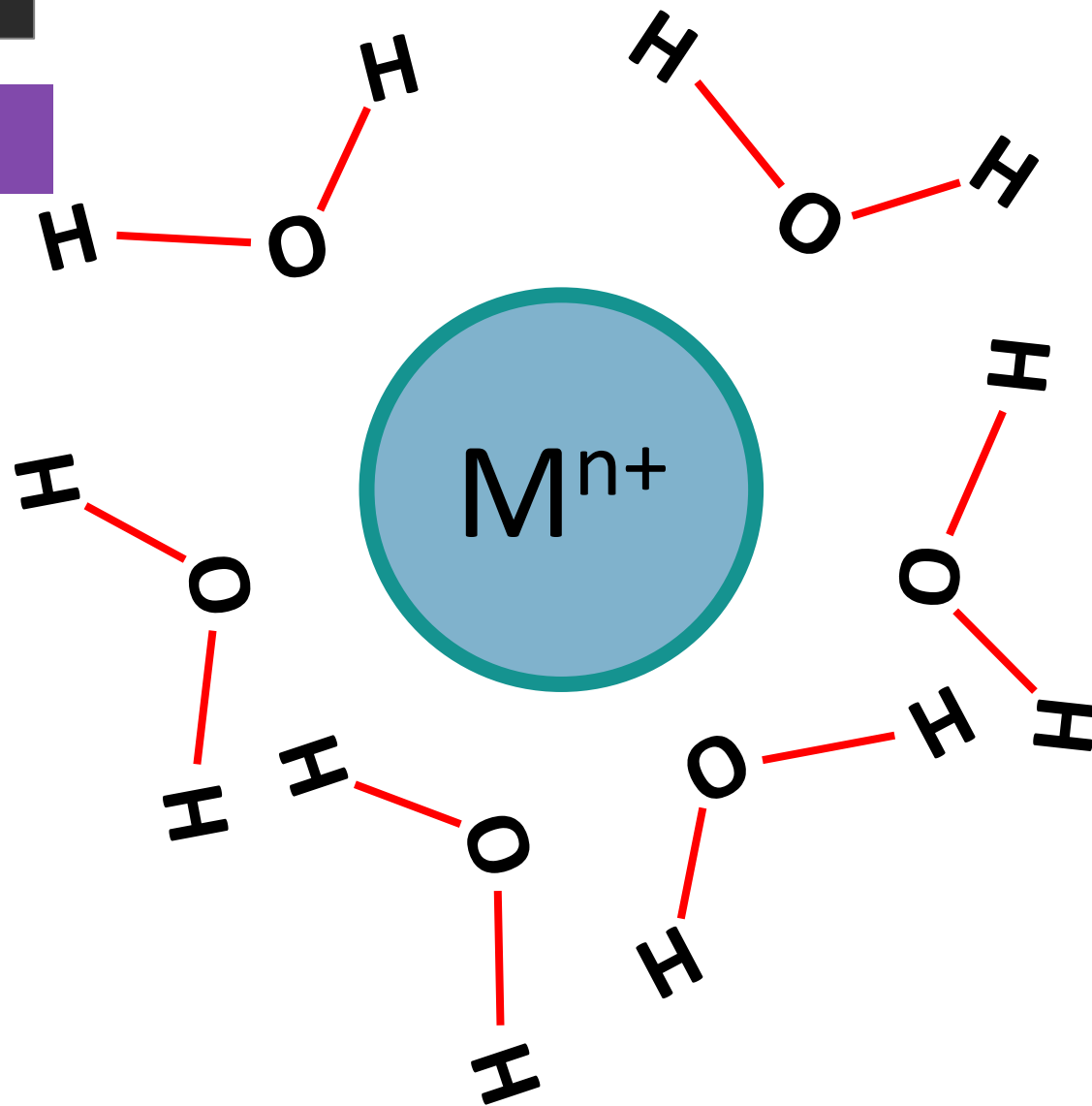


Acidez de cationes

Química inorgánica I

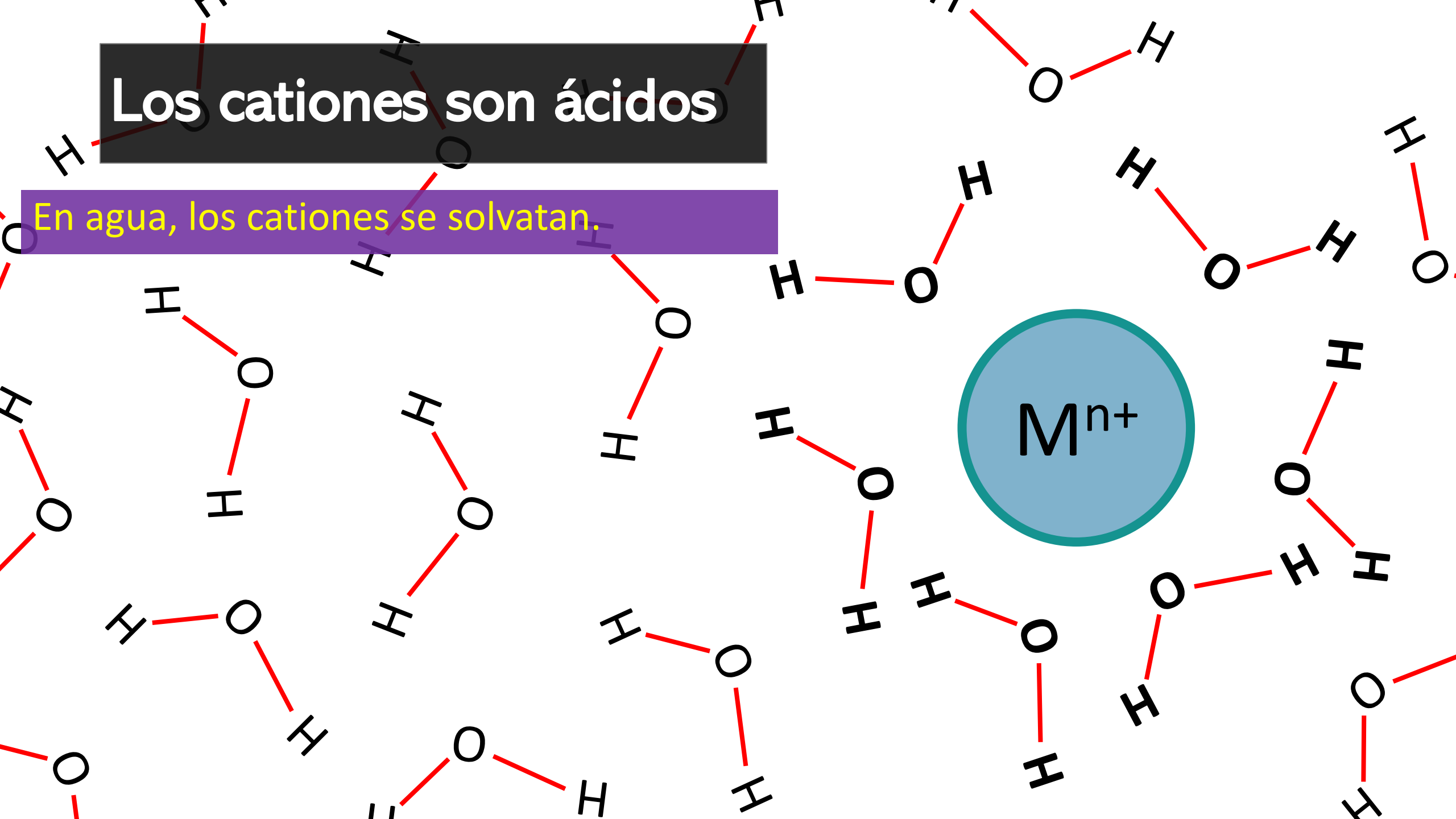
Los cationes son ácidos

En agua, los cationes se solvatan.

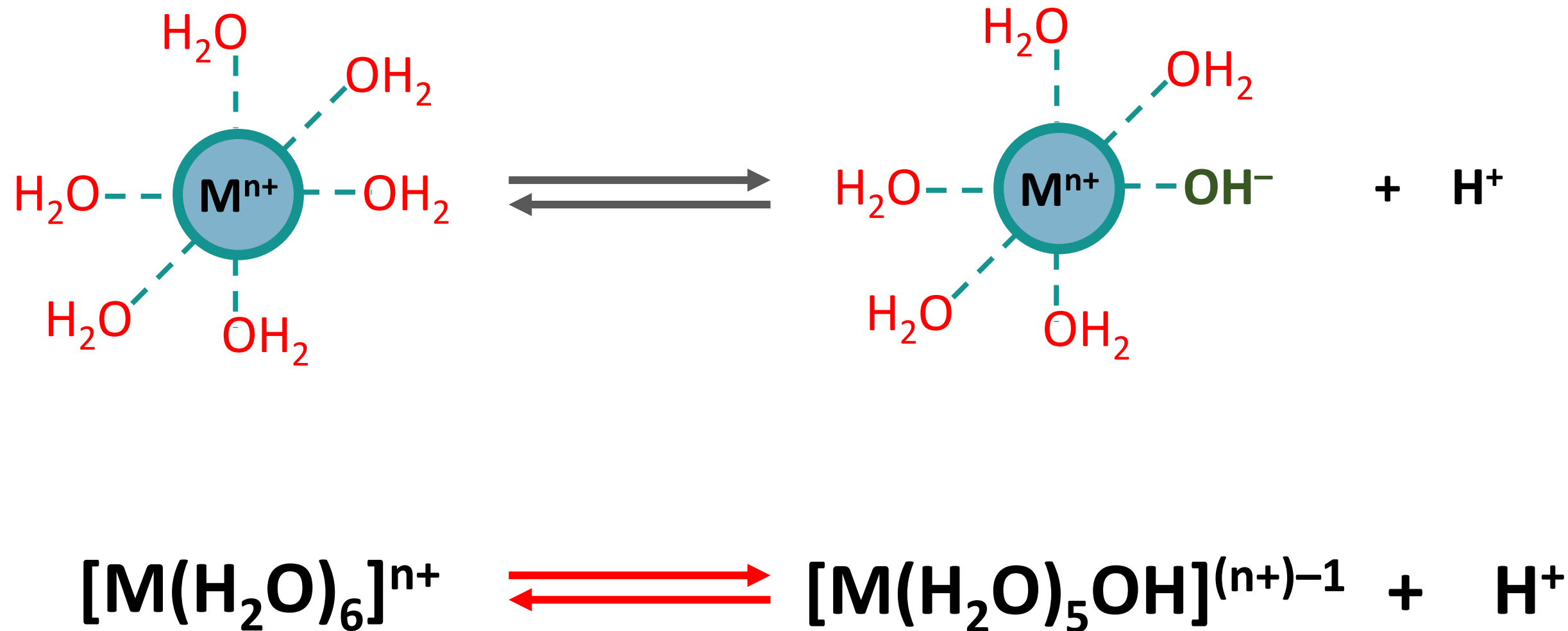


Los cationes son ácidos

En agua, los cationes se solvatan.

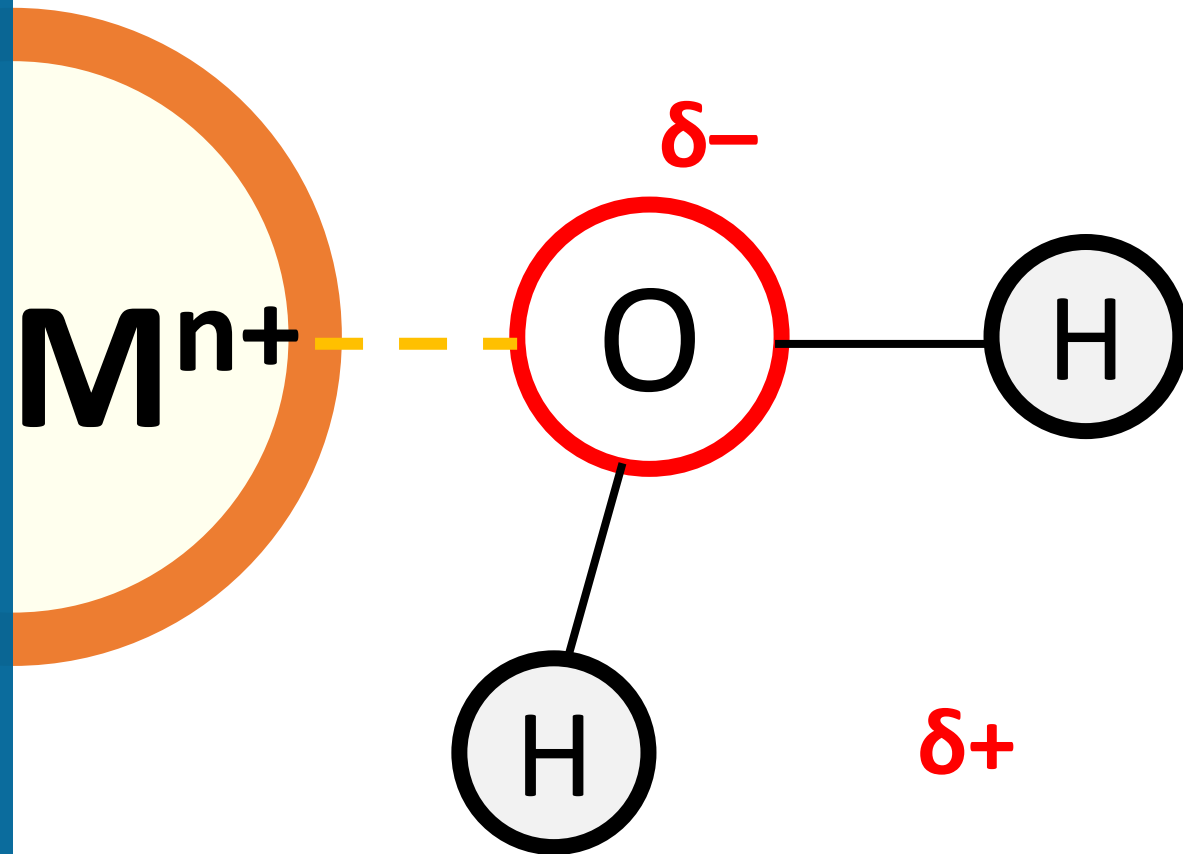


¿Por qué los cationes son ácidos?



¿De qué depende la acidez de los cationes?

1. Carga

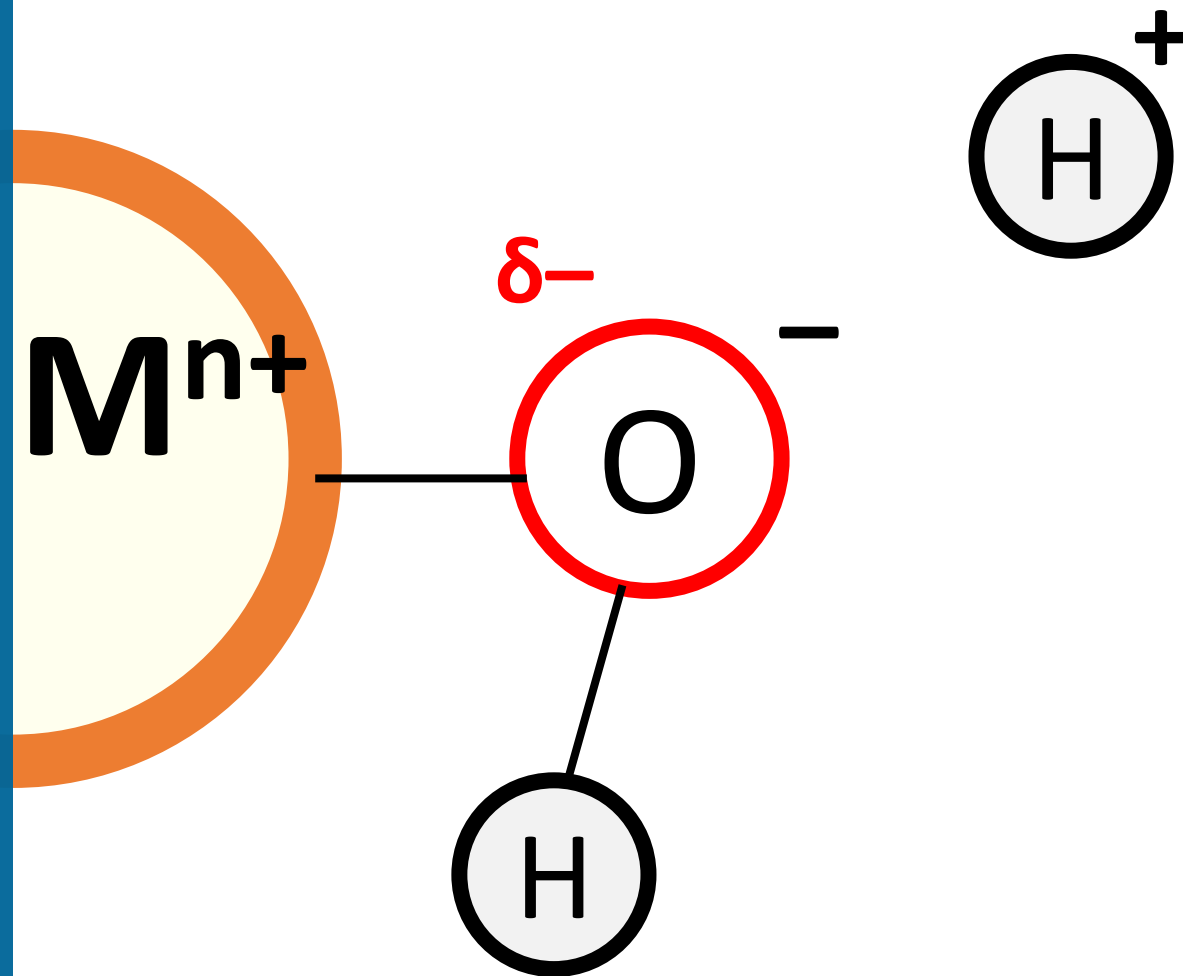


¿De qué depende la acidez de los cationes?

1. Carga

Interacción electrostática
(Coulombica)

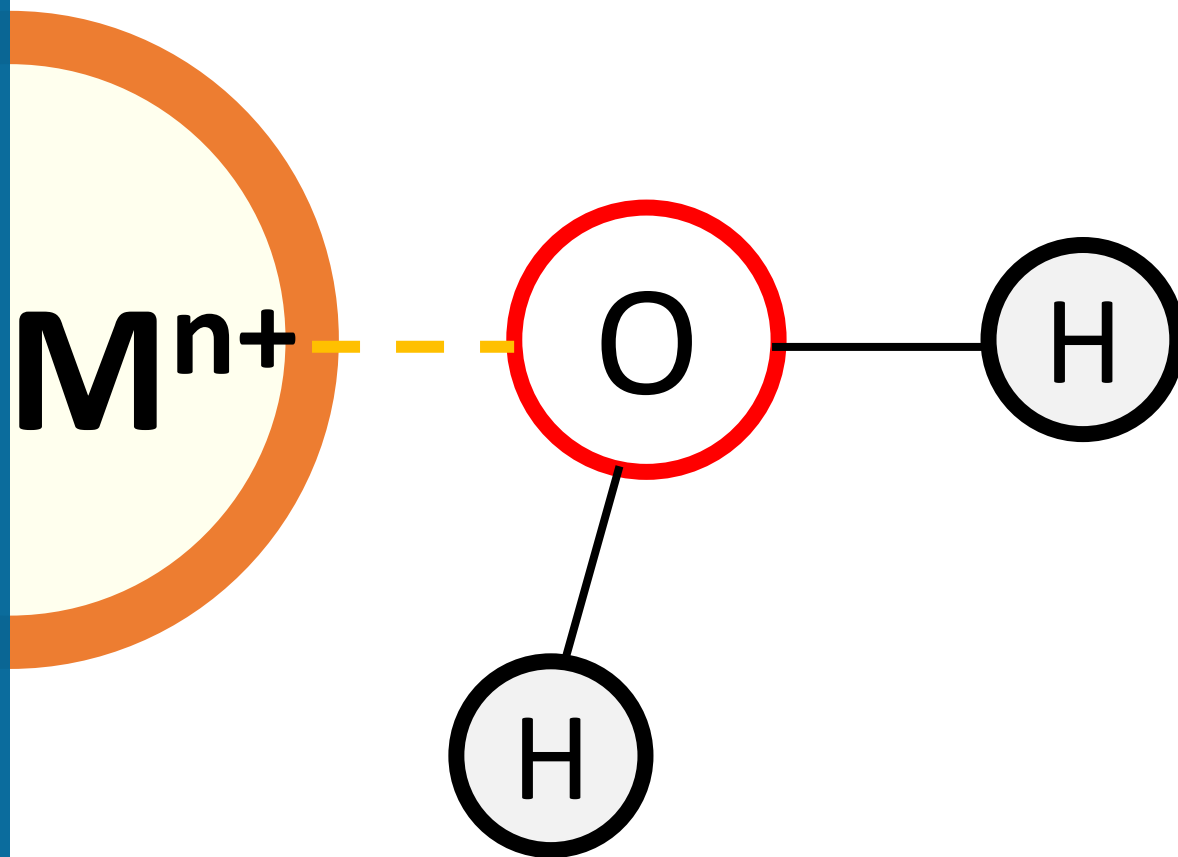
A mayor carga,
mayor acidez



¿De qué depende la acidez de los cationes?

1. Carga

2. Electronegatividad



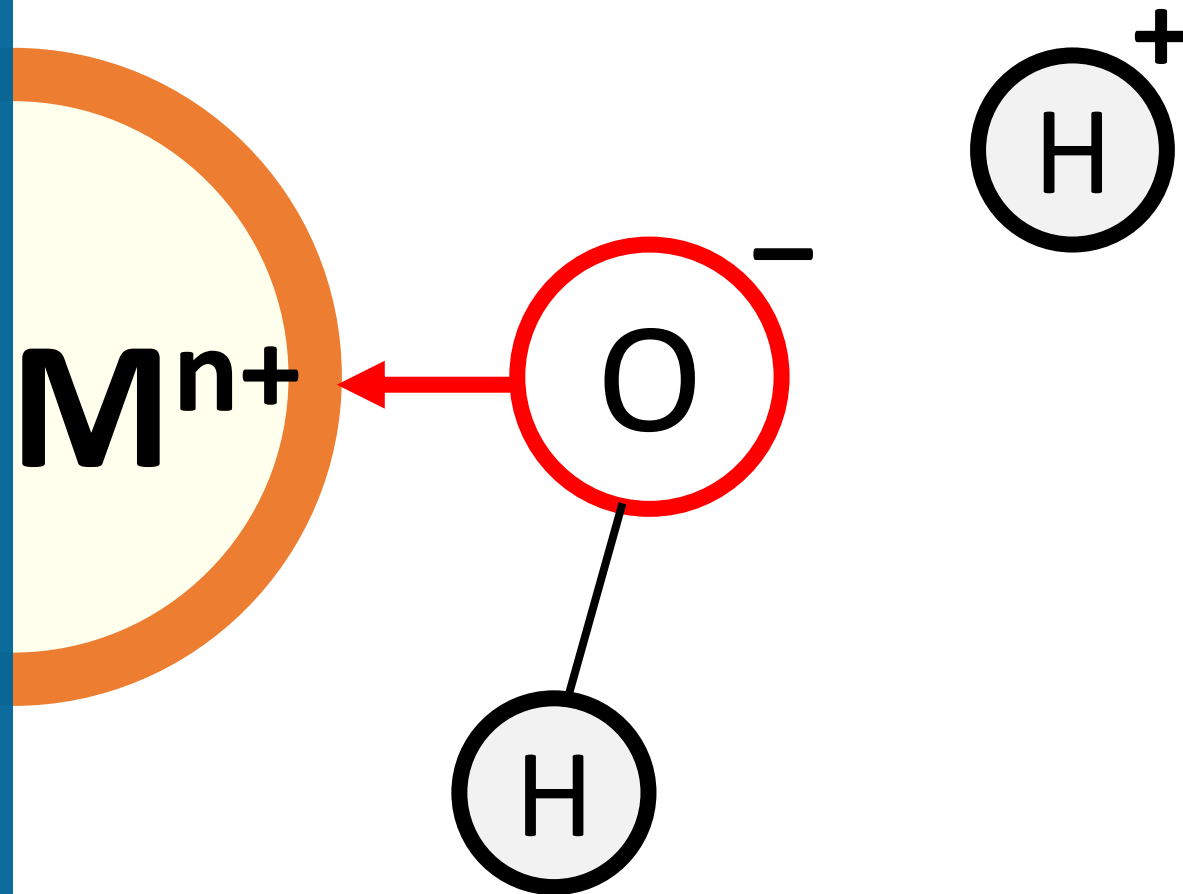
¿De qué depende la acidez de los cationes?

1. Carga

2. Electronegatividad

Mejor interacción M-O

A mayor
electronegatividad,
mayor acidez

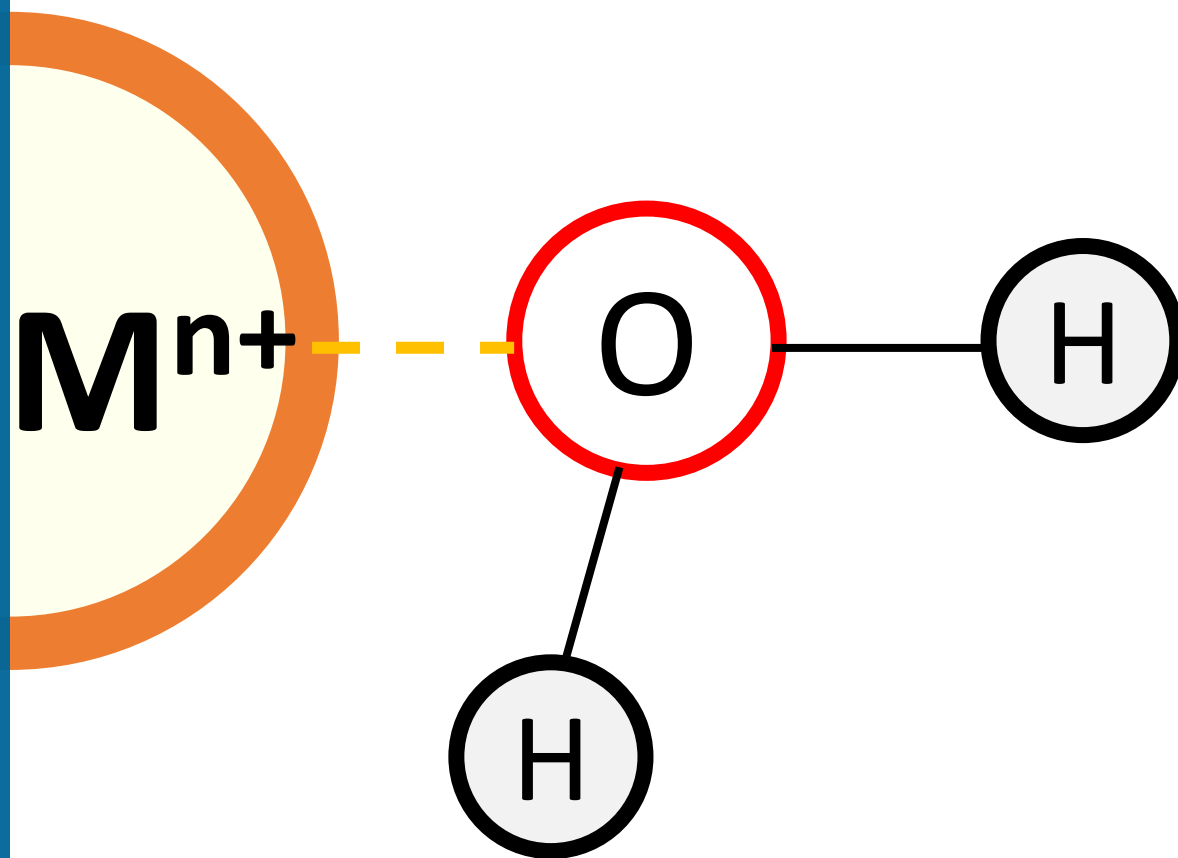


¿De qué depende la acidez de los cationes?

1. Carga

2. Electronegatividad

3. Tamaño



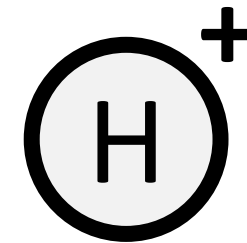
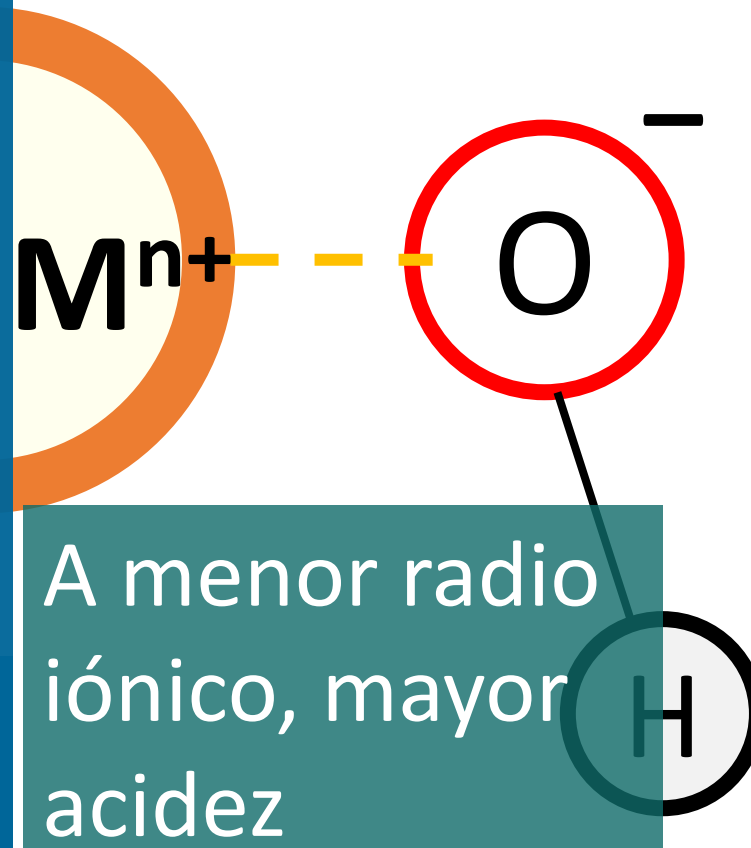
¿De qué depende la acidez de los cationes?

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

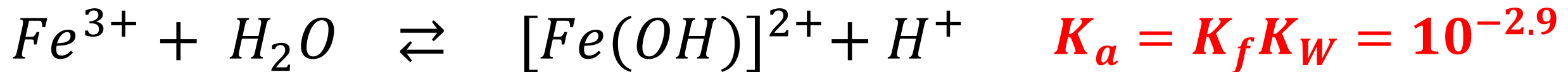
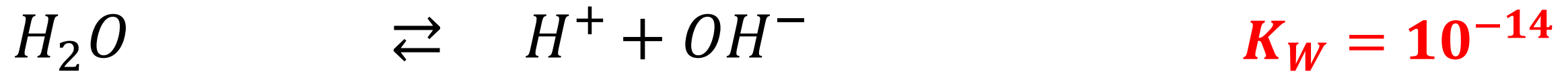
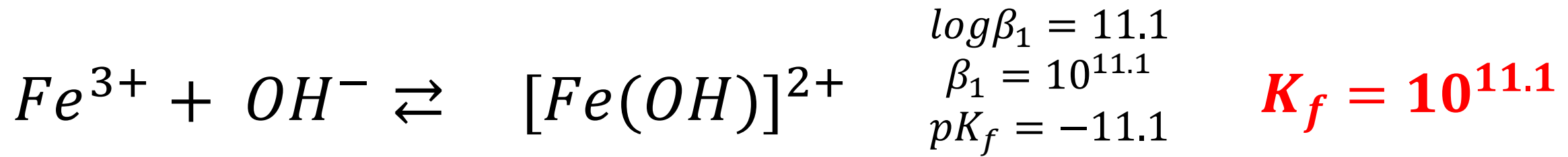


Relacionando el pKa de cada catión

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



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



$pK_a = 2.9$

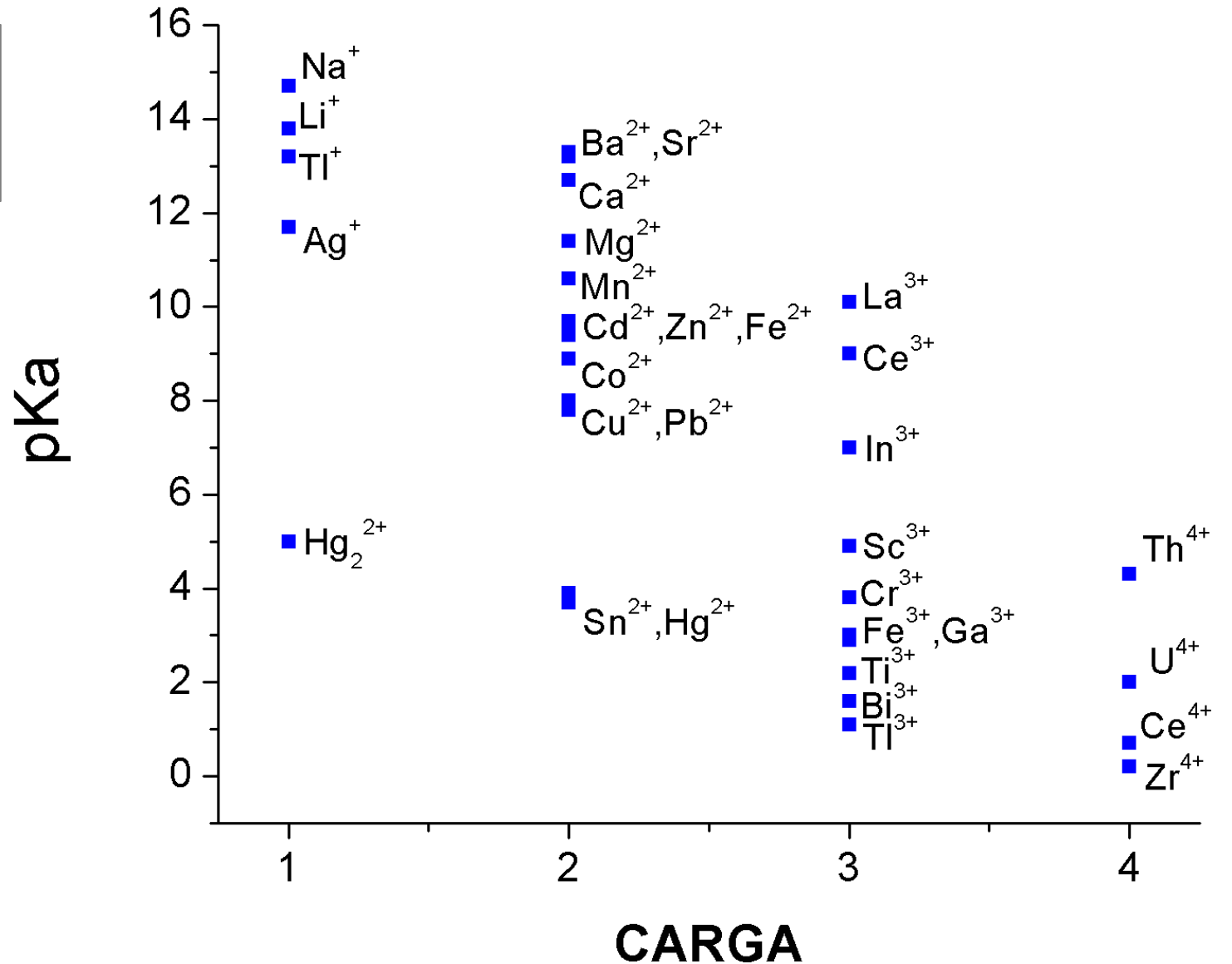
¿Cómo se puede comprobar el orden propuesto?

	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

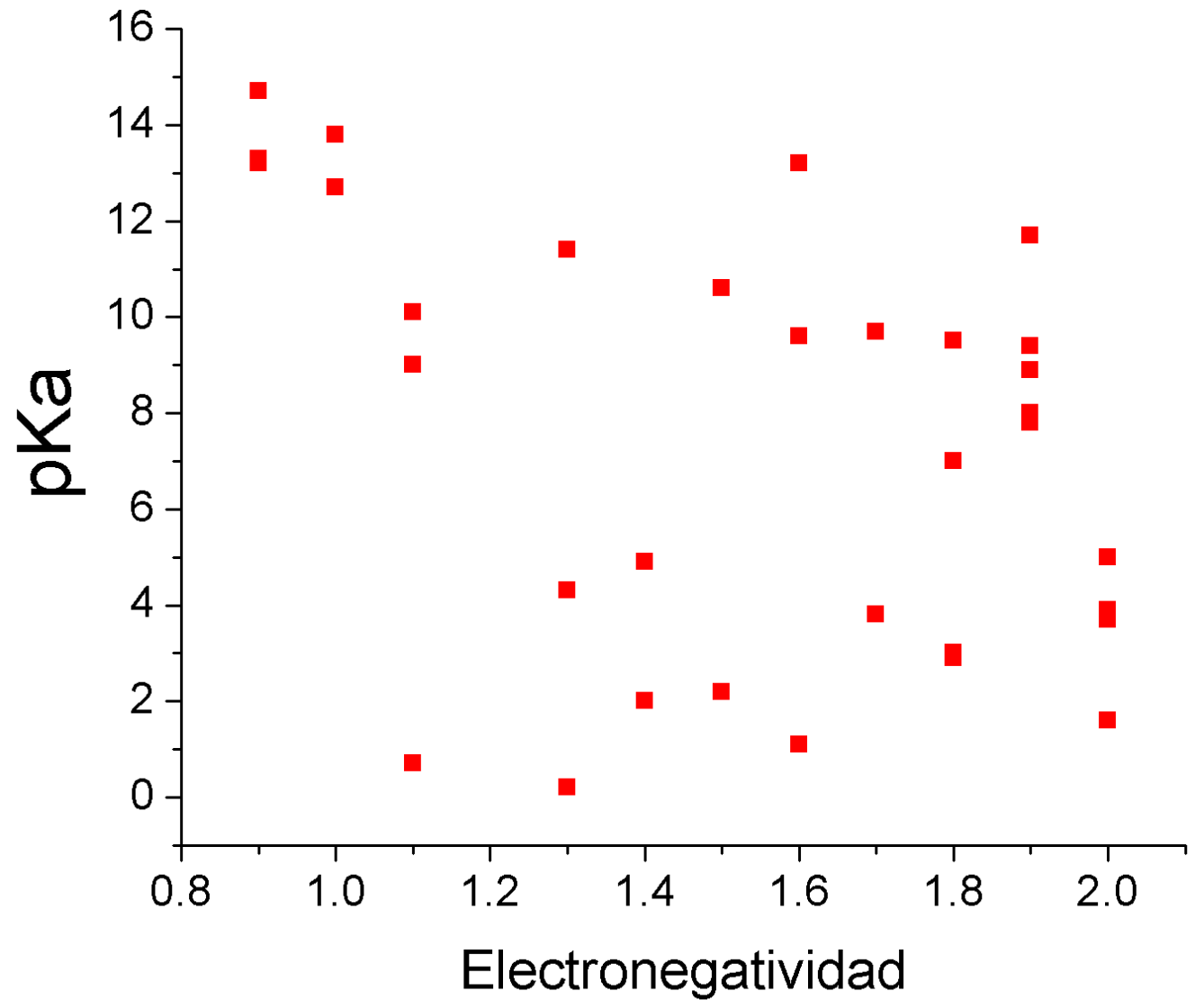
pKa vs carga



¿Cómo se puede comprobar el orden propuesto?

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

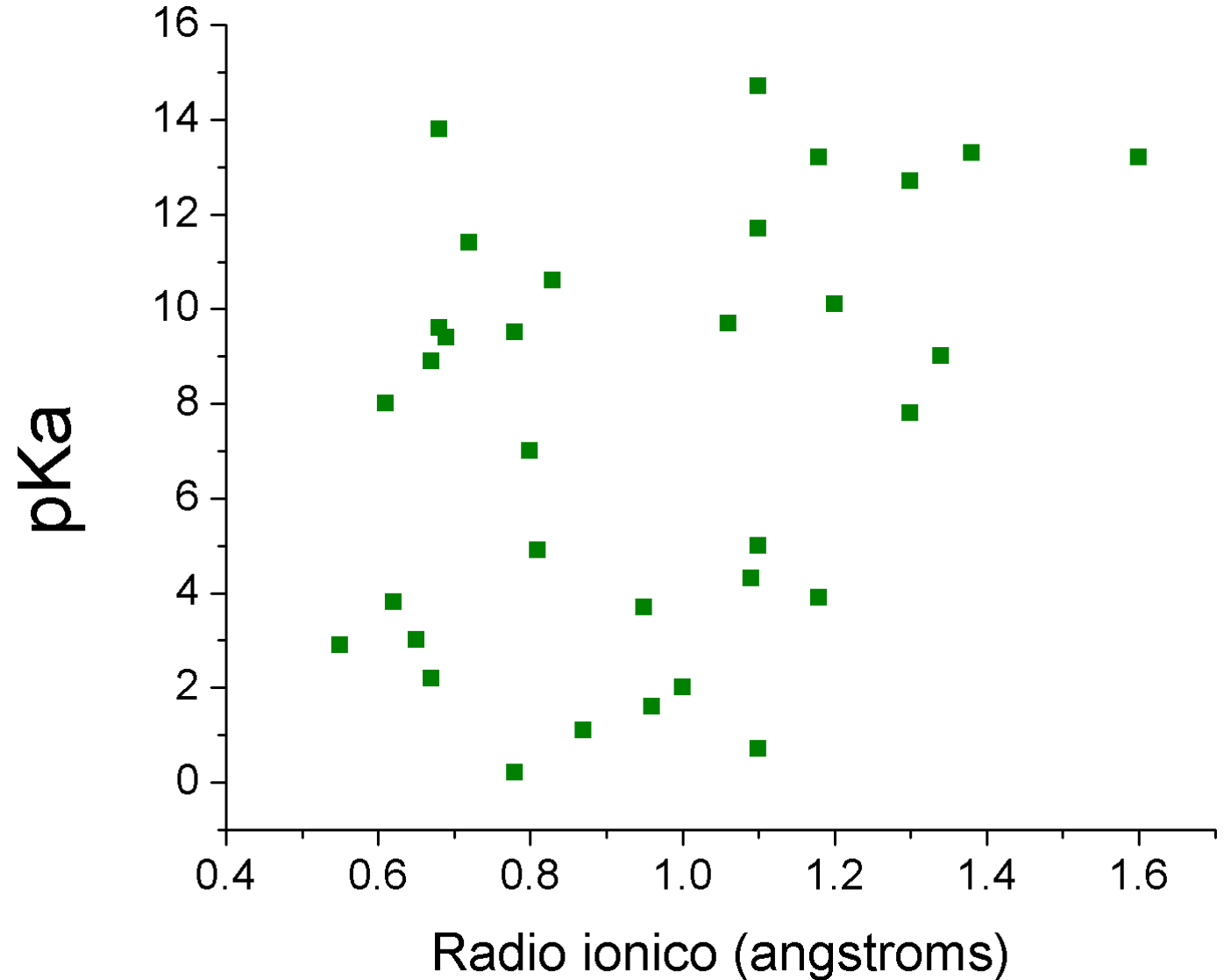
pKa vs
electronegatividad



¿Cómo se puede comprobar el orden propuesto?

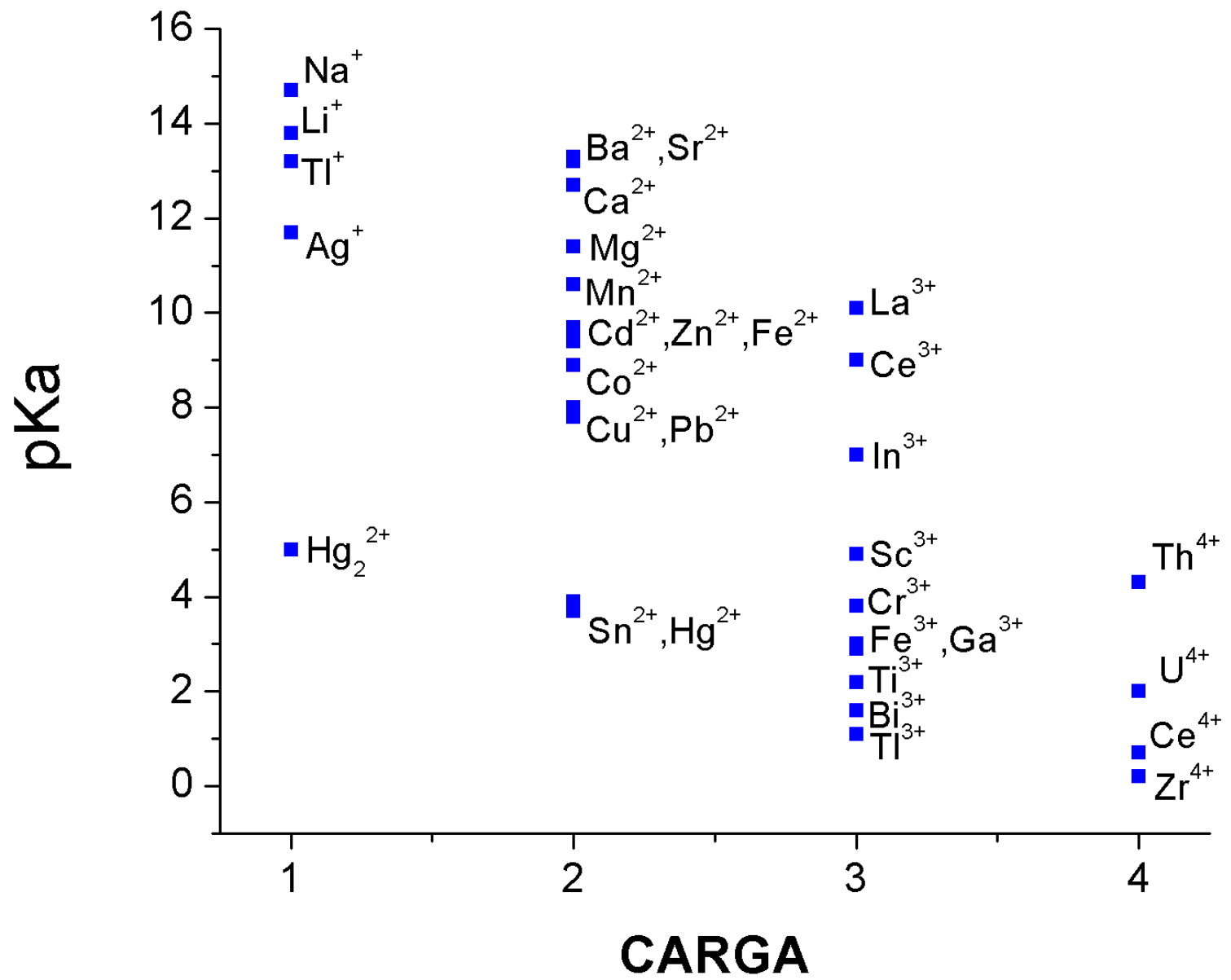
Se graficaron 36 pKas obtenidos en tablas con las diferentes propiedades de los cationes

pKa vs
radio
iónico



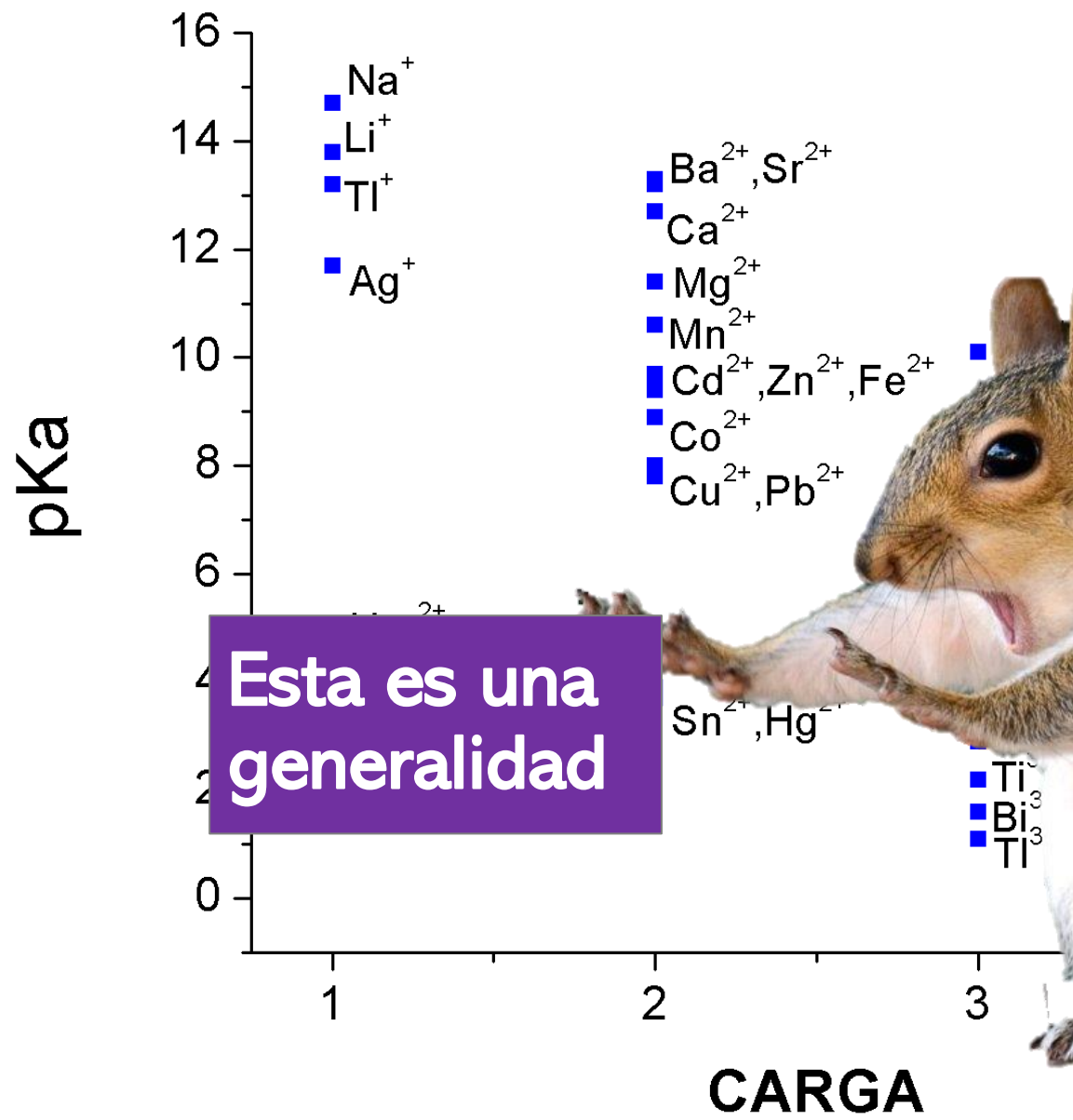
El mejor descriptor es la carga

pKa vs carga

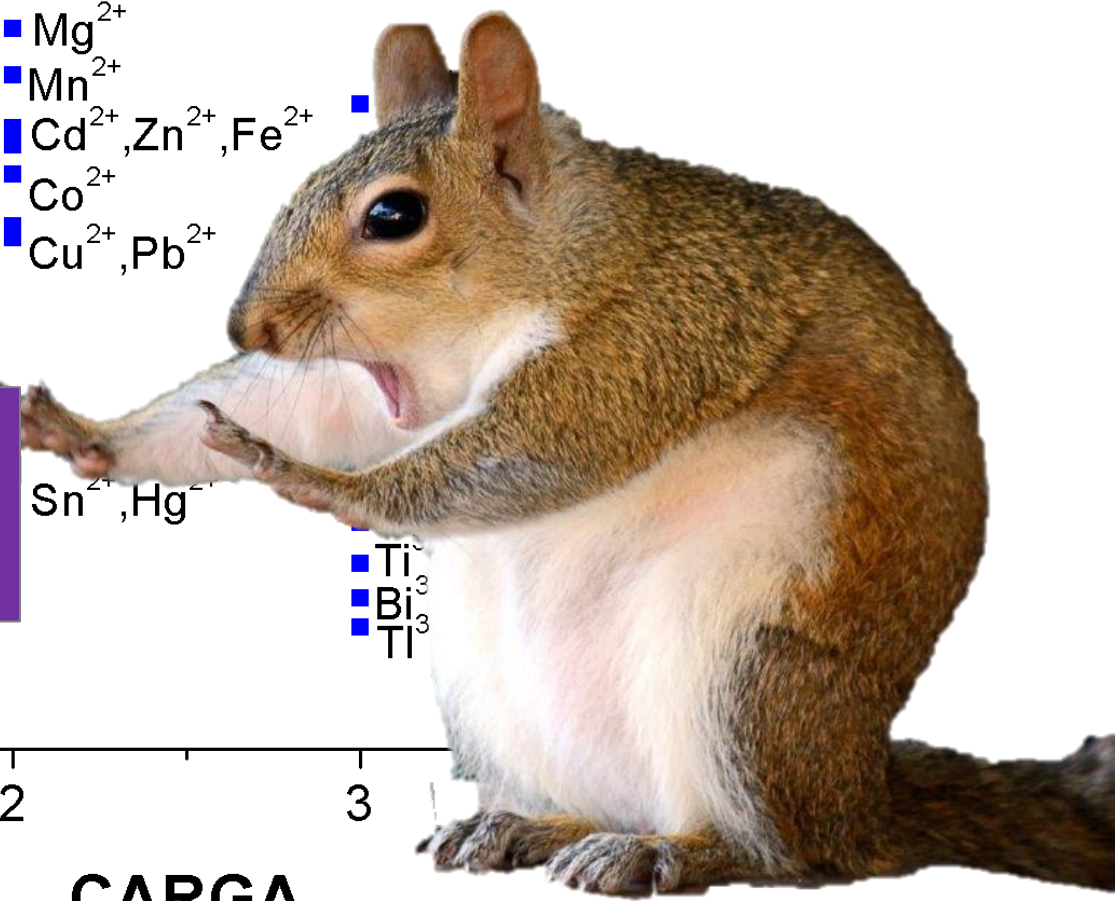


El mejor descriptor es la carga

pKa vs carga

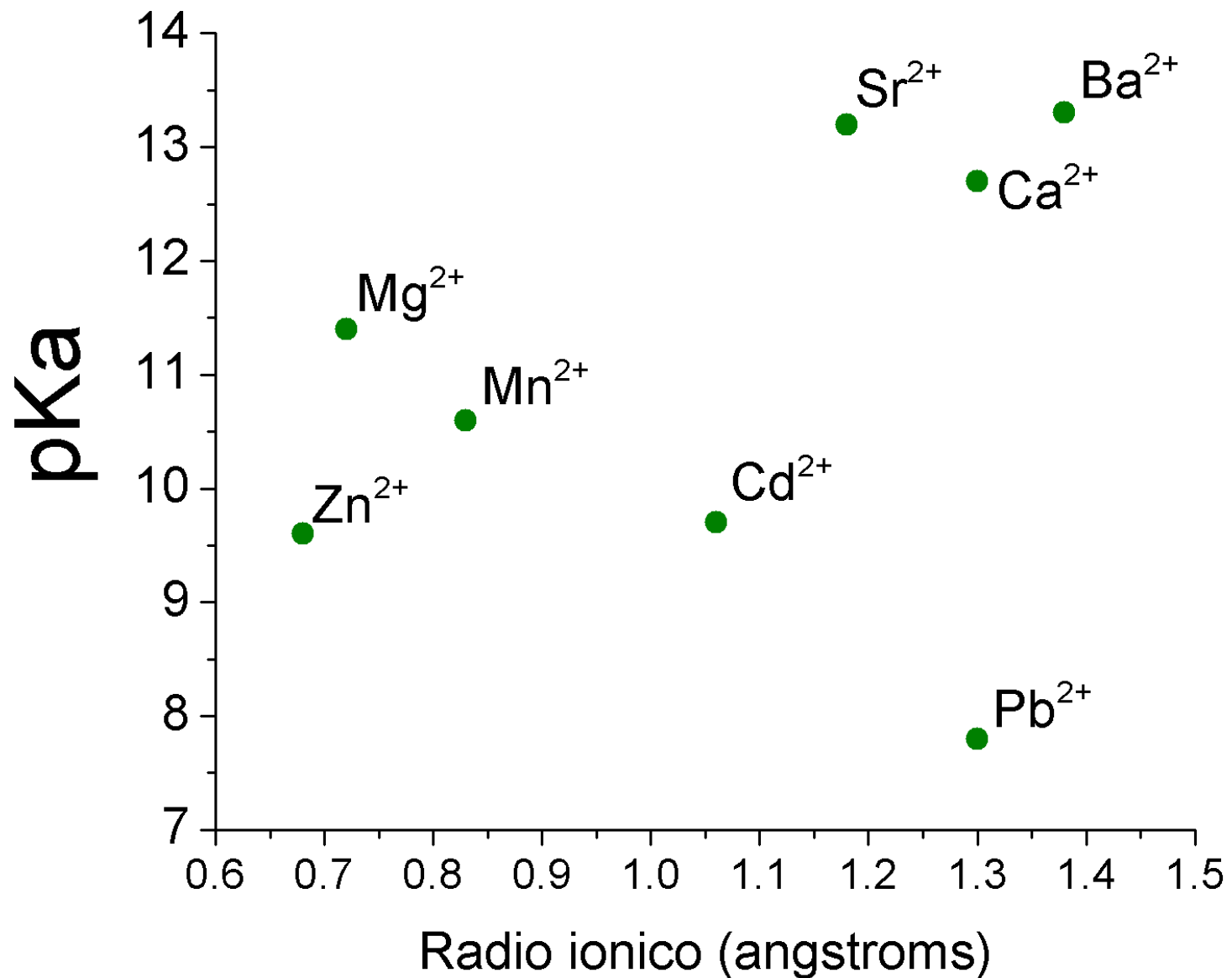


Esta es una generalidad



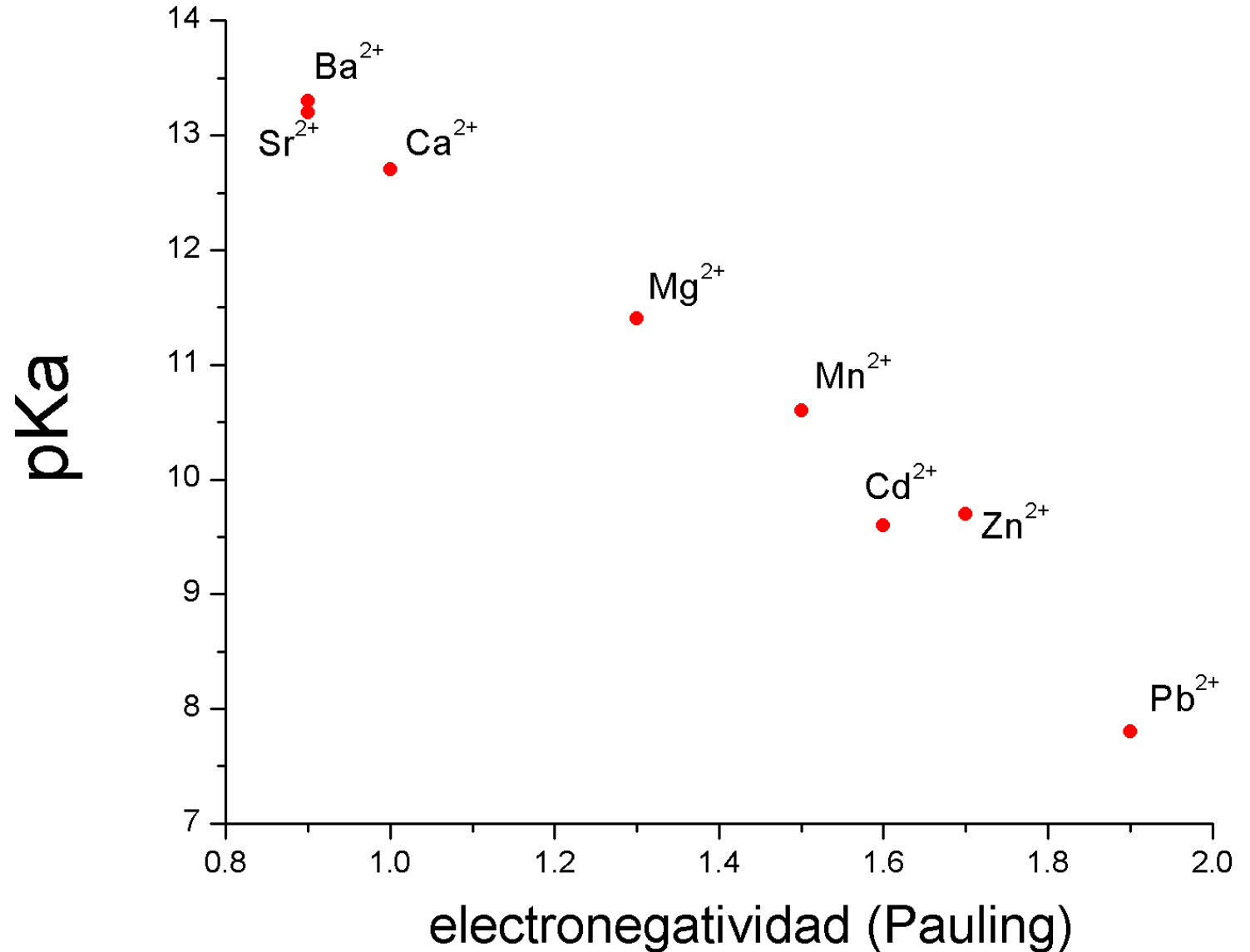
¿2do mejor descriptor?

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



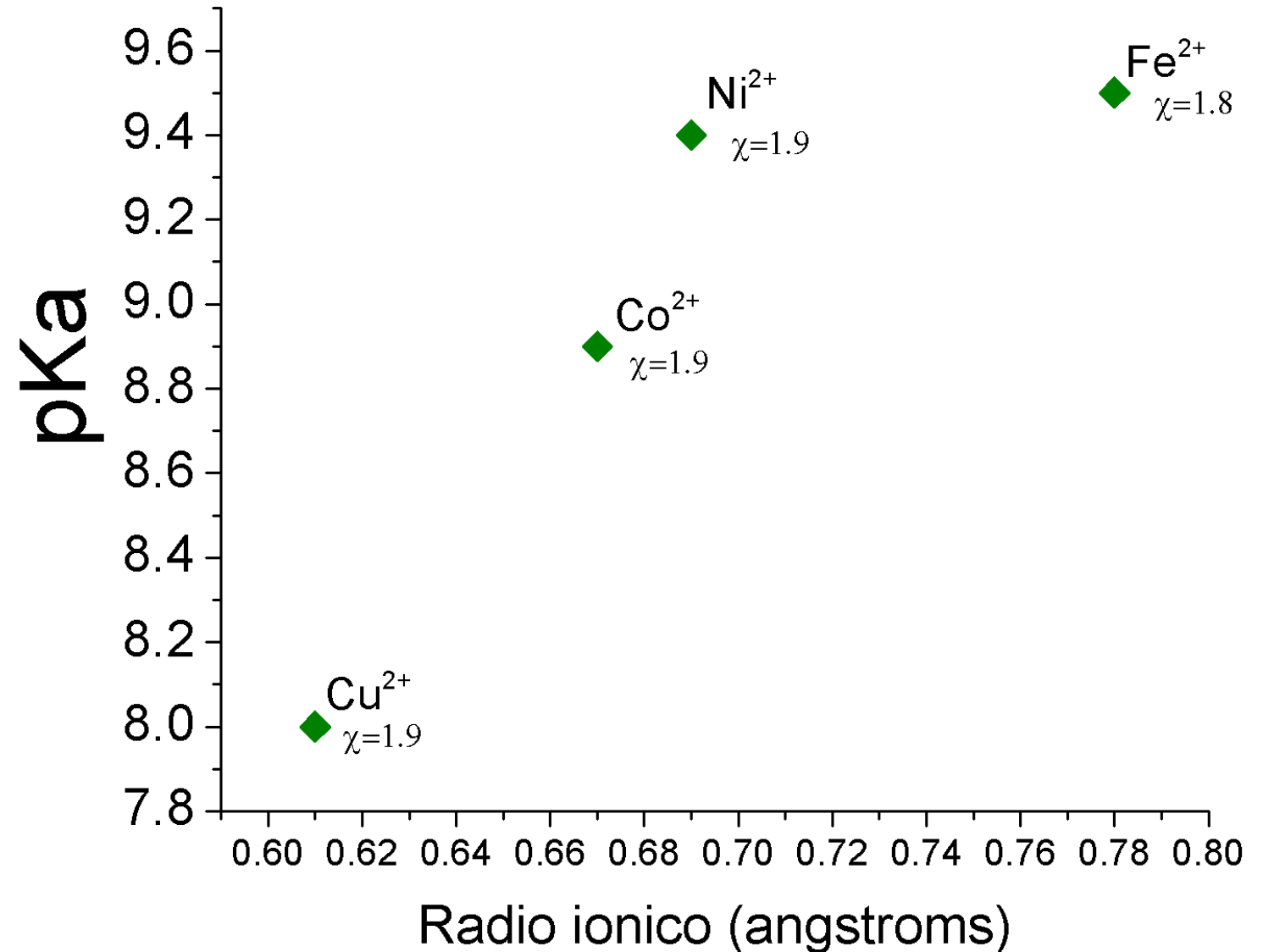
¿2do mejor descriptor?

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*



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)

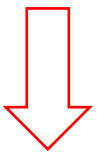


0.01074 moles de nitrato de cerio (III)



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

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

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

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

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

$$pH = 4.83$$

Próximamente....

Basicidad de oxoaniones