

Basicidad de oxoaniones

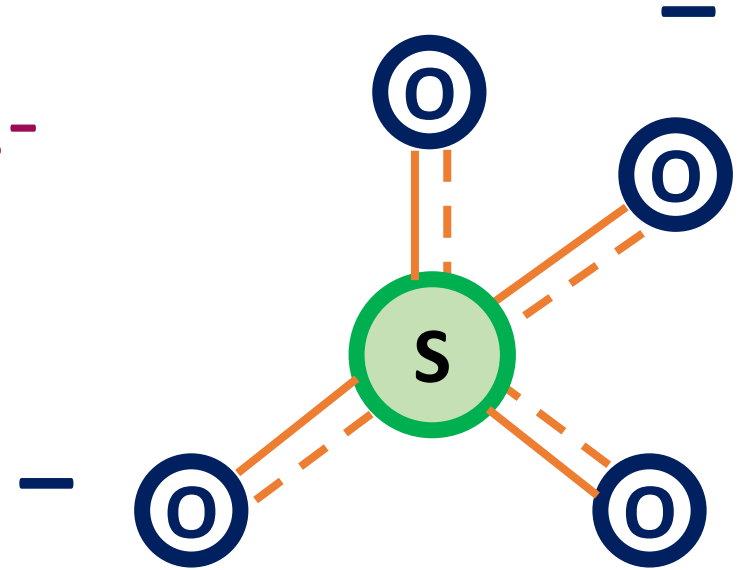
Química inorgánica I

Oxoaniones

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



Ejemplo:

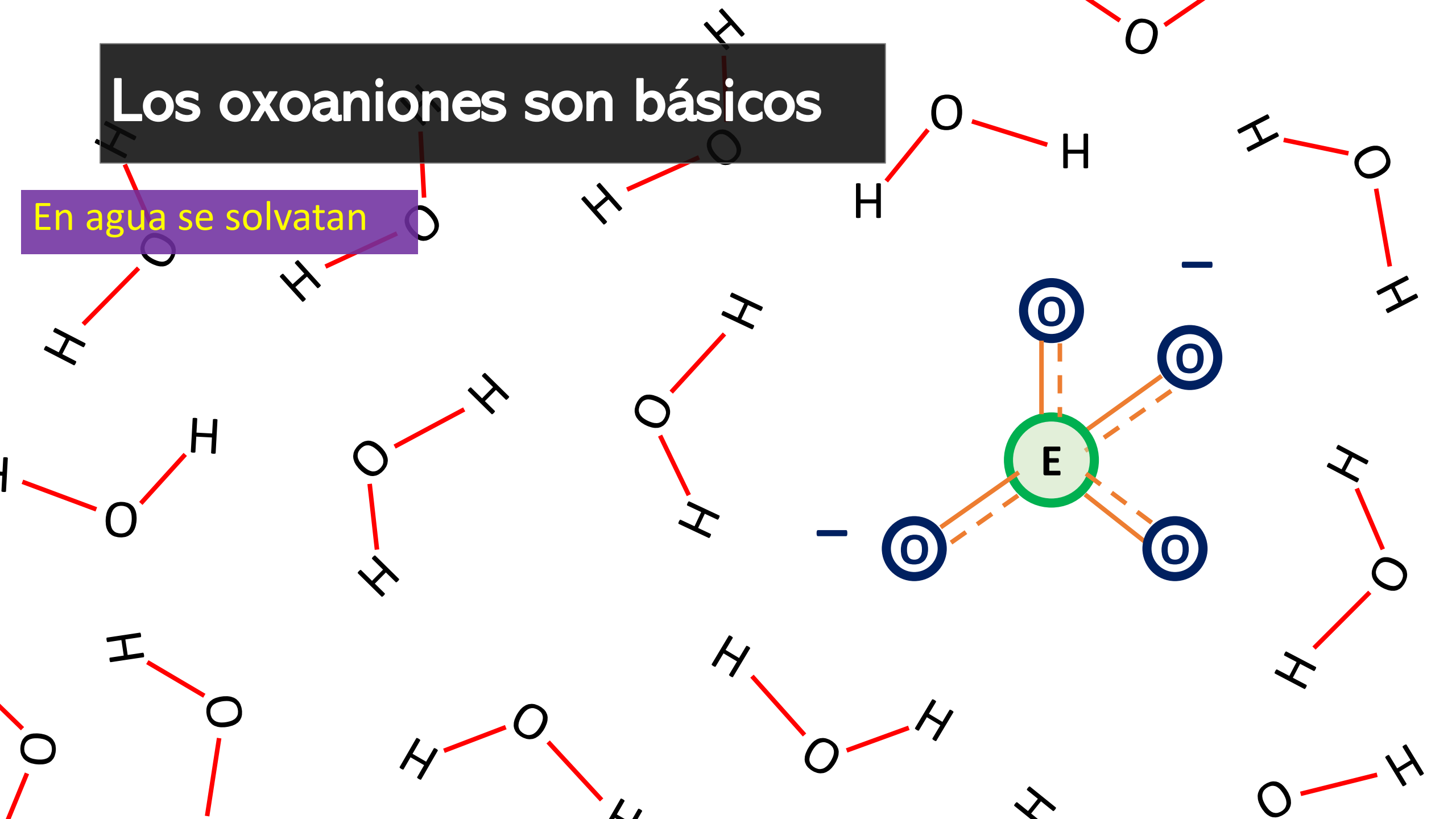


Los oxoaniones provienen de reacciones entre óxidos ácidos y agua

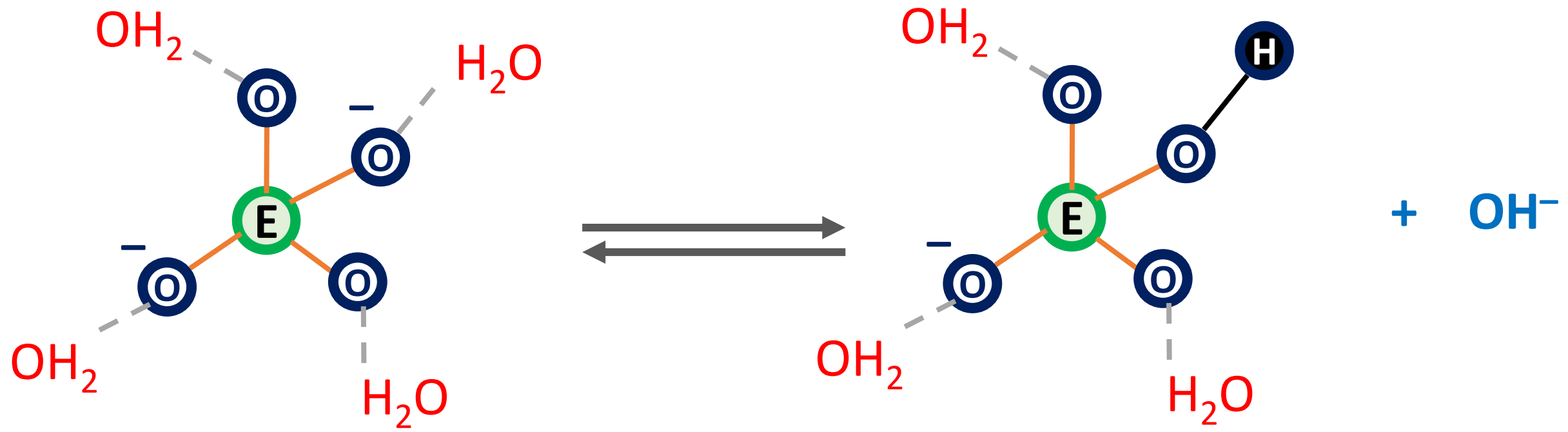


Los oxoaniones son básicos

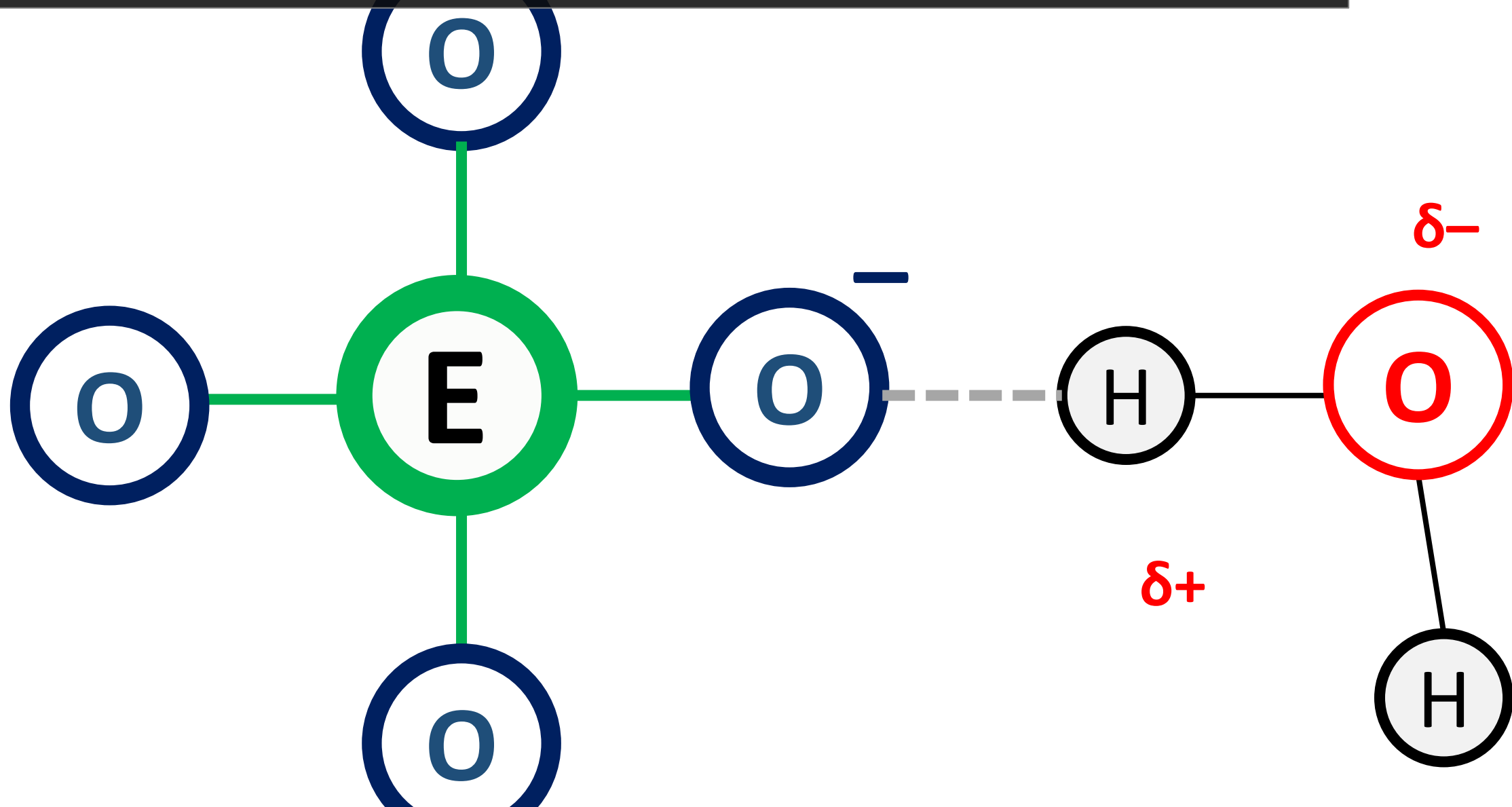
En agua se solvatan



¿Por qué los oxoaniones son básicos?

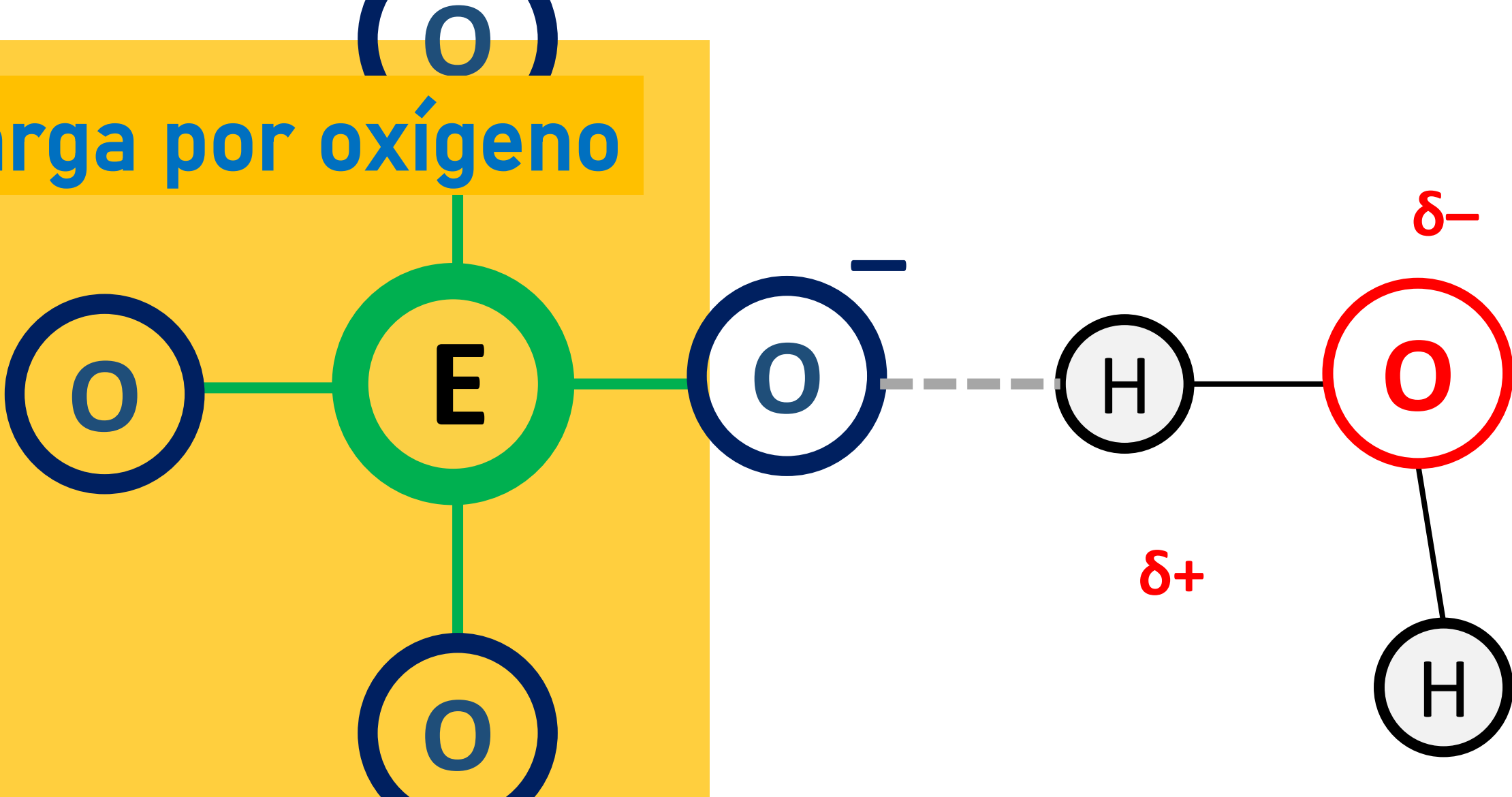


¿De qué depende la basicidad de los oxoaniones?



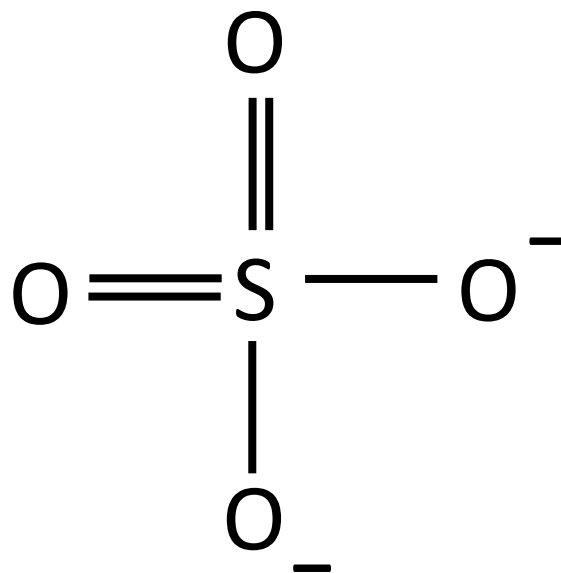
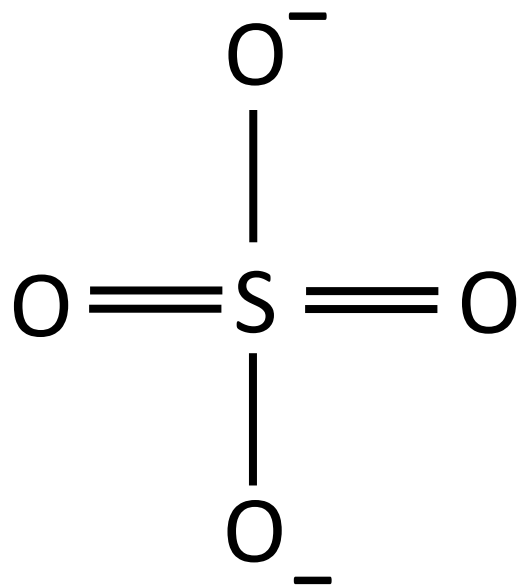
¿De qué depende la basicidad de los oxoaniones?

1. Carga por oxígeno

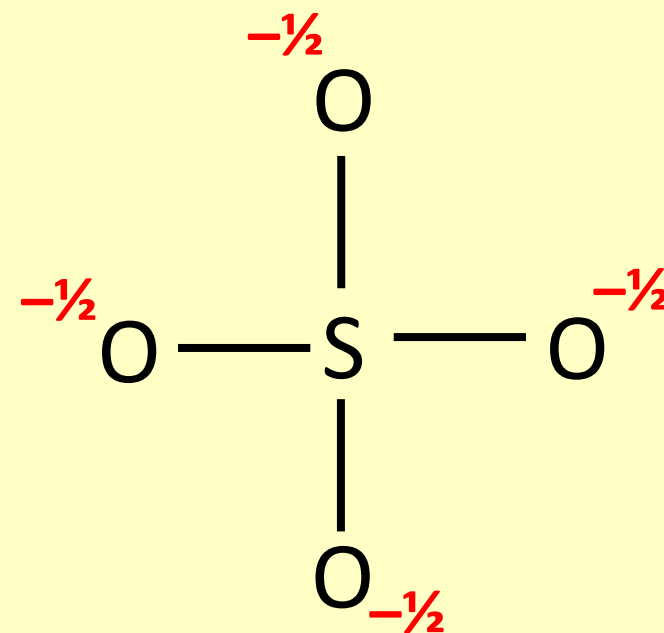


Ejemplo de la relación: número de oxígenos y carga

Sulfato (SO_4^{2-})

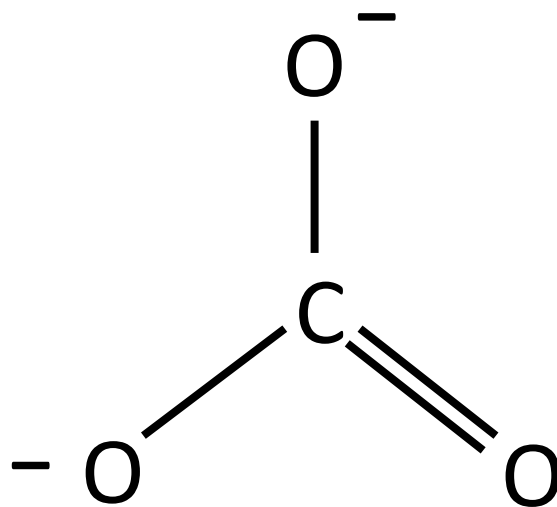
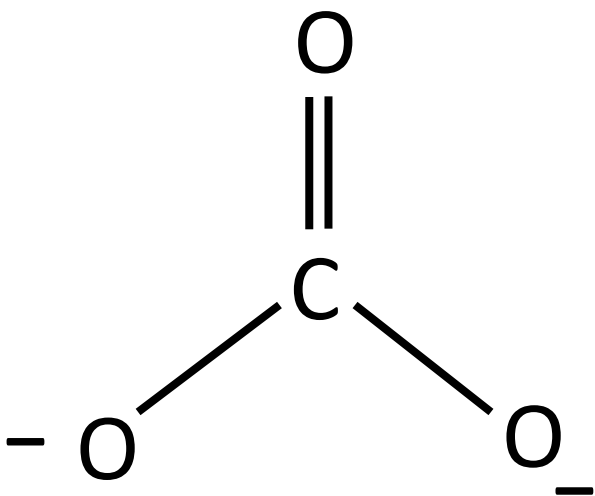


Hay dos cargas negativas distribuidas en 4 átomos de oxígeno

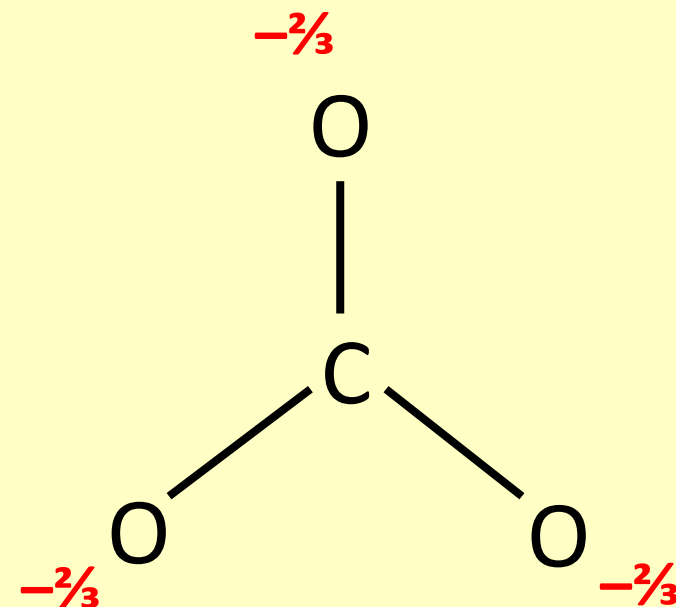


Ejemplo de la relación: número de oxígenos y carga

Carbonato (CO_3^{2-})

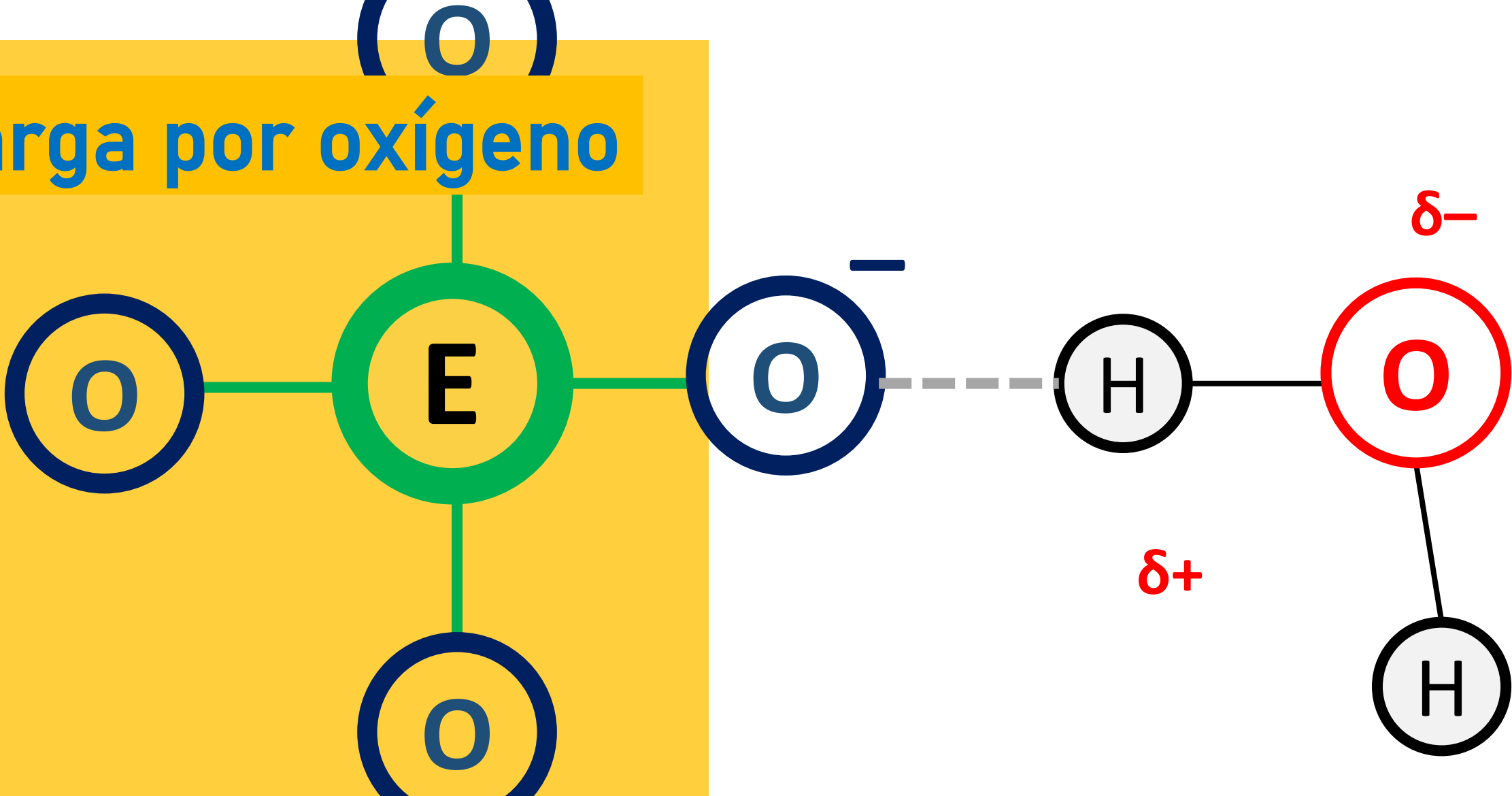


Hay dos cargas negativas distribuidas en 3 átomos de oxígeno



¿De qué depende la basicidad de los oxoaniones?

1. Carga por oxígeno

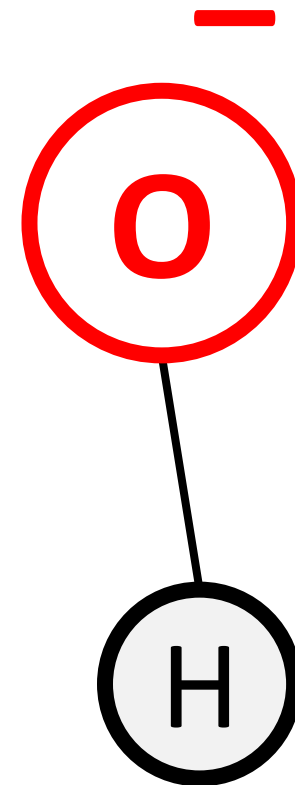
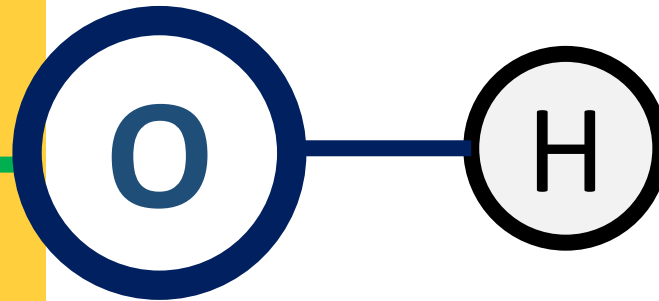


¿De qué depende la basicidad de los oxoaniones?

1. Carga por oxígeno

Interacción electrostática

A mayor carga,
mayor basicidad

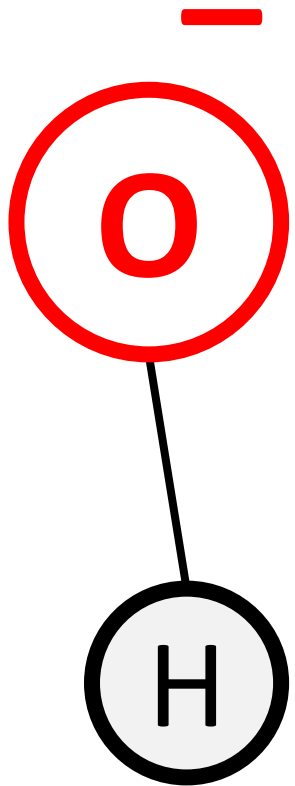
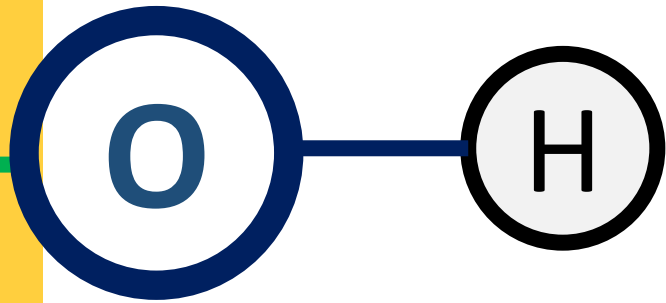


¿De qué depende la basicidad de los oxoaniones?

1. Carga por oxígeno

1.1. Carga total

A mayor carga,
mayor basicidad

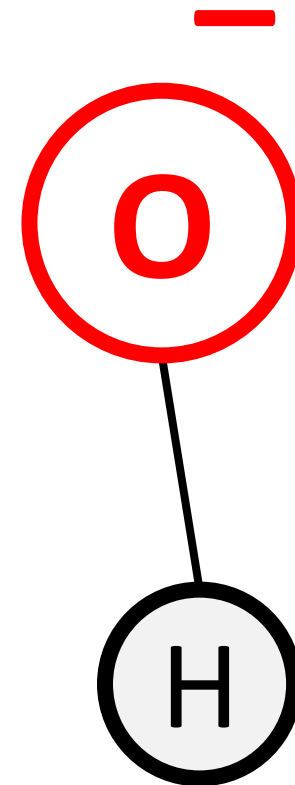
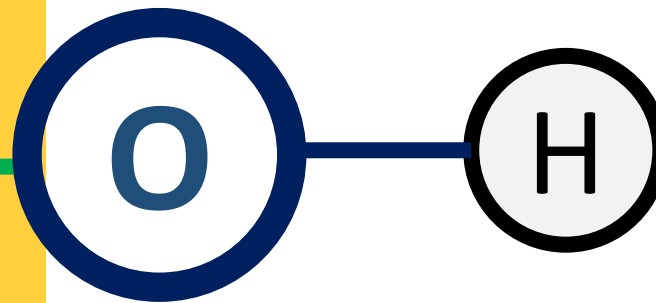


¿De qué depende la basicidad de los oxoaniones?

1. Carga por oxígeno

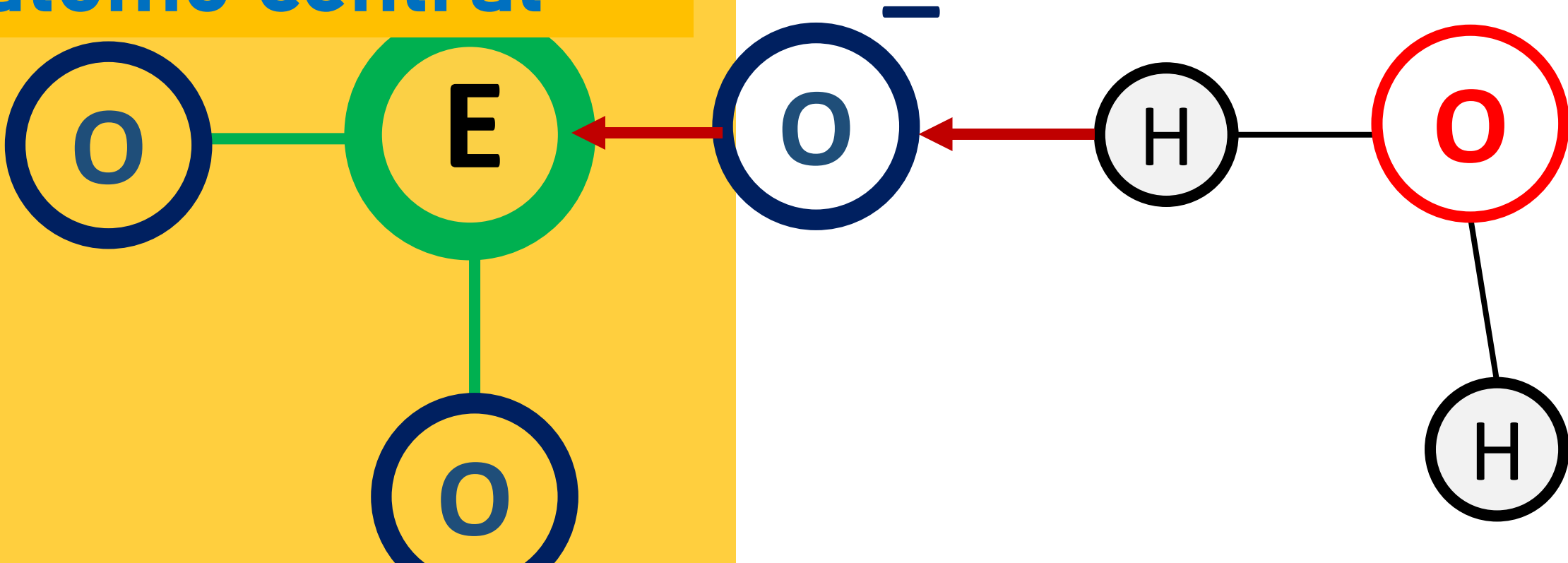
1.2. Número de oxígenos

A menor número de oxígenos, mayor basicidad



¿De qué depende la basicidad de los oxoaniones?

?. Electronegatividad del átomo central

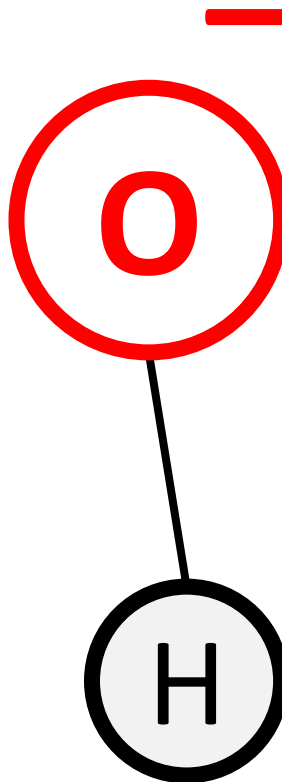
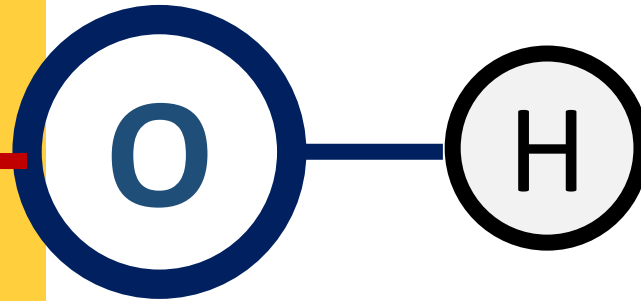


¿De qué depende la basicidad de los oxoaniones?

?. Electronegatividad del átomo central

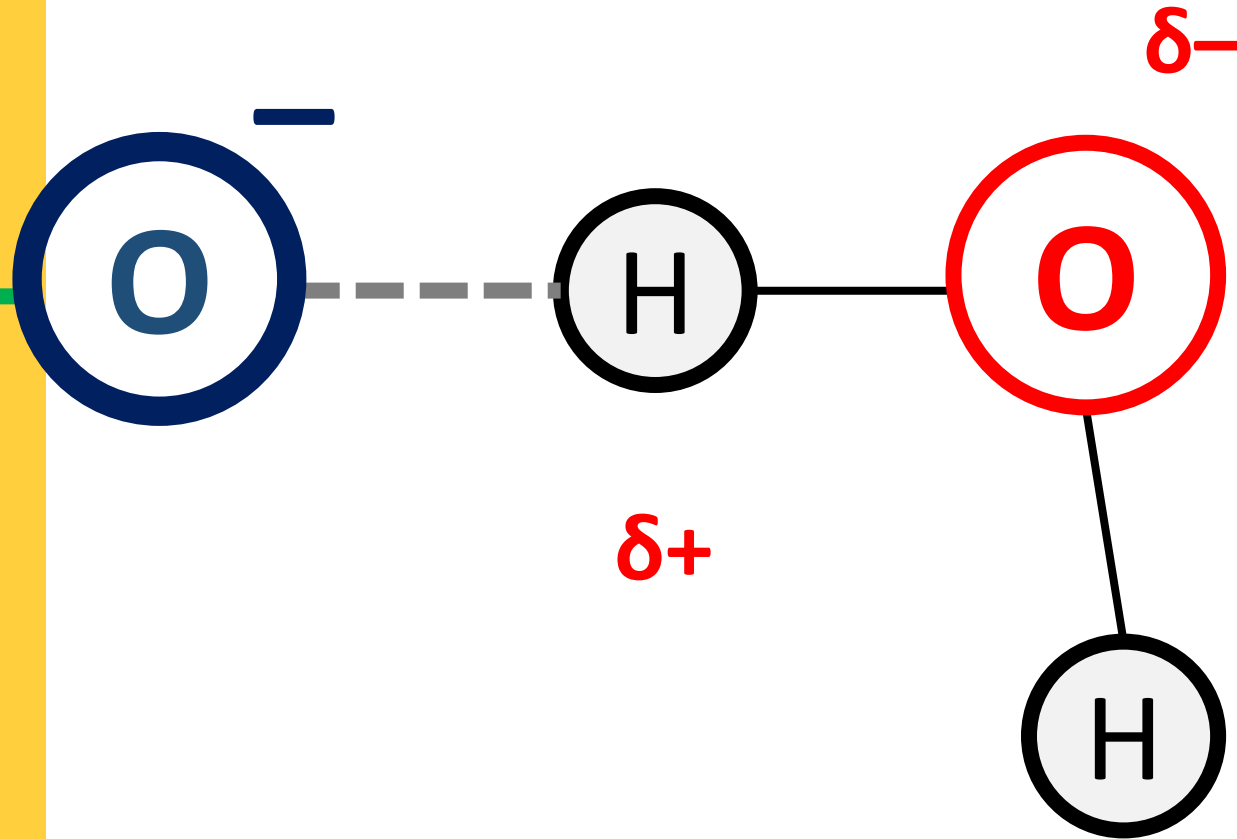
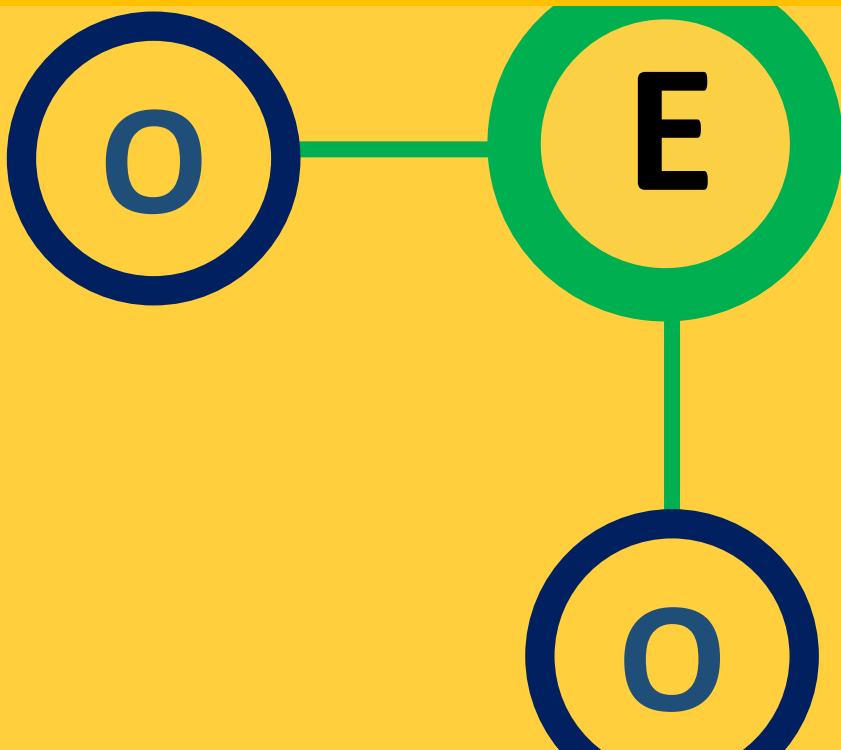


No se observa una tendencia clara



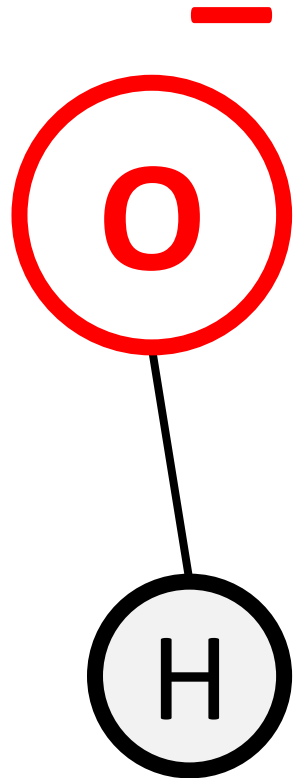
¿De qué depende la basicidad de los oxoaniones?

?. 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



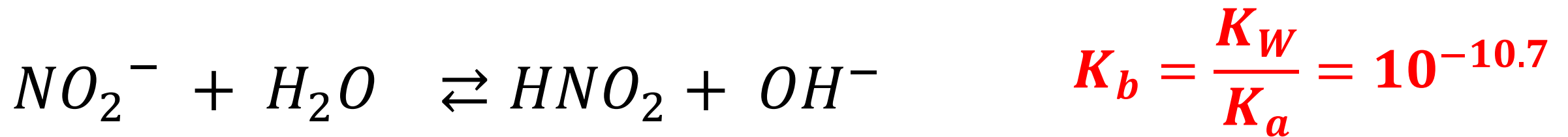
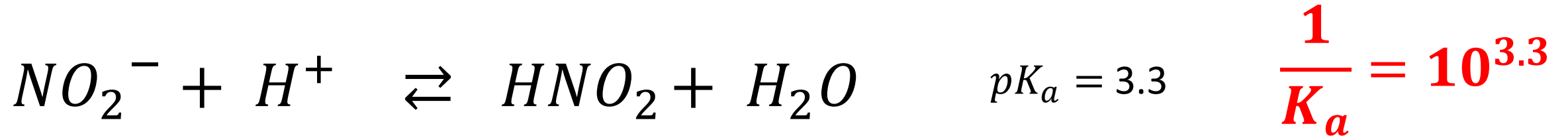
Relacionando el pK_b de cada anión

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



$$pK_b = 10.7$$

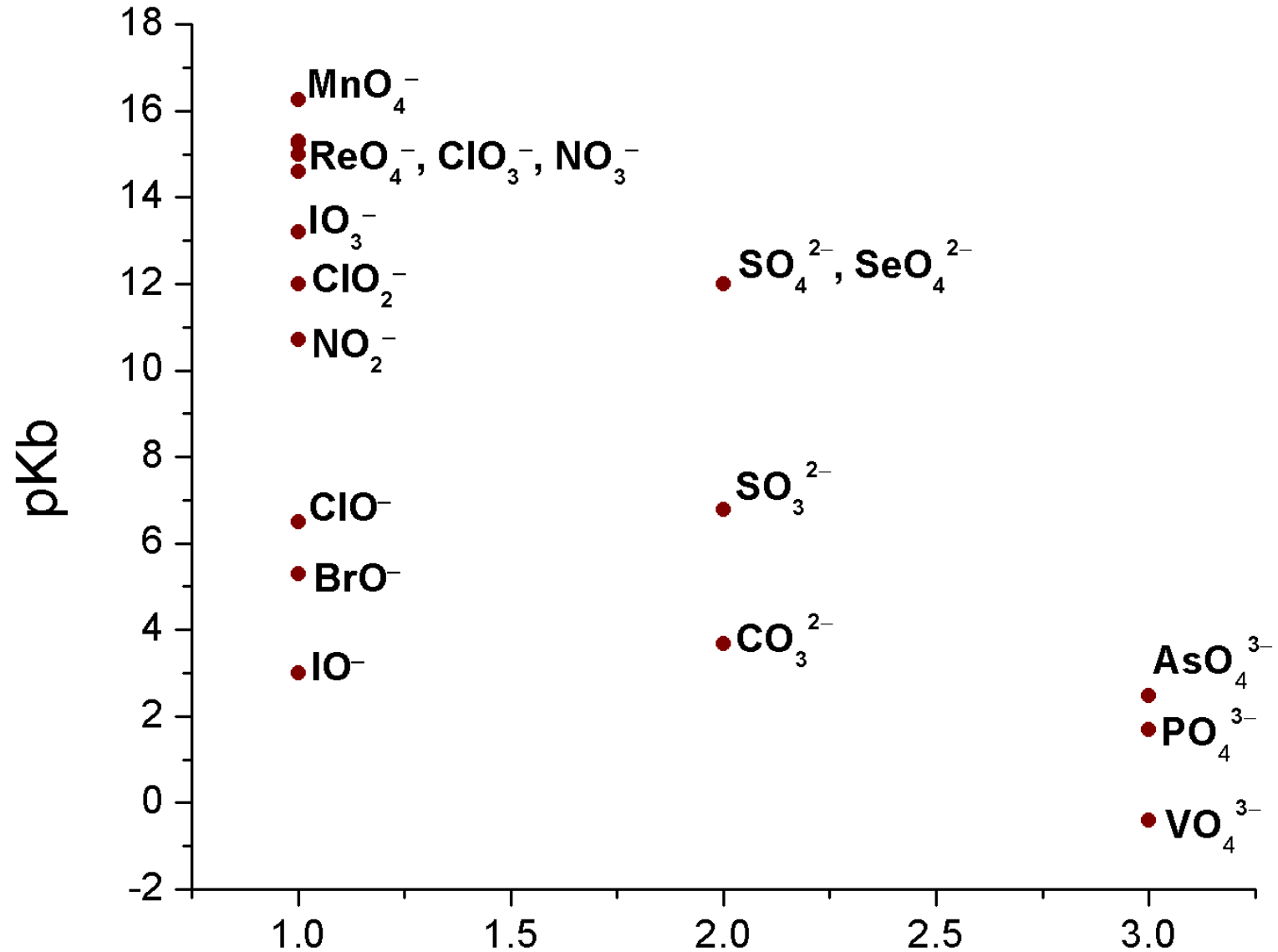
¿Cómo se puede comprobar la importancia de la carga?

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-	

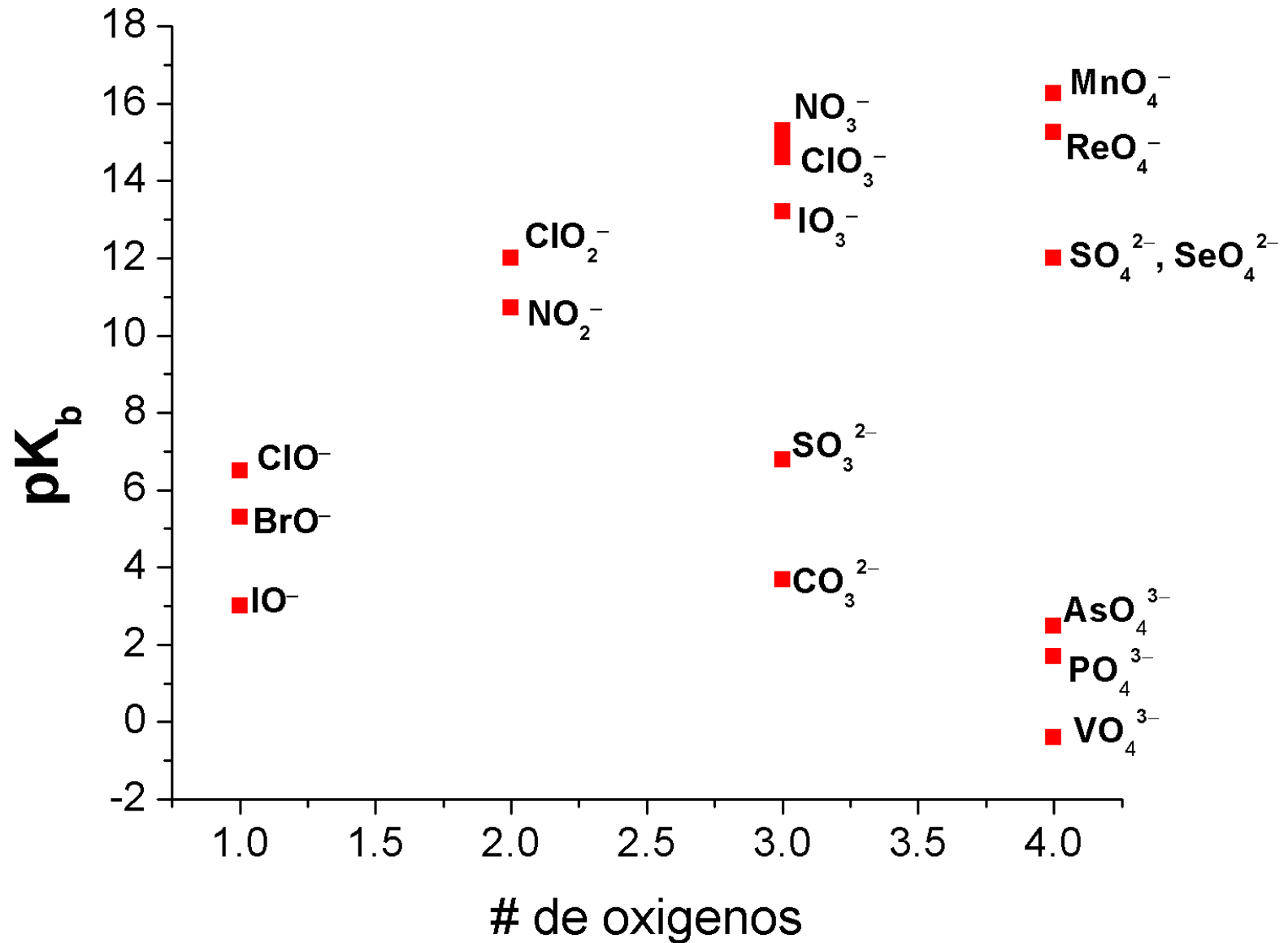
Carga vs pKb

Se graficaron 17 oxoaniones



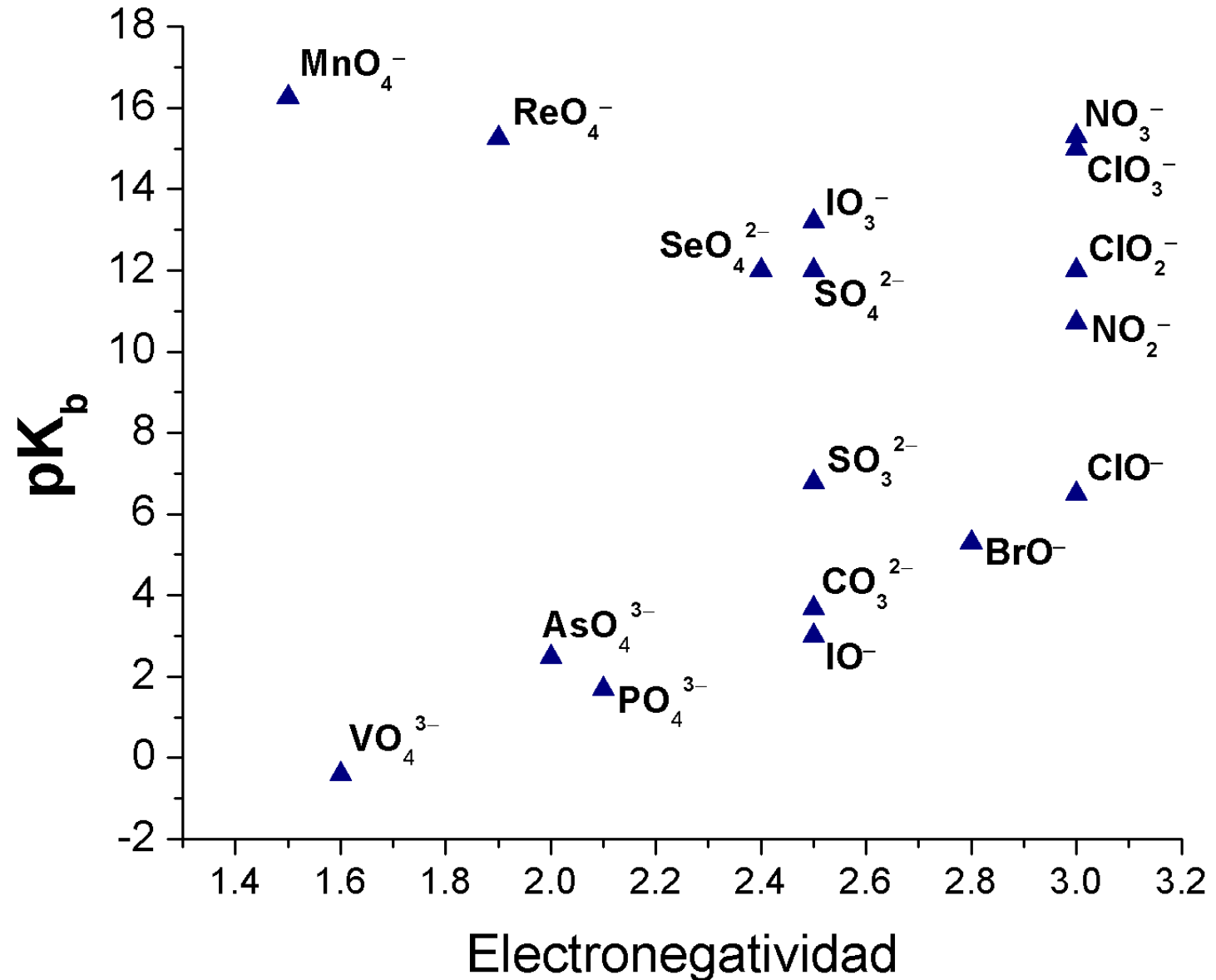
oxígenos vs pK_b

Se graficaron 17 oxoaniones



Electronegatividad vs pK_b

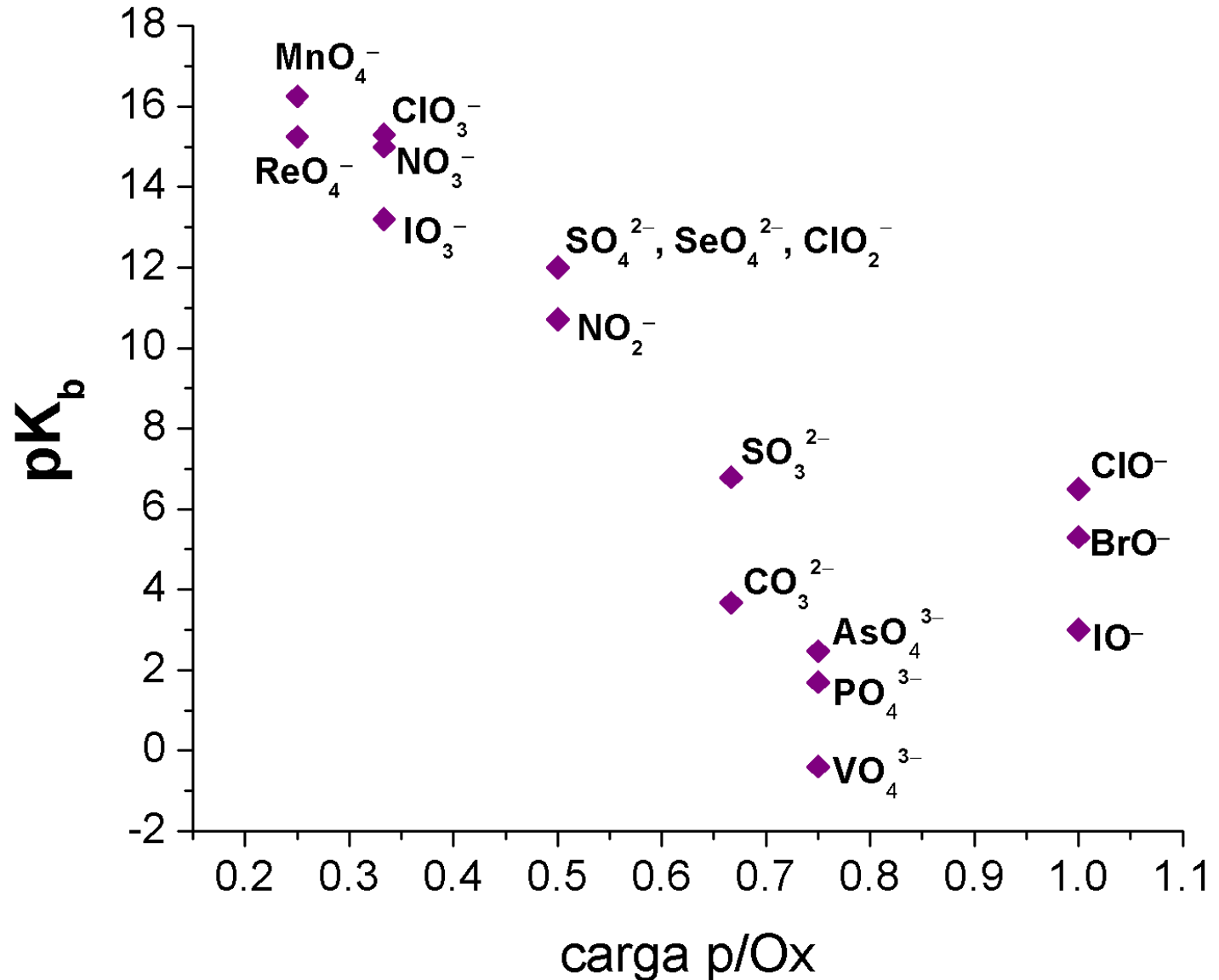
Se graficaron 17 oxoaniones



Carga/#oxígenos vs pK_b

Carga por oxígeno

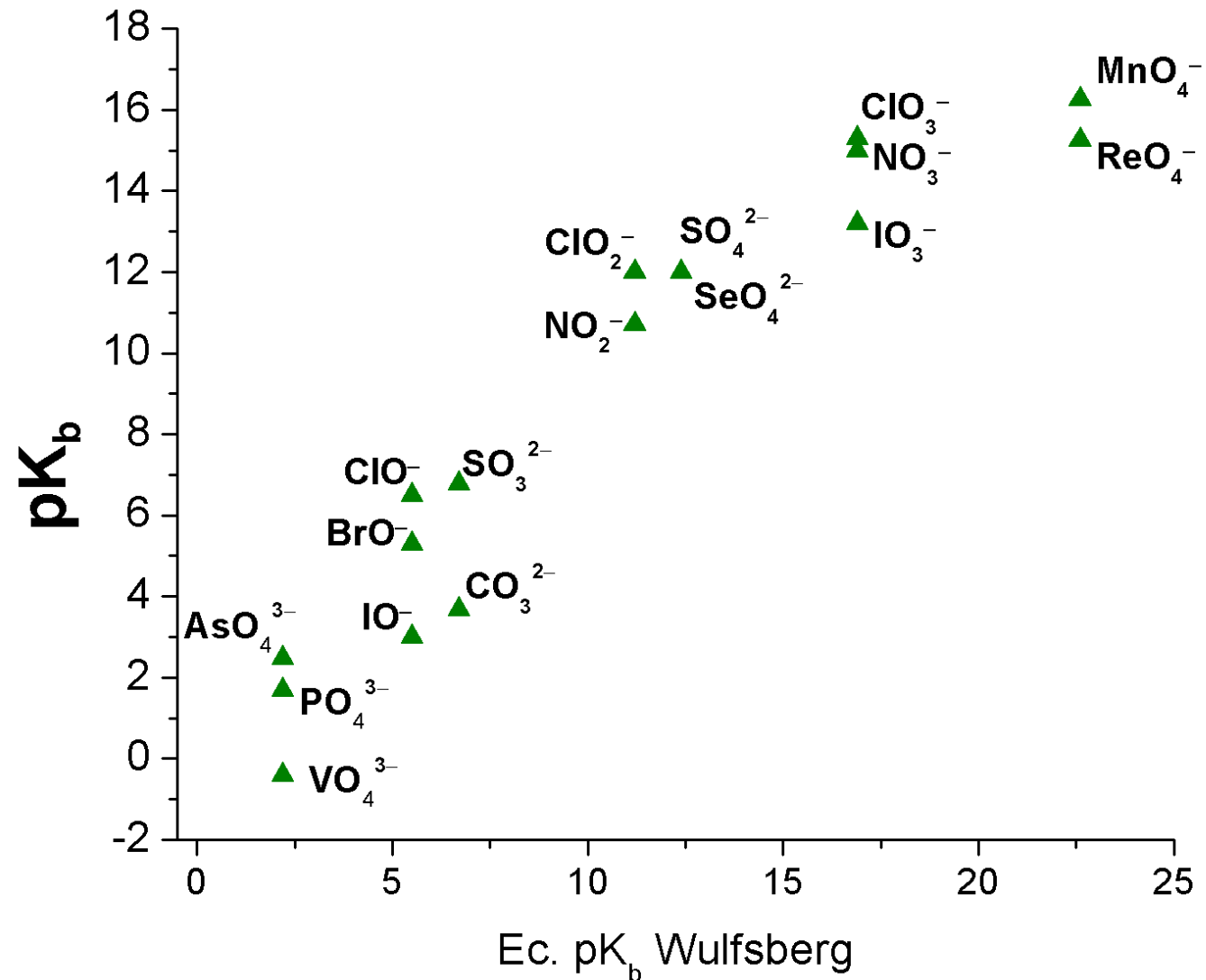
Se graficaron 17 oxoaniones



Ecuación Wulfsberg vs pK_b

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

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

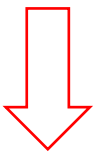


0.0663 moles de clorito de sodio



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 “ $\text{pK}_w = \text{pH} + \text{pOH}$ ”

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

$$\text{pOH} = 6.24$$

$$\text{pH} = 7.76$$

Próximamente....

Ácidos y Bases
Duros y Blandos