

Acido-Base y Equilibrio de precipitación.

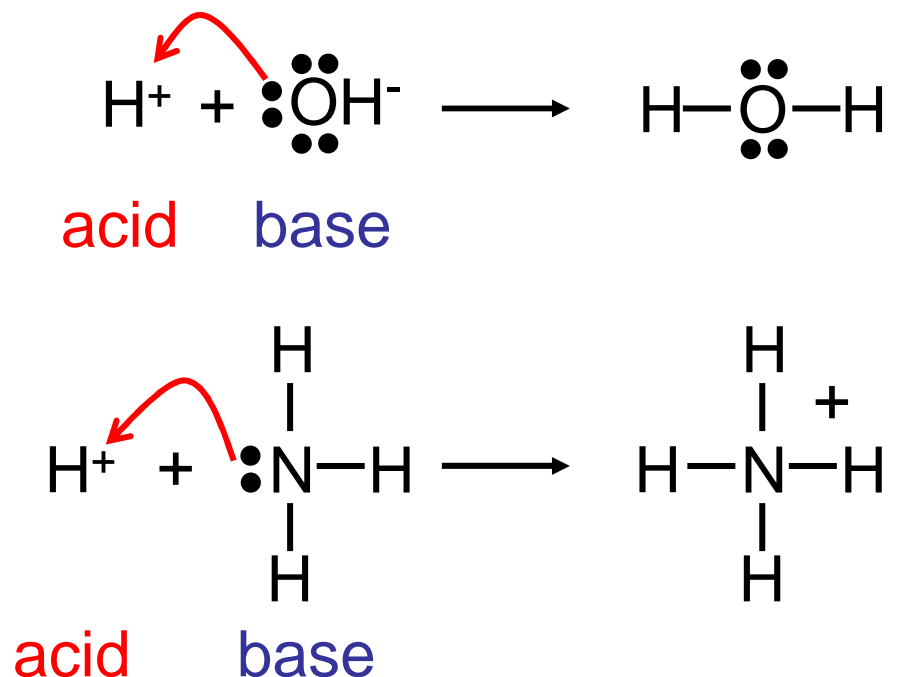
Definition of An Acid

Arrhenius acid is a substance that produces H^+ (H_3O^+) in water

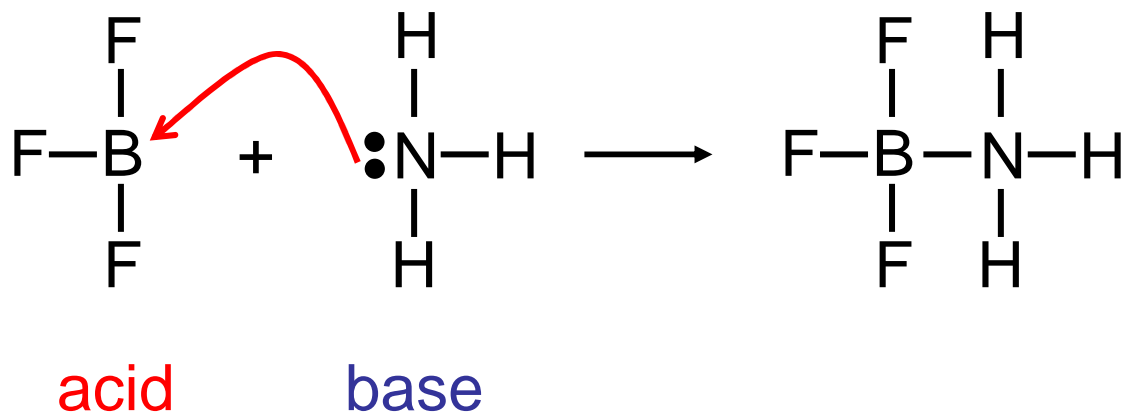
A **Brønsted acid** is a proton donor

A **Lewis acid** is a substance that can accept a pair of electrons

A **Lewis base** is a substance that can donate a pair of electrons



Lewis Acids and Bases



No protons donated or accepted!

Electronegatividad y fortaleza relativa de las bases de Lewis

Las electronegatividades aumentan desde la izquierda a la derecha en un mismo periodo de la tabla periódica: (menos electronegativo) $C < N < O < F$ (más electronegativo)

Al comparar con la basicidad se obtiene:

(más básico) $CH_3^- > NH_2^- > OH^- > F^-$ (menos básico)

El **orden de basicidad** es inverso al **orden de electronegatividad**. Los electrones no enlazantes sobre los átomos con alta electronegatividad están atraídos más fuertemente y están menos disponibles para su cesión y formación de un enlace con un ácido de Lewis, incluyendo el protón.

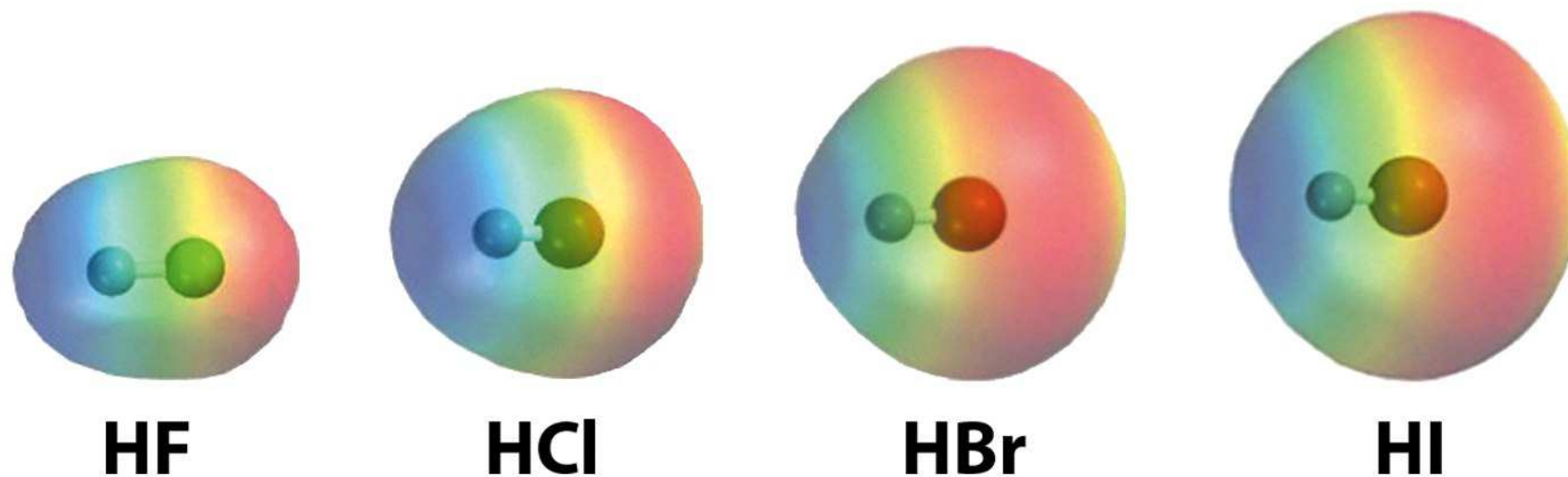
Tamaño atómico y fortaleza de las bases de Lewis.

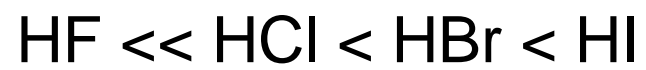
La electronegatividad disminuye en una misma columna (familia) de la tabla periódica. Por tanto, la fortaleza ácida de los haluros de hidrógeno debería disminuir del HF al HI. Y para los iones haluro, las bases conjugadas, se podría predecir que van del F⁻ al I⁻. Sin embargo siguen el orden contrario:

(más básico) F⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > I⁻ (menos básico)


El tamaño de los iones haluro aumentan considerablemente al bajar en la familia de los halógenos.

La consecuencia de este mayor tamaño es que la carga de los electrones de valencia está distribuida en un mayor volumen. Las moléculas y los iones son más estables cuanto mayor volumen ocupen sus electrones de valencia. El yoduro tiene los mismos electrones de valencia que el fluoruro, pero es más estable y menos reactivo con los protones porque es mucho mayor.





1A	2A																			3A	4A	5A	6A	7A	8A
																								F	
																								Cl	
																								Br	
																								I	



Resumen

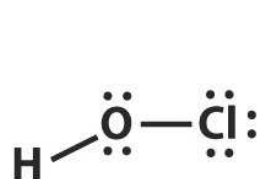
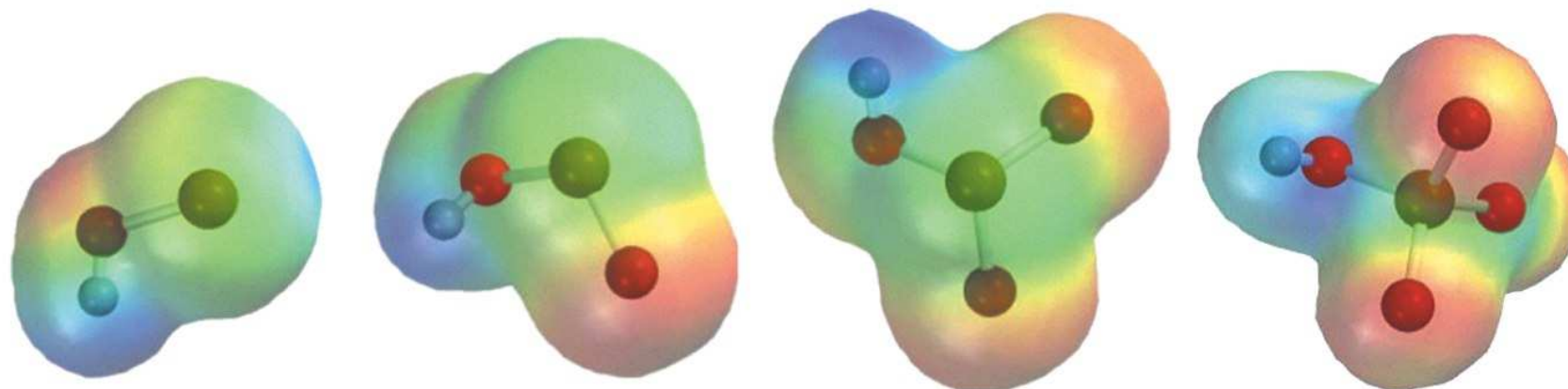
- Para los ácidos binarios:
- Dentro de un periodo ---la basicidad disminuye al aumentar la electronegatividad.
- Dentro de una misma familia---- la basicidad disminuye al aumentar el tamaño del átomo.

Ejemplo

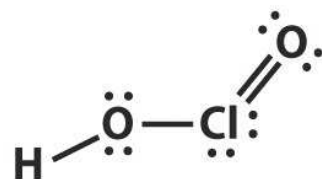
- Si la fosfina PH_3 , reacciona como una base de Lewis, ¿tendrá un carácter más o menos básico que el amoniacaco? Razona la respuesta.

Ácidos carboxílicos

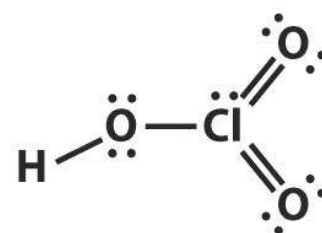
- El agua, el etanol y el ácido acético son oxiácidos:
- Si medimos el pH la del agua y la del etanol son iguales y la del ácido acético es mas bajo por lo que es un ácido más fuerte. Por lo tanto la base conjugadas etóxido e hidróxido son comparables y el ión acetato es una base más débil.
- El ión acetato es una base mas débil porque presenta estructuras resonantes, o sea los electrones están deslocalizados, y esto la hace mas estable.



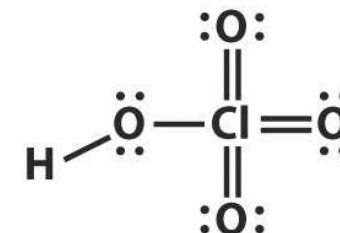
Hypochlorous acid



Chlorous acid



Chloric acid



Perchloric acid

Weakest acid \longrightarrow **Strongest acid**

Como regla general, la acidez o basicidad relativa de los oxiácidos u oxianiones de elementos depende del porcentaje de deslocalización electrónica.

Ejemplo

- La mayor parte de las lejías contienen hipoclorito sódico, NaClO . ¿Qué carácter, ácido o básico, da el hipoclorito sódico a las disoluciones?

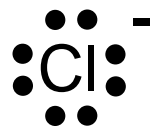
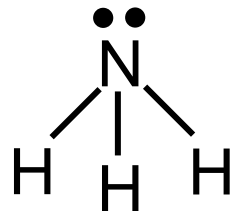
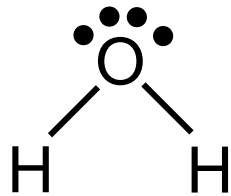
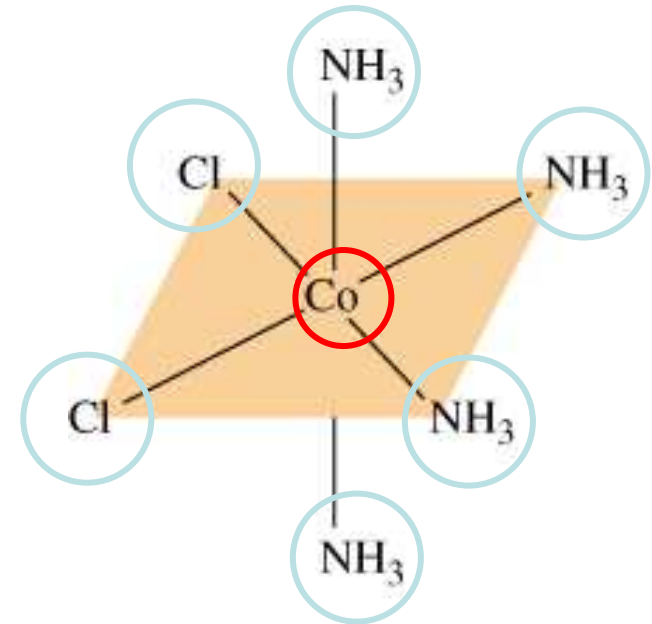
Complejos metal-ión.

También llamados complejos de coordinación

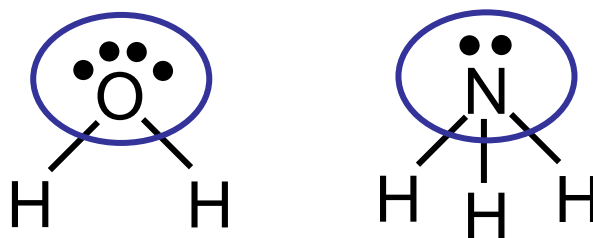
Los complejos metal-ion se obtienen por combinación de un **cación metal** y muchos tipos diferentes de moléculas neutras o iones.

Las moléculas y iones unidos al ión metálico central se denominan *ligandos*.

Todos los ligandos tienen uno o más átomos con pares de electrones no enlazantes que pueden compartir con el cation metálico central.



Todos los ligandos son bases de Lewis; el ion metálico central va a reaccionar como un ácido de Lewis.



Ligands with:

one donor atom

monodentate

H₂O, NH₃, Cl⁻

two donor atoms

bidentate

ethylenediamine

three or more donor atoms

polydentate

EDTA

Resumen

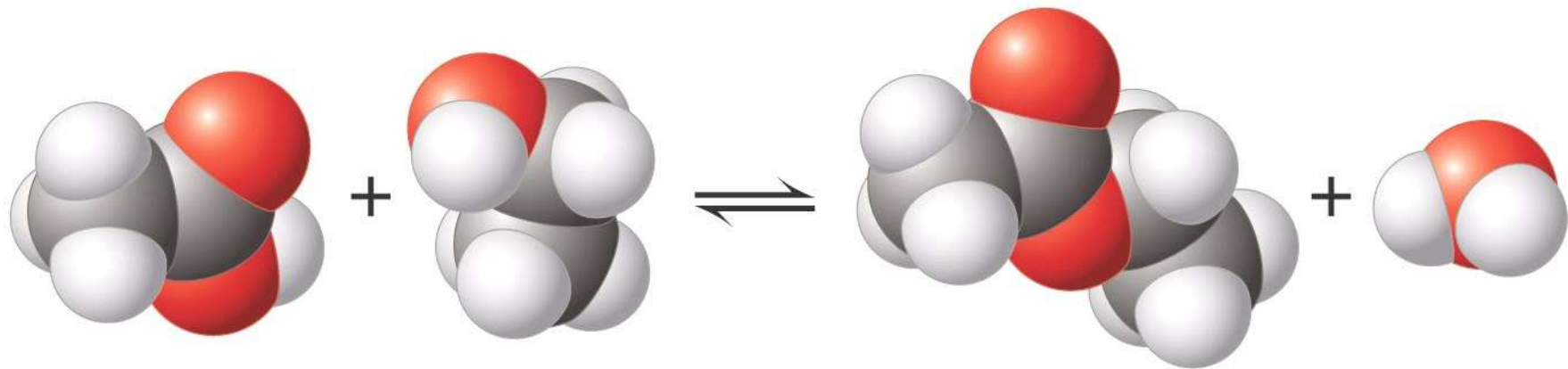
- Los iones metálicos en disolución se comportan como ácidos de Lewis y pueden aceptar pares de electrones procedentes de bases de Lewis, los ligandos, para formar complejos metal-ion. Muchos ligandos contienen más de un grupo funcional que actúa como una base de Lewis, estos ligandos quelatantes forman más de un enlace con los iones metálicos formándose quelatos. La gran mayoría de los complejos metálicos contienen cuatro o seis ligandos. La presencia de seis ligandos da lugar a un complejo octaédrico.
- Todos los iones metálicos pueden formar complejos con ligandos adecuados. Los complejos de iones de metales de transición son particularmente interesantes, ya que son muy coloreados; la variación de color en función del ligando se puede utilizar para determinar como son los enlaces en el complejo.
- Estamos acostumbrados a pensar que sólo los protones o iones hidronios actúan como ácidos, pero no se tiende a incluir a los iones metálicos, los cuales son aceptores de pares de electrones.

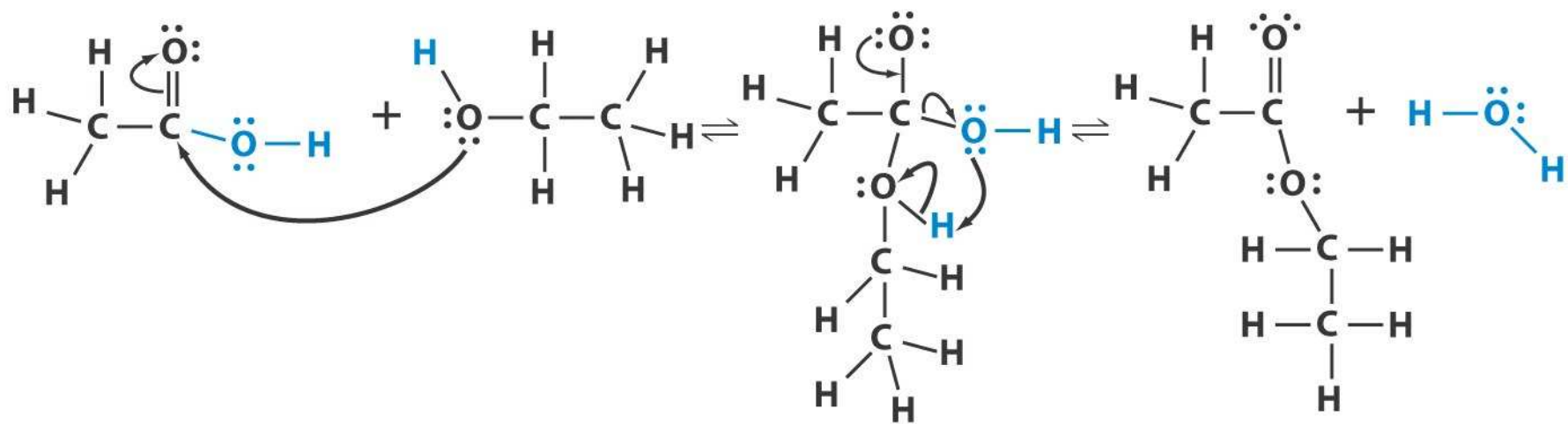
Electrófilos y nucleófilos.

- Existe otra terminología tan utilizada que es necesario conocerla.
- Los centros con densidad de carga negativa, bases de Lewis, se denominan nucleófilos. (philos=atraído por, o sea “atraídos por los núcleos”).
- Los centros positivos, ácidos de Lewis, se denominan electrófilos (“atraídos por los electrones”)

Reacción alcohol-ácido carboxílico

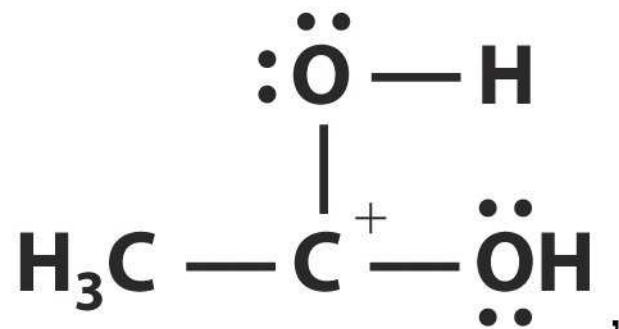
- Vamos a considerar un ácido carboxílico, como el ácido acético, con un alcohol como el etanol, para formar éster mas agua.





Nucleophile–electrophile reactions are often slow, unless there is a catalyst available, such as H_3O^+ in Investigate This 6.50, to make the reaction more favorable.

For the carboxylic acid–alcohol reaction, protonation of the acid,

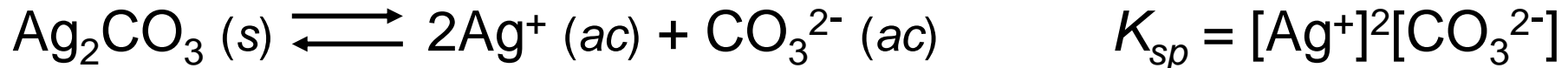
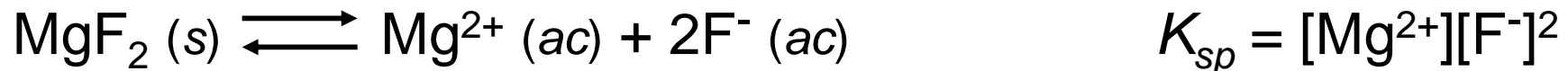


enhances the positive center on the carbon atom and facilitates the reaction. In order to focus on the basic nucleophile–electrophile reaction, we leave out these details in the main text.

Equilibrio de Solubilidad



$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ K_{sp} es la constante del **producto de solubilidad**



Disolución de un sólido iónico en una disolución acuosa:

$Q < K_{sp}$ Disolución insaturada No precipita

$Q = K_{sp}$ Disolución saturada

$Q > K_{sp}$ Disolución sobresaturada Se forma precipitado

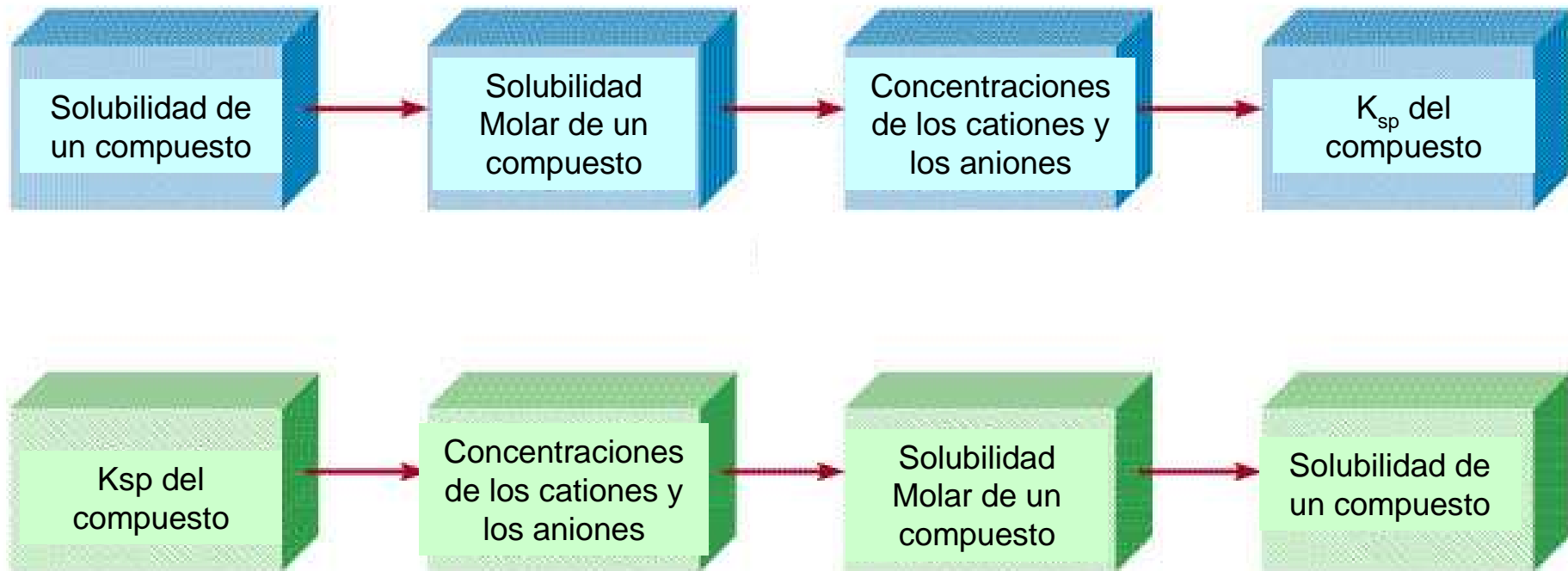
TABLA 16.2

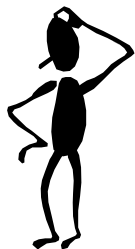
Productos de Solubilidad para algunos compuestos iónicos ligeramente solubles a 25°C

Compuesto	K_{sp}	Compuesto	K_{sp}
Hidróxido de aluminio [Al(OH) ₃]	1.8×10^{-33}	Cromato de Plomo(II) (PbCrO ₄)	2.0×10^{-14}
Carbonato de bario (BaCO ₃)	8.1×10^{-9}	Fluoruro de plomo (II) (PbF ₂)	4.1×10^{-8}
Fluoruro de bario (BaF ₂)	1.7×10^{-6}	Yoduro de plomo (II) (PbI ₂)	1.4×10^{-8}
Sulfato de bario (BaSO ₄)	1.1×10^{-10}	Sulfuro de plomo (II) (PbS)	3.4×10^{-28}
Sulfuro de bismuto (Bi ₂ S ₃)	1.6×10^{-72}	Carbonato de magnesio (MgCO ₃)	4.0×10^{-5}
Sulfuro de cadmio (CdS)	8.0×10^{-28}	Hidróxido de magnesio [Mg(OH) ₂]	1.2×10^{-11}
Carbonato de calcio (CaCO ₃)	8.7×10^{-9}	Sulfuro de manganeso (II) (MnS)	3.0×10^{-14}
Fluoruro de calcio (CaF ₂)	4.0×10^{-11}	Cloruro de mercurio (I) (Hg ₂ Cl ₂)	3.5×10^{-18}
Hidróxido de calcio [Ca(OH) ₂]	8.0×10^{-6}	Sulfuro de mercurio (II) (HgS)	4.0×10^{-54}
Fosfato de calcio [Ca ₃ (PO ₄) ₂]	1.2×10^{-26}	Sulfuro de níquel (NiS)	1.4×10^{-24}

Solubilidad Molar (mol/L) es el número de moles de soluto disueltos en 1 L de disolución saturada.

Solubilidad (g/L) es el número de gramos de soluto disueltos en 1 L de disolución saturada.





¿Cuál es la solubilidad del cloruro de plata en g/L ?



$$\text{Inicial (M)} \quad \quad \quad 0.00 \quad \quad 0.00 \quad \quad K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$\text{Cambio (M)} \quad \quad \quad +s \quad \quad +s \quad \quad K_{sp} = s^2$$

$$\text{Equilibrio (M)} \quad \quad \quad s \quad \quad s \quad \quad s = \sqrt{K_{sp}}$$

$$s = 1.3 \times 10^{-5}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1.3 \times 10^{-5} \text{ M} \quad [\text{Cl}^-] = 1.3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{Solubilidad AgCl} = \frac{1.3 \times 10^{-5} \cancel{\text{ mol AgCl}}}{1 \text{ L disolución}} \times \frac{143.35 \text{ g AgCl}}{1 \cancel{\text{ mol AgCl}}} = 1.9 \times 10^{-3} \text{ g/L}$$

TABLE 16.3

Relationship between K_{sp} and Molar Solubility (s)

Compound	K_{sp} Expression	Cation	Anion	Relation between K_{sp} and s
AgCl	$[Ag^+][Cl^-]$	s	s	$K_{sp} = s^2; s = (K_{sp})^{\frac{1}{2}}$
BaSO ₄	$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$	s	s	$K_{sp} = s^2; s = (K_{sp})^{\frac{1}{2}}$
Ag ₂ CO ₃	$[Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$	$2s$	s	$K_{sp} = 4s^3; s = \left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$
PbF ₂	$[Pb^{2+}][F^-]^2$	s	$2s$	$K_{sp} = 4s^3; s = \left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$
Al(OH) ₃	$[Al^{3+}][OH^-]^3$	s	$3s$	$K_{sp} = 27s^4; s = \left(\frac{K_{sp}}{27}\right)^{\frac{1}{4}}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$[Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$	$3s$	$2s$	$K_{sp} = 108s^5; s = \left(\frac{K_{sp}}{108}\right)^{\frac{1}{5}}$



Si se añaden 2,00 mL de una disolución 0,200 M de NaOH a 1,00 L de una disolución 0,100 M de CaCl₂, ¿Se formará algún precipitado?

Los iones presentes en la disolución son: Na⁺, OH⁻, Ca²⁺, Cl⁻.

El único precipitado posibles es Ca(OH)₂ (reglas de solubilidad).

¿Resulta $Q > K_{sp}$ para Ca(OH)₂?

$$[\text{Ca}^{2+}]_0 = 0.100 \text{ M} \quad [\text{OH}^-]_0 = 4.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

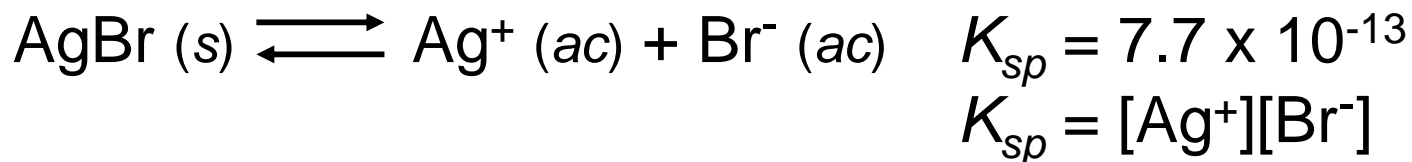
$$Q = [\text{Ca}^{2+}]_0 [\text{OH}^-]_0^2 = 0.10 \times (4.0 \times 10^{-4})^2 = 1.6 \times 10^{-8}$$

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 8.0 \times 10^{-6}$$

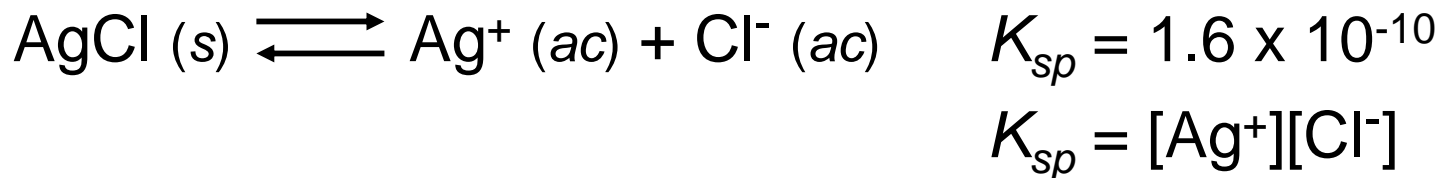
$Q < K_{sp}$ No tendrá lugar la formación de ningún precipitado



¿Cuál es la concentración de Ag requerida para precipitar SOLO AgBr en una disolución que contiene tanto iones Br⁻ como iones Cl⁻ en una concentración 0,02 M?

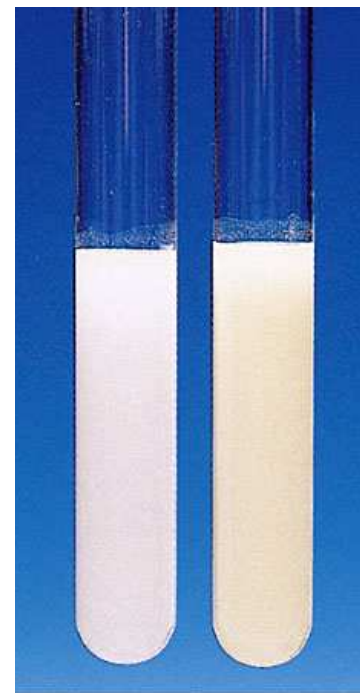


$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{Br}^-]} = \frac{7.7 \times 10^{-13}}{0.020} = 3.9 \times 10^{-11} \text{ M}$$



$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{Br}^-]} = \frac{1.6 \times 10^{-10}}{0.020} = 8.0 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$3.9 \times 10^{-11} \text{ M} < [\text{Ag}^+] < 8.0 \times 10^{-9} \text{ M}$$



Efecto del Ión Común y Solubilidad



La presencia de un ión común **provoca el descenso** de la solubilidad de la sal.



¿Cuál es la solubilidad molar de AgBr en (a) agua pura y (b) en una disolución 0,0010 M de NaBr?



$$K_{sp} = 7.7 \times 10^{-13}$$

$$s^2 = K_{sp}$$

$$s = 8.8 \times 10^{-7}$$



$$[\text{Br}^-] = 0.0010 \text{ M}$$



$$[\text{Ag}^+] = s$$

$$[\text{Br}^-] = 0.0010 + s \approx 0.0010$$

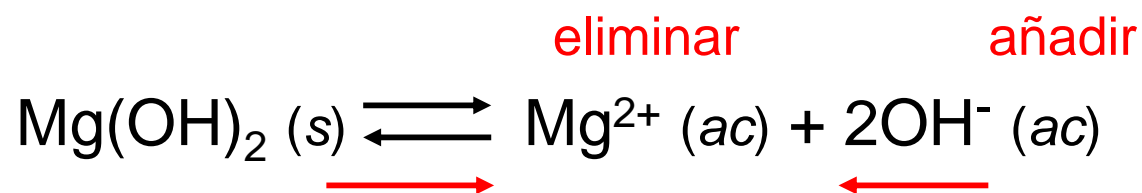
$$K_{sp} = 0.0010 \times s$$

$$s = 7.7 \times 10^{-10}$$

pH y Solubilidad

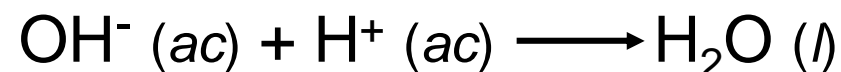


- La presencia de un ión común **disminuye** la solubilidad.
- Las bases insolubles se disuelven en disoluciones ácidas.
- Los ácidos insolubles se disuelven en disoluciones básicas.



A pH menor de 10,45

menor $[\text{OH}^-]$



Aumenta la solubilidad de Mg(OH)_2

A pH mayor de 10,45

crece $[\text{OH}^-]$

Disminuye la solubilidad de Mg(OH)_2

$$K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.2 \times 10^{-11}$$

$$K_{sp} = (s)(2s)^2 = 4s^3$$

$$4s^3 = 1.2 \times 10^{-11}$$

$$s = 1.4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 2s = 2.8 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 3.55 \quad \text{pH} = 10.45$$