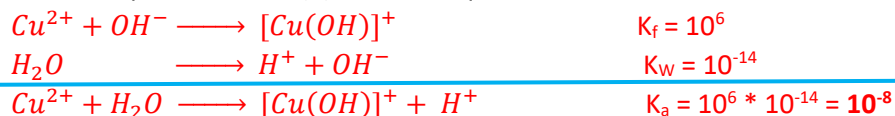


Resolución a la Tarea 8. Ácidos y bases

Química Inorgánica I

1. Cuál es el pKa del cobre (II) si se sabe que su constante de formación del $\text{Cu}(\text{OH})^+$ es de 10^6 .



$$\text{pKa} = -\log K_a = -\log 10^{-8} = 8$$

2. Se tienen dos cationes en disolución (catión "A" y catión "B") de los cuales se sabe que el catión "A" pertenece a la familia IIA y el catión "B" pertenece a la familia del carbono. ¿Qué catión esperas sea más ácido? Explique brevemente por qué.

Se espera que por los estados de oxidación; el catión A tenga una carga de "2+" mientras que el catión B al ser de la familia del carbono presente una carga de "4+". Haciendo más ácido al catión B por la carga.

En el caso de que los dos tengan la misma carga (2+), el catión B se espera que sea más ácido debido a que los átomos de la familia del carbono son más electronegativos que los de la familia II-A.

3. Cuál de las siguientes disoluciones tendrá un pH más ácido. Justifícalo con propiedades periódicas y con cálculos de acidez (buscando las constantes de formación de los hidróxidos de cada metal, suponiendo que los nitratos son completamente solubles).
- a) Nitrato de bismuto 0.5 M -- $\log\beta_1 = 12.4$ $K_f = 10^{12.4}$; $K_a = 10^{-1.6}$
 - b) Nitrato de cerio (IV) 0.2 M -- $\log\beta_1 = 13.3$ $K_f = 10^{13.3}$; $K_a = 10^{-0.7}$
 - c) Nitrato de hierro (III) 1 M -- $\log\beta_1 = 11.0$ $K_f = 10^{11.0}$; $K_a = 10^{-3.0}$

Ejemplo del cálculo de pH con el nitrato de bismuto:

1. El nitrato de bismuto se disuelve completamente en agua. La concentración de nitrato de bismuto (0.5 M) será la misma que la concentración inicial de bismuto (III) en disolución.

$$[\text{Bi}^{3+}]_{\text{in}} = 0.5 \text{ M.}$$

En cuanto el catión entra en contacto con el agua, el bismuto reacciona con agua, por lo que el bismuto no se encuentra totalmente como Bi^{3+} y una fracción del bismuto (III) inicial se convierte en $\text{Bi}(\text{OH})^{2+}$ al equilibrio.

2. El nitrato no presenta propiedades ácido-base, es decir, su basicidad es tan baja que la cantidad de OH^- que puede liberar es despreciable. La única especie responsable de cambios en el pH es el catión (en este caso el bismuto (III)).

3. Para determinar la cantidad de bismuto que se encuentra como Bi^{3+} y como $\text{Bi}(\text{OH})^{2+}$, es necesario hacer un estudio de variación de especies:

	Bi^{3+}	+ H_2O	\longrightarrow	$[Cu(OH)]^+$	+ H^+
al inicio	$C_0 = 0.5 \text{ M}$	disolvente		-	-
reacciona	x	disolvente		-	-
se obtiene				x	x
al equilibrio	$0.5 - x$	disolvente		x	x

La constante de equilibrio se escribe de la siguiente manera:

$$K_a = \frac{|[Bi(OH)]^{2+}| |H^+|}{|Bi^{3+}|} ; \quad 10^{-1.6} = \frac{|x| |x|}{|0.5 - x|}$$

$$x^2 + (10^{-1.6})x - (10^{-1.6})(0.5) = 0$$

Al resolver la cuadrática:

$$x_1 = 0.1002$$

$$x_2 = -0.1253$$

La solución lógica es x_1 , siendo la concentración al equilibrio de protones igual a x. $|H^+| = 0.1002$

El pH de esta disolución es de 0.999.

Resultado:

inciso a) Bi(III) 0.5M \rightarrow pH = 1.00

inciso b) Ce(IV) 0.2 M \rightarrow pH = 0.91

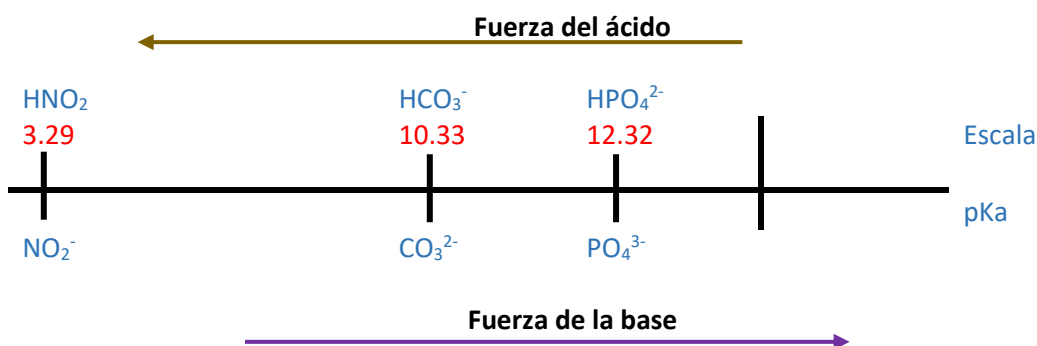
inciso c) Fe(III) 1 M \rightarrow pH = 1.51

La disolución más ácida es la de menor pH: inciso b) Ce(IV) 0.2 M.

4. Cuál es la relación entre la carga de un oxoanión y su basicidad. Encuentra tres oxoaniones que expliquen la tendencia propuesta, investiga la K_a coloca los pKas en una escala de pH.

Entre mayor es la carga de un oxoanión mayor es su basicidad.

Oxoanión	Basicidad (pK _b)	pK _a
PO_4^{3-}	1.68	12.32
CO_3^{2-}	3.67	10.33
NO_2^-	10.71	3.29



5. ¿Qué solución es la que tiene menor pH?
- a) Carbonato de sodio 0.01 M (pKa=10.7) $K_b = 10^{-3.3}$
 - b) Sulfato de sodio 1M (pKa = 1.8) $K_b = 10^{-13.2}$
 - c) Vanadato de sodio 0.1M (pKa = 13) $K_b = 10^{-1}$
 - d) Hipoclorito de sodio 0.001M (pKa=7.5) $K_b = 10^{-6.5}$

Consideraciones:

1. Las disoluciones se encuentran completamente disociadas
2. La acidez del catión sodio es muy baja, tanto que puede ser despreciable.
3. La cantidad de OH⁻ liberados, por la reacción de agua con el oxoanión, se conoce después de hacer la variación de especies y determinar su concentración al equilibrio. Ver el ejemplo de del carbonato.

	CO_3^{2-}	+ H_2O	→	HCO_3^-	+ OH^-
al inicio	$C_0 = 0.01$ M	disolvente		-	-
reacciona	x	disolvente		-	-
se obtiene				x	x
al equilibrio	$0.01 - x$	disolvente		x	x

La constante de equilibrio se escribe de la siguiente manera:

$$K_b = \frac{|HCO_3^-| |OH^-|}{|CO_3^{2-}|} ; \quad 10^{-3.3} = \frac{|x| |x|}{|0.01 - x|}$$

$$x^2 + (10^{-3.3})x - (10^{-3.3})(0.01) = 0$$

Al resolver la cuadrática:

$$x_1 = 0.0020$$

$$x_2 = -0.0025$$

La solución lógica es x_1 , siendo la concentración al equilibrio de hidróxidos igual a x. $|OH^-| = 0.002$

El pOH de esta disolución es de 2.70, por lo que el pH = 11.30.

Resultado:

inciso a) Carbonato a 0.01 M → pH = 11.3

inciso b) Sulfato a 1 M → pH = 7.40

inciso c) Vanadato a 0.1 M → pH = 12.79

inciso d) Hipoclorito a 0.001 M → pH = 9.25

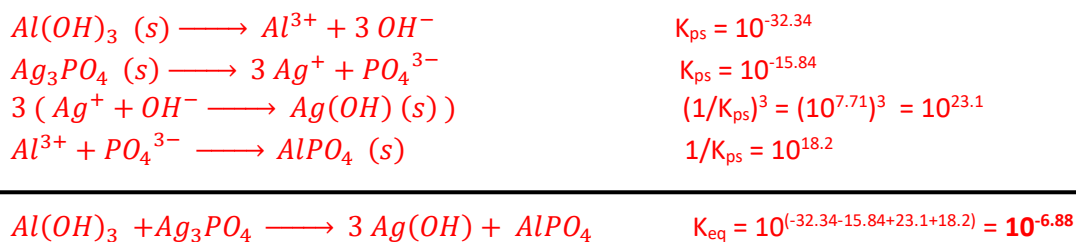
La disolución más básica es el vanadato, debido a que tiene un mayor número de carga negativa y la disolución estaba concentrada.

7. Para las siguientes reacciones;

- Explica en términos de ácidos duros y blandos hacia donde se desplaza la reacción (reactivos o productos)
- Encuentra numéricamente la constante de formación, relacionando la K_{ps} de cada sal.

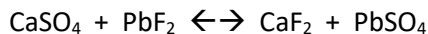
Reacción 1:

hidróxido de aluminio + fosfato de plata (I) \leftrightarrow hidróxido de plata (I) + fosfato de aluminio
La reacción se desplaza hacia reactivos ya que el aluminio (III) es considerado más duro que la plata (I), por lo que tendrá mejor interacción con la base más dura, en este caso el hidróxido.



La reacción presenta una constante menor a 1, lo que indica que al equilibrio hay mayor concentración de reactivos que de productos y por lo tanto se desplaza a reactivos.

Reacción 2:



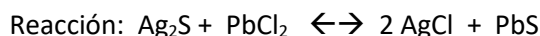
$$K_{eq} = 10^{-4.62} * 10^{-7.57} * 10^{+10.47} * 10^{+7.78} = 10^{6.06}$$

La constante de equilibrio tiende a productos. Se sabe que el calcio presenta propiedades más duras que el plomo, por lo que la especie más dura (fluoruro) preferirá formar el compuesto con calcio que con plomo. El sulfato entonces es menos duro que el fluoruro.

BONUS...

8. Explica en términos de ácidos duros y blandos hacia donde se desplaza la reacción. Calcula la constante de formación para demostrar tu punto.

- Calcula la energía de red de cada compuesto por medio de Kapustinkii y compara la relación de energías con la constante de equilibrio y la tendencia de la reacción hacia reactivos y productos.



$$K_{eq} = 10^{-49.2} * 10^{-4.79} * (10^{+9.75})^2 * 10^{+26.6} = 10^{-7.69}$$

La reacción tiende a reactivos, mostrando que la plata al tener una carga positiva es más blanda que el plomo (2+) y prefiere formar compuestos con el sulfuro que también es blando. El cloruro al ser intermedio prefiere quedarse con el plomo (2+).

Si se calculan las energías de red para cada sólido se llega a lo siguiente:

$$U_0\text{-Ag}_2\text{S} = -2601.3 \text{ KJ/mol}$$

$$U_0\text{-PbCl}_2 = -2033.7 \text{ KJ/mol}$$

$$U_0\text{-AgCl} = -834.9 \text{ KJ/mol}$$

$$U_0\text{-PbS} = -856.6 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \Delta H_{\text{productos}} - \Delta H_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta H_{\text{reacción}} = (U_0\text{-PbS} + 2 U_0\text{-AgCl}) - (U_0\text{-PbCl}_2 + U_0\text{-Ag}_2\text{S}) = (-2526.4) + (4635.0)$$

$$\Delta H_{\text{reacción}} = +2108.6 \text{ KJ/mol}$$

Si el $\Delta H_{\text{reacción}}$ es positivo también es indicativo de que la reacción tiende a reactivos y que la plata forma compuestos más estables con el sulfuro que con el cloruro y corrobora la hipótesis que la plata (I) es más blanda que el plomo (II).

Adicionalmente, el modelo iónico es suficientemente bueno para ser utilizado con estos compuestos que presentan un carácter ligeramente covalente y puede ser útil como una primera aproximación para la predicción de reacciones y de estabilidad.