

Hidrólisis de iones

Verónica Daier

Catión no ácido y anión no básico: pH = 7



**Ácido conjugado de base débil y anión no básico:
pH < 7**



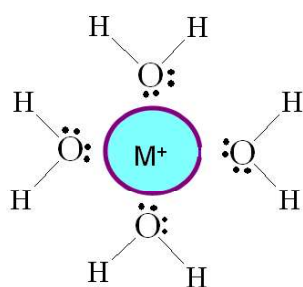
Pregunta N° 9

Describe brevemente qué ocurrirá al tratar de disolver cada uno de los siguientes compuestos en agua: KCl (s) ; NbCl₅ (l); AlBr₃ (l); CBr₄(l); BaI₂ (s); IF₇(g)

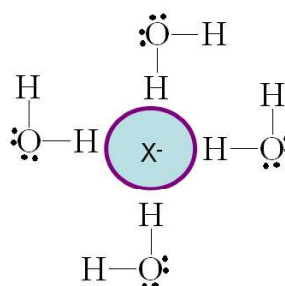
Iones monoatómicos y sus propiedades ácido-base



Hidratación de iones



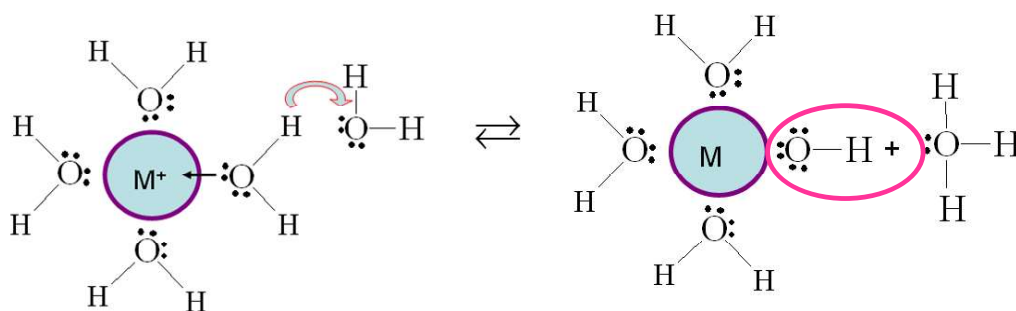
Catión hidratado



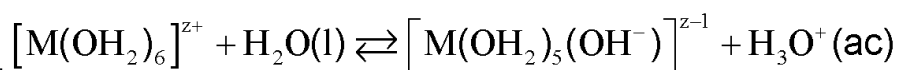
Anión hidratado

3

Propiedades ácido base de los cationes-Acidez

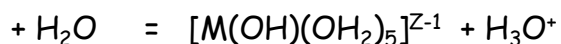
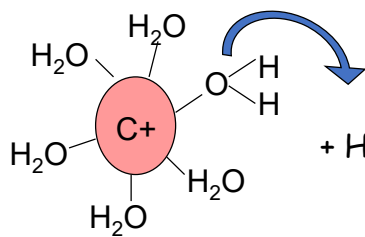


Hidrólisis de un catión hidratado

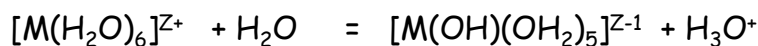


El catión hidratado se comporta como un ácido de Bronsted

4

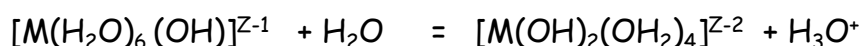


K_a K_h (K hidrólisis)

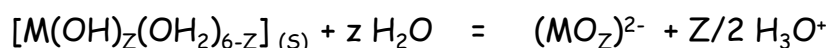
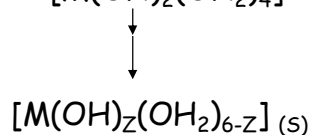


K_a

La reacción puede seguir, dependiendo del grado de acidez:

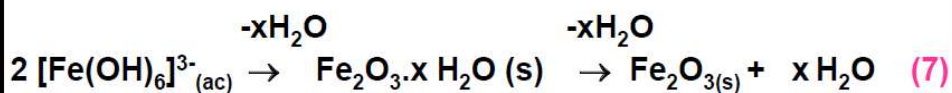
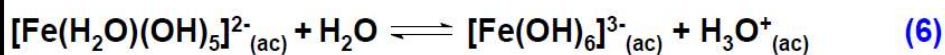
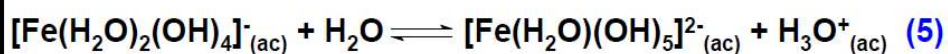
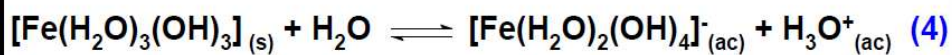
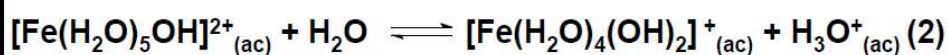


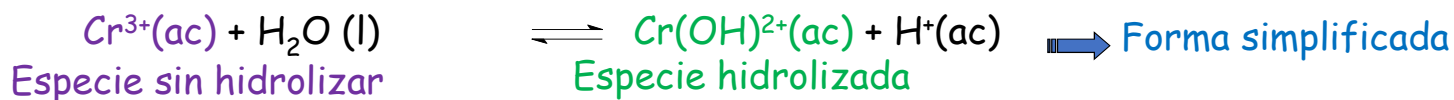
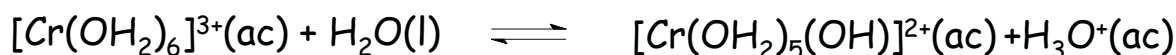
K_{a2}



oxoácido

HIDRÓLISIS DEL Fe^{3+}





$$K_a = K_h = \frac{[\text{Cr}(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Cr}^{3+}]}$$

$K_h = K_a = \text{constante de acidez o constante de hidrólisis}$

Hidrólisis
↗ hidro = agua
↘ lisis = ruptura

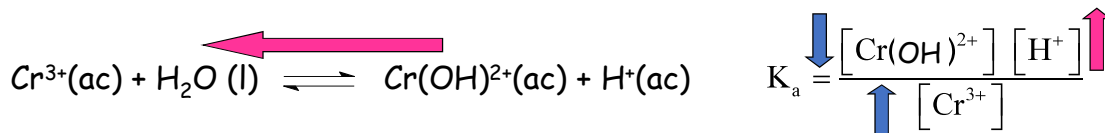
$A > K_a$ ($< \text{p}K_a$) $\rightarrow$ mayor es el fenómeno de hidrólisis y más ácido resultará la solución

$A < K_a$ ($> \text{p}K_a$) $\rightarrow$ menor es el fenómeno de hidrólisis y menos ácida resultará la solución

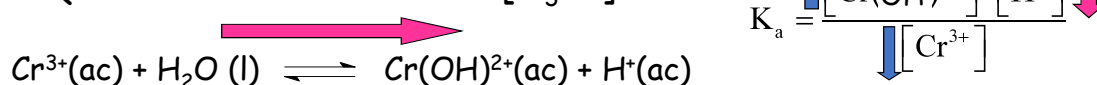
7

$$K_a = K_h = \frac{[\text{Cr}(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Cr}^{3+}]}$$

¿Qué ocurre al aumentar la $[\text{H}_3\text{O}^+]$?



¿Qué ocurre al disminuir la $[\text{H}_3\text{O}^+]$?

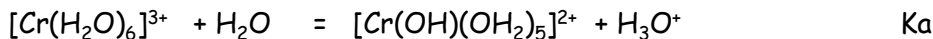


La concentración de la especie hidrolizada aumenta al aumentar el pH (K_a permanece constante ya que no hemos variado la temperatura)

8



Los C^+ precipitan como hidróxidos a $pH=pK_a$



$$K_a = \frac{[[Cr(OH)(OH_2)_5]^{2+}] [H_3O^+]}{[Cr(H_2O)_6]^{3+}}$$

$pK_a = pH - \log \frac{[[Cr(OH)(OH_2)_5]^{2+}]}{[Cr(H_2O)_6]^{3+}}$

$pH = pK_a$
 $[[Cr(OH)(OH_2)_5]^{2+}] = [Cr(H_2O)_6]^{3+}$

$pH < pK_a$
 $[[Cr(OH)(OH_2)_5]^{2+}] < [Cr(H_2O)_6]^{3+}$

Sin hidrolizar

pK_a depende de $\left\{ \begin{array}{l} \text{Carga catión (Z)} \\ \text{Electronegatividad} \\ \text{Radio catión} \end{array} \right.$

Clasificación de la acidez de un catión puede hacerse por

- * relación Z/r y electronegatividad o
- * K_a

Al aumentar la relación Z^2/radio disminuye el $pK_a \rightarrow$ el catión hidratado es más ácido

Este efecto es más pronunciado para cationes con electronegatividad de Pauling $> 1,5$

Electronegatividad* < 1,5 eV

Ion	radio (pm)	Z^2/r_+	pK_a
+1			
K	152	0,007	14,5
Na	116	0,009	14,2
Li	90	0,011	13,6
+2			
Ba	149	0,027	13,5
Sr	132	0,030	13,3
Ca	114	0,035	12,8

Electronegatividad* > 1,5 eV

Ion	radio (pm)	Z^2/r_+	Z^2/r_+ valor corregido por χ_p	pK_a
+1				
Tl	164	0,006	0,016	13,2
Ag	129	0,008	0,049	12,0
+2				
Pb	133	0,030	0,066	7,7
Sn				3,4
Hg	116	0,034	0,082	3,4
Cd	109	0,037	0,055	10,1
Cr	94	0,043	0,043	10,0
Mn	97	0,041	0,046	10,6
Fe	92	0,043	0,075	9,5
Co	88	0,045	0,082	9,6
Ni	83	0,048	0,088	9,9
Zn	88	0,045	0,060	9,0
Be	59	0,068	0,074	6,2

11

Electronegatividad* < 1,5 eV

Ion	radio (pm)	Z^2/r_+	pK_a
3+			
Pu	114	0,079	7,0
La	117	0,077	8,5
Lu	100	0,090	7,6
Y	104	0,086	7,7
Sc	88	0,102	4,3
4+			
Th	108	0,148	3,2
Pa	104	0,154	-0,8
U	103	0,155	0,6
Np	101	0,158	1,5
Pu	100	0,160	0,5
Ce	101	0,158	-1,1
Hf	85	0,188	0,2
Zr	86	0,186	-0,3

Electronegatividad* > 1,5 eV

Ion	radio (pm)	Z^2/r_+	Z^2/r_+ valor corregido por χ_p	pK_a
3+				
Bi	117	0,077	0,127	1,1
Tl	102	0,088	0,140	0,6
Au	99	0,091	0,140	-1,5
In	94	0,096	0,123	4,0
Ti	81	0,111	0,115	2,2
Ga	76	0,118	0,148	2,6
Fe	78	0,115	0,147	2,2
Cr	75	0,120	0,135	4,0
Al	67	0,134	0,145	5,0

12

26A. CONSTANTES DE HIDRÓLISIS PARA CATIONES METÁLICOS

Electronegatividad < 1,5 eV				Electronegatividad > 1,5 eV				
ion	r (pm)	z^2/r^+	pKa	ion	r (pm)	z^2/r^+	z^2/r^+ corregido por χ_p	pKa
+1				+1				
K	152	0,007	14,5	Tl	164	0,006	0,016	13,2
Na	116	0,009	14,2	Ag	129	0,008	0,049	12,0
Li	90	0,011	13,6	+2				
+2				+2				
Ba	149	0,027	13,5	Pb	133	0,030	0,066	7,7
Sr	132	0,030	13,3	Sn				3,4
Ca	114	0,035	12,8	Hg	116	0,034	0,082	3,4
				Cd	109	0,037	0,055	10,1
				Cr	94	0,043	0,043	10,0
				Mn	97	0,041	0,046	10,6
				Fe	92	0,043	0,075	9,5
				Co	88	0,045	0,082	9,6
				Ni	83	0,048	0,088	9,9
Mg	86	0,047	11,4	Zn	88	0,045	0,060	9,0
				Be	59	0,068	0,074	6,2

3+				3+				
Pu	114	0,079	7,0					
La	117	0,077	8,5	Bi	117	0,077	0,127	1,1
Lu	100	0,090	7,6	Tl	102	0,088	0,140	0,6
Y	104	0,086	7,7	Au	99	0,091	0,140	-1,5
Sc	88	0,102	4,3	In	94	0,096	0,123	4,0
				Ti	81	0,111	0,115	2,2
				Ga	76	0,118	0,148	2,6
				Fe	78	0,115	0,147	2,2
				Cr	75	0,120	0,135	4,0
				Al	67	0,134	0,145	5,0
4+				4+				
Th	108	0,148	3,2					
Pa	104	0,154	-0,8					
U	103	0,155	0,6					
Np	101	0,158	1,5					
Pu	100	0,160	0,5					
Ce	101	0,158	-1,1					
Hf	85	0,188	0,2	Sn	83	0,193	0,222	-0,6
Zr	86	0,186	-0,3	Ti	74	0,216	0,220	-4,0

G. wulfsberg, Principles of Descriptive Inorganic Chemistry, University Science Books; Edición: 1991

62

Página 62 tablas constantes



$$pK_a = 15,14 - 88,16 (Z^2/r^+)$$

Al aumentar la relación (Z^2/r^+) → disminuye el pK_a → el catión es más ácido

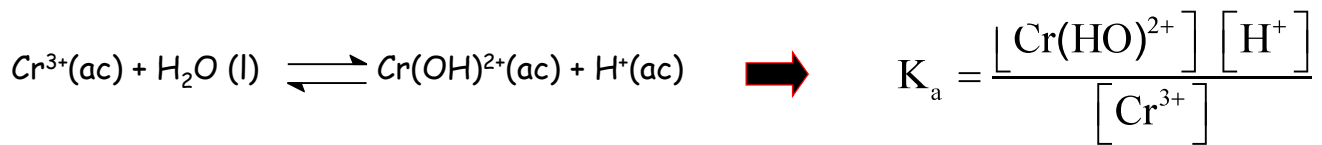
Efecto de la electronegatividad →

$$pK_a = 15,14 - 88,16 [Z^2/r^+ + 0,096 (\chi_p - 1,50)]$$

Esta ecuación sólo debe emplearse si y solo si la electronegatividad de Pauling del metal excede el valor de 1,50.

$$pH = pK_a - \left(\frac{1}{Z} \right) \log [M^{Z+}] + \left(\frac{5,6}{Z} \right)$$

Z: carga
 $[M^{Z+}]$ = concentración molar



$$\text{pK}_a = -\log \frac{[\text{Cr}(\text{OH})^{2+}]}{[\text{Cr}^{3+}]} + \text{pH}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{Cr}(\text{OH})^{2+}]}{[\text{Cr}^{3+}]} \right)$$

$$\text{pH} > \text{pK}_a \quad \left(\frac{[\text{Cr}(\text{OH})^{2+}]}{[\text{Cr}^{3+}]} > 1 \right) \Rightarrow \text{predomina la especie hidrolizada}$$

$\text{pH} = \text{pK}_a$ las especies hidrolizada y sin hidrolizar tienen la misma concentración

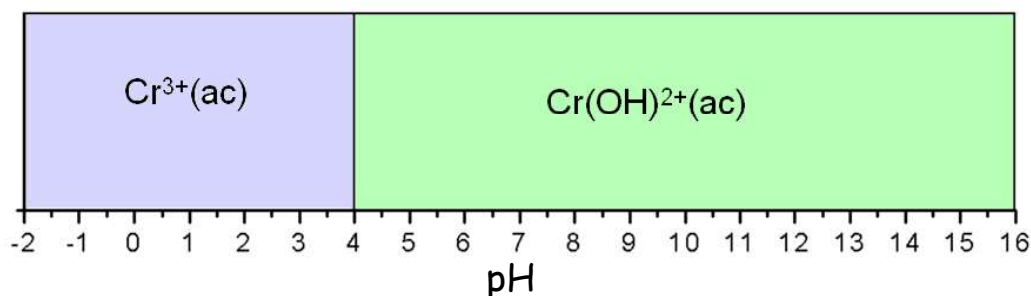
15

Si $\text{pH} < \text{pK}_a \Rightarrow$ predomina la forma sin hidrolizar del catión M^{z+}

Si $\text{pH} > \text{pK}_a \Rightarrow$ predomina la forma hidrolizada del catión $\text{M}(\text{OH})^{(z-1)+}$

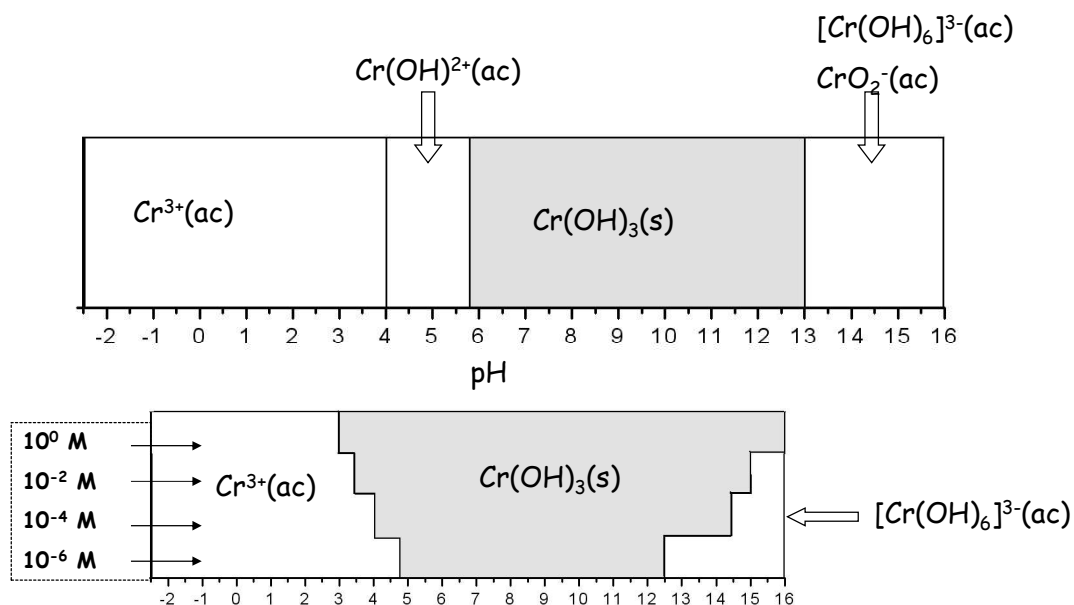
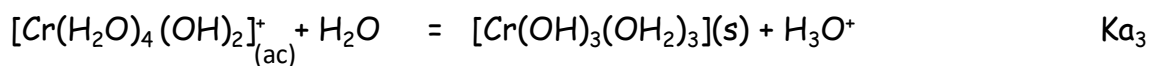
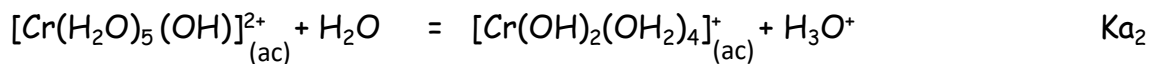
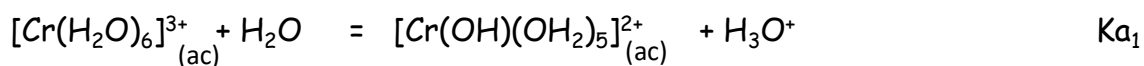
diagramas de predominancia ácido-base

Diagrama de predominancia: es una gráfica que nos indica la forma predominante de un elemento (en un estado de oxidación específico) en función del valor del pH.



16

↓ A pH basico



El diagrama de predominancia demuestra que depende de:

- 1) los equilibrios que se consideren
- y 2) de la concentración inicial del catión

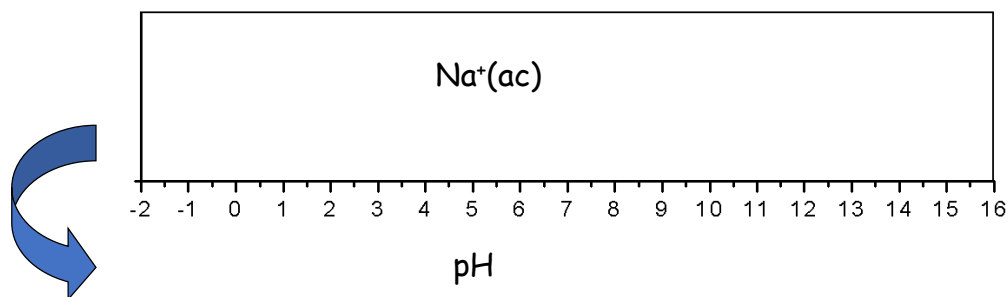
Cationes con valores de pK_a igual o mayor a 14,0

➡ Cationes no ácidos; $pK_a > 14,0$

Presentan efectos de hidrólisis despreciables, de modo tal que su acidez no se manifiesta, se denominan **cationes no ácidos ó espectadores**.

Ej: Na^+ , Cs^+ ó Rb^+

Carga pequeña, radios grandes y electronegatividades pequeñas

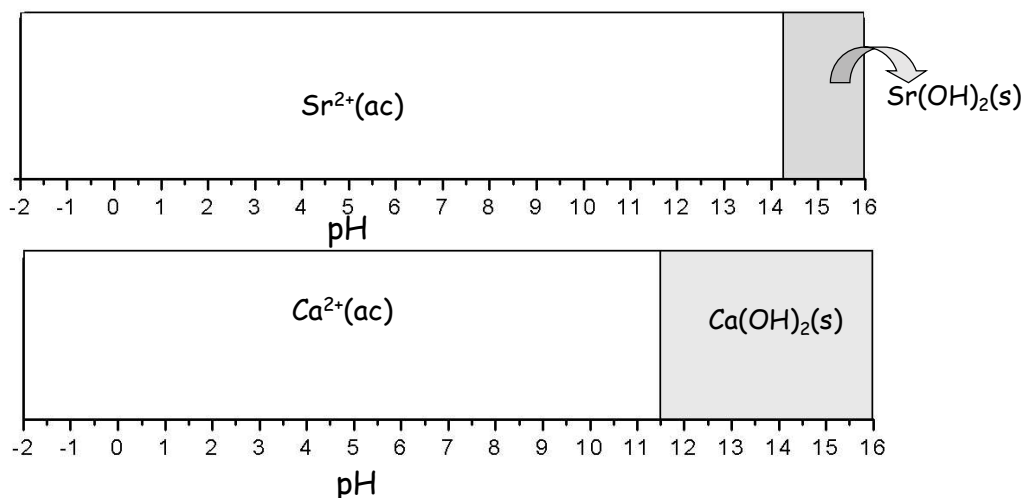


El catión hidratado es predominante en toda la escala de pH ➔ el hidróxido no precipitará a partir de una solución 1,0 M en cualquier valor de pH

19

Cationes con valores de pK_a entre 11,5 y 14,0

➡ Cationes muy débilmente ácidos; pK_a 11,5-14

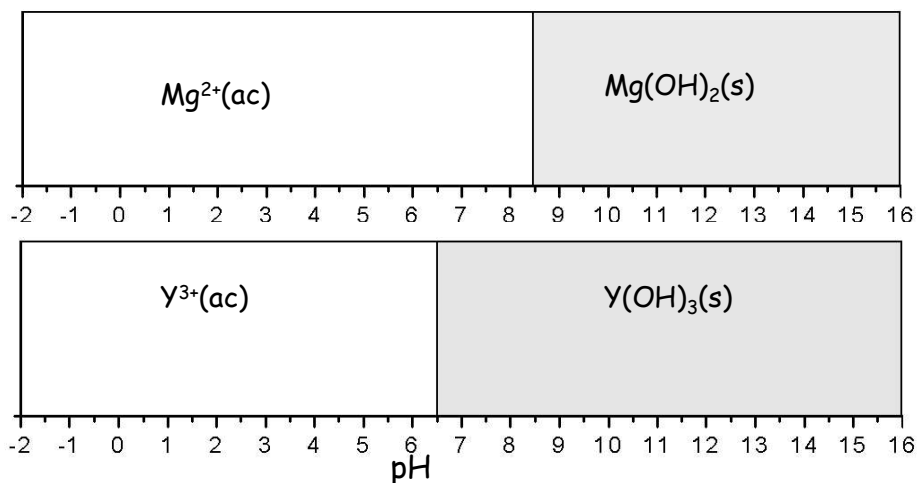


Los hidróxidos de los cationes muy débilmente ácidos, tales como: Li^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , precipitan a valores de pH por encima de sus valores de pK_a , es decir, en soluciones muy fuertemente básicas

20

Cationes con valores de pK_a comprendidos entre 6,0 y 11,5

➡ Cationes débilmente ácidos; pK_a 6,0-11,5

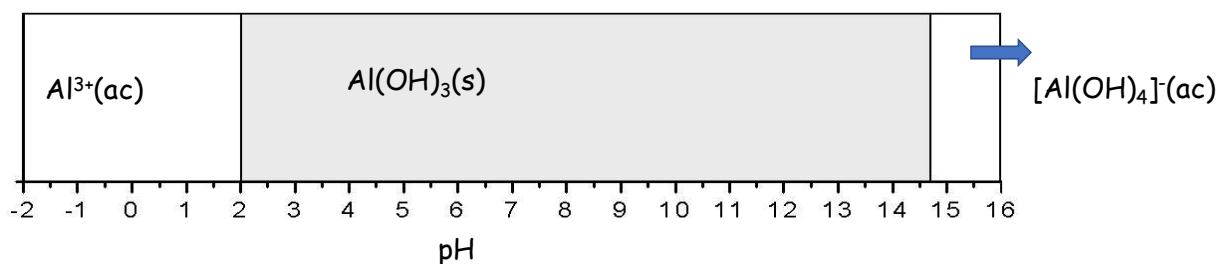


En este grupo, se encuentran muchos iones de carga +2 tales como Mg^{2+} y los iones con carga +2 del bloque d, con funciones biológicas muy relevantes. Estos iones presentan la acidez suficiente para precipitar hidróxidos metálicos insolubles a valores de pH por encima del valor de pK_a , en soluciones neutras o ligeramente básicas.

21

Cationes con valores de pK_a comprendidos entre 1,0 y 6,0

➡ Cationes moderadamente ácidos; pK_a 1-6,0



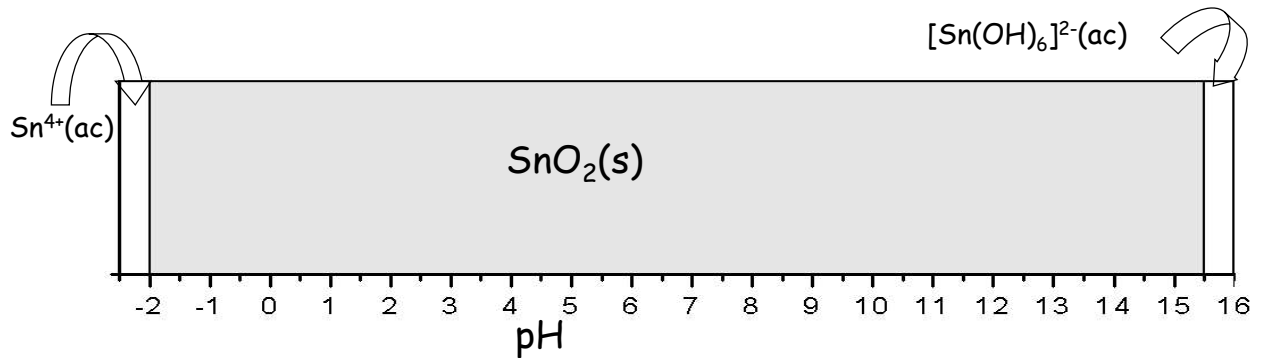
Ej: Al^{3+} y los iones de carga +3 del bloque d

Son decididamente ácidos y capaces de disminuir el pH de sus soluciones. El valor de pK_a en estos iones es comparable al de los ácidos orgánicos típicos tales como ácido acético. La forma hidratada prevalece solamente a valores muy bajos de pH; si las soluciones de estos iones no se mantienen en medios altamente ácidos, precipitarán los hidróxidos metálicos.

¿Cómo se prepara una solución acuosa de $FeCl_3$?

Cationes con valores de pK_a comprendidos entre -4,0 y 1,0

➔ Cationes fuertemente ácidos; $-4 < pK_a < 1$

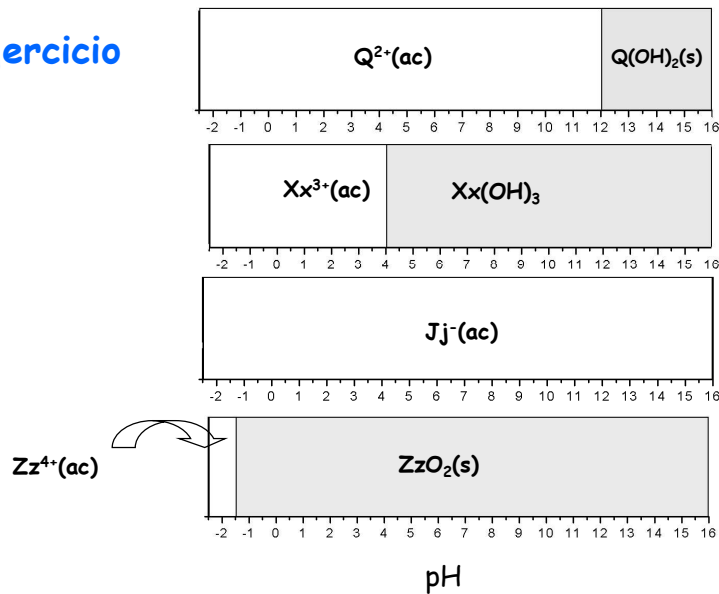


Estos iones, por ejemplo Ti^{4+} y el Sn^{4+} , reaccionan violentamente con agua, dando lugar a soluciones fuertemente ácidas y precipitado del óxido metálico insoluble o del hidróxido. Las formas insolubles predominan, excepto en ácidos muy concentrados

23

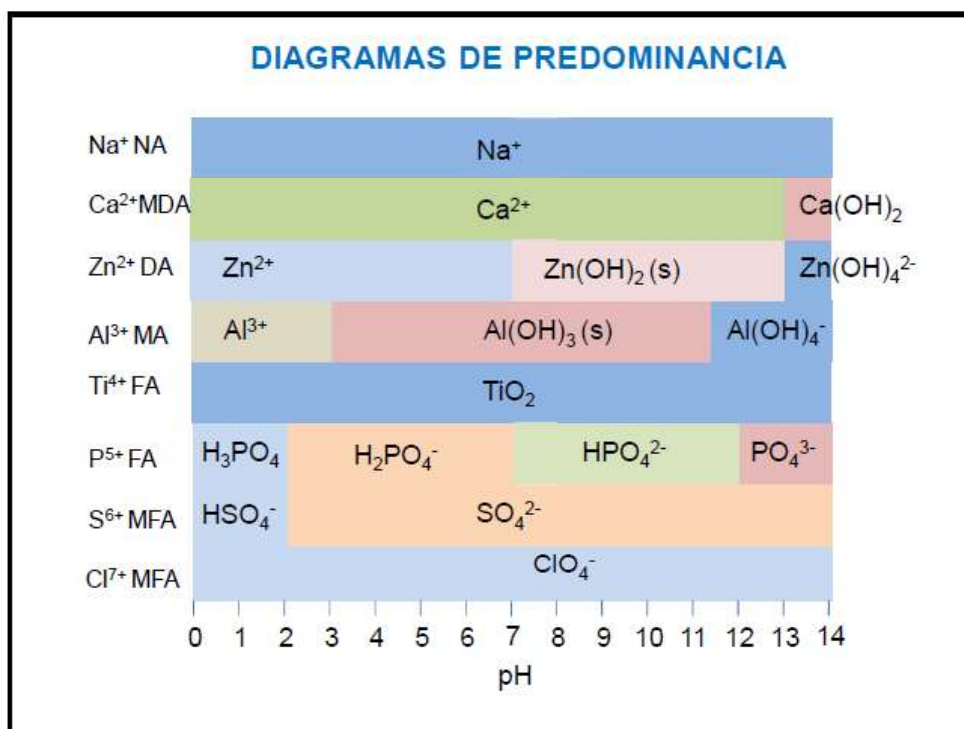
Xp	Z ² /r	pKa	Clasificación			
<1,5	< 0,01	> 14	C+ no ácido	No precipitan en solución	Cs+ Rb+	Na+, Cs+
>1,5	< 0,01	> 11,5	C+ muy débilmente ácido	No precipitan en agua, el CO ₂ tiene mayor acidez	Na+ Li+	Sr ²⁺ 13,3 Sr(OH) ₂
<1,5	0,01-0,04				Sr ²⁺ Ca ²⁺	
>1,5	0,01-0,04	6-11,5	C+ débilmente ácido	Precipitan hidróxidos M(OH) _z a pH=7 o ligeramente básica	+2 bloque s y bloque d	Mg ²⁺ Mg(OH) ₂ 11,4
<1,5	0,04-0,1					
>1,5	0,04-0,1	1-6	C+ moderadamente ácido	Precipitan M(OH) _z a pH <7	+3 Al, Ga, In	Al ³⁺ Al(OH) ₃ Al(OH) ₄ 5
<1,5	0,1-0,16					
>1,5	0,1-0,16	(-4)-1	C+ fuertemente ácido	Precipitan MO o M(OH) ₄ Se redisuelven en H+	Ti ⁴⁺	Sn(OH) ₄ Sn(OH) ₆ ²⁻ 14
<1,5	0,16-0,22					
>1,5	> 0,22	< (-4)	C+ muy fuertemente ácido	Reacción irreversible en agua Óxidos insolubles OXOÁCIDOS	No metales	

Ejercicio



- ¿Cuál de estos cationes presentará la mayor acidez?
- En forma aproximada, ¿cuál será el valor del pKa para cada catión?
- Indicar la clasificación de acidez de cada catión.
- ¿Cuál de estos cationes se disolverá en agua potable, dando lugar a una solución notoriamente ácida?

25



Rango de pK_a	Categoría de acidez	Z^2/r_+	χ_p	Ejemplos
14-15	No ácido	0,00-0,01	<1,5	la mayoría de los iones del bloque s y 1+
11,5-14,0	Muy débilmente ácido	0,00-0,01	>1,5	Tl ⁺
11,5-14,0	Muy débilmente ácido	0,01-0,04	<1,5	Mayoría de los iones 2+ del bloque s y bloque f
6,0-11,5	Débilmente ácido	0,01-0,04	>1,5	La mayoría de los iones 2+ del bloque d
6,0-11,5	Débilmente Ácido	0,04-0,10	<1,5	Todos los iones 3+ del bloque f
1,0-6,0	Moderadamente ácido	0,04-0,10	>1,5	la mayoría de los iones 3+ del bloque d
1,0-6,0	Moderadamente ácido	0,10-0,16	<1,5	La mayoría de los iones 4+ del bloque f
(-4)-1	fuertemente ácido	1,10-0,16	>1,5	La mayoría de los iones 4+ del bloque d
(-4)-1	fuertemente ácido	0,16-0,22	<1,5	
< (-4)	muy fuertemente ácido	superior o igual a 0,16	>1,5	
<(-4)	muy fuertemente ácido	superior o igual a 0,22	<1,5	

Para simplificar → si la electronegatividad del ión metálico es mayor ó igual a 1,50 clasificamos al catión en un grado de acidez mayor al categorizado.

27

Ejercicio

Clasificar a cada uno de los siguientes cationes y describir su reacción con el agua (I): Eu²⁺, B³⁺, W⁶⁺.

Ion	radio (pm)	Z^2/r^+	Sin considerar las electronegatividades
Eu ²⁺	131	0,031	→ muy débilmente ácido
B ³⁺	41	0,220	→ fuertemente ó muy fuertemente ácido
W ⁶⁺	74	0,487	→ muy fuertemente ácido

Considerando las electronegatividades de Pauling:

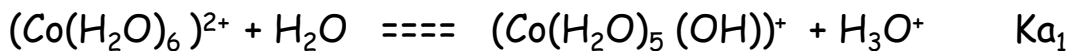
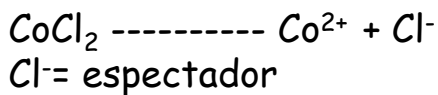
B³⁺ y W⁶⁺ presentan valores de electronegatividad que superan el valor de 1,5, por lo cual son clasificados como muy fuertemente ácidos.

El ión Eu²⁺ sigue clasificado como muy débilmente ácido y permanecerá hidratado en solución acuosa a valores normales de pH.

El B³⁺ y el W⁶⁺ no se encontraran presentes en el agua como cationes hidratados. Los haluros de estos cationes reaccionarán violentamente en agua, para generar el hidrácido correspondiente (HX) y los óxidos u hidróxidos, o bien oxoácidos y oxoaniones de estos elementos.

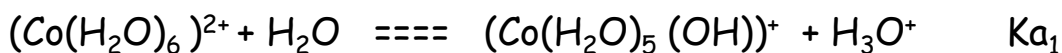
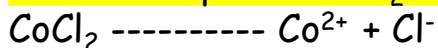
28

pH de CoCl_2 en agua



$\text{p}K_a = 9,6$ débilmente ácido. Para tener el catión sin hidrolizar, debo trabajar a pH menor que 9,6

Calcular el pH de CoCl_2 0,1 M



i 0,1 M

C

E 0,1 - x x x

Oxocaciones

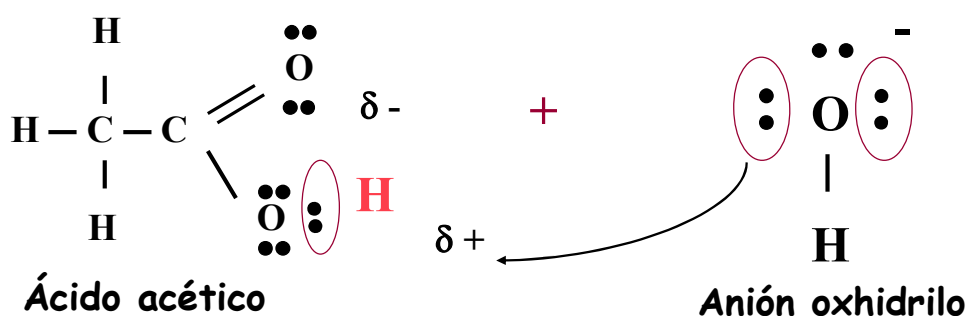
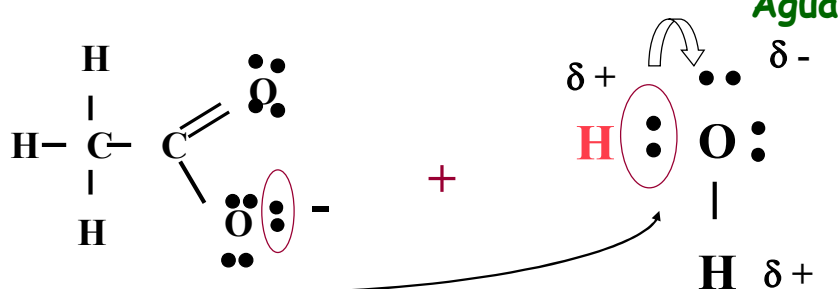
Cuando varios grupos hidróxido se encuentran unidos a un catión altamente cargado, pueden perder moléculas de agua y dar lugar a una especie que se conoce como **oxocatión**

Ej: estados de oxidación 5+ y 6+ de los elementos del bloque f: U, Np, Pu y Am.

Oxocatión	Nombre
VO^{2+}	vanadilo
VO_2^+	pervanadilo
UO_2^+	uranilo
TiO^{2+}	titanilo
SbO^{2+}	antimonilo
BiO^+	bismutilo

Hidrólisis de oxoaniones

Anión acetato



31

pKb depende de {
Carga anión
Electronegatividad
Cantidad de grupos oxo



$$pKb_1 = 10 + 5,7 \times - 10,2 y$$

X= cantidad de grupos oxo

Y= numero de cargas negativas

Conclusión:

1.- Valores altos de pKb corresponden a bases débiles

2.- Grupos oxo adicionales disminuyen la basicidad → mayor pKb

3.- Cargas negativas adicionales, aumentan la basicidad → menor pKb



Se puede escribir una constante de equilibrio (de hidrólisis) $K_{\text{hid}} = K_{\text{b}}$

Al igual que lo explicado para cualquier K de equilibrio, es más cómodo trabajar con el $-\log K$.

Un valor alto de pK_{b} corresponde a una reacción con muy poca tendencia a proceder hacia los productos (el anión es una base débil)

Un valor pequeño (o negativo) de pK_{b} identifica a un anión como muy reactivo, muy básico.

33

Categorías de basicidad

$pK_{\text{b}} : > 14$: *aniones no básicos.* Ejemplos, aniones Cl^{-} , Br^{-} , I^{-} .

$pK_{\text{b}} : 11,5 \text{ y } 14$: *aniones muy débilmente básicos.*

$pK_{\text{b}} : 6,0 \text{ y } 11,5$: *aniones débilmente básicos.* Ejemplo, anión F^{-} .

$pK_{\text{b}} : 1,0 \text{ y } 6,0$: *aniones moderadamente básicos.* Ejemplo, anión Te^{2-} .

$pK_{\text{b}} : -4 \text{ y } 1$: *aniones fuertemente básicos.* Ejemplo: anión Se^{2-} y S^{2-} .

$pK_{\text{b}} : < -4,0$: *aniones muy fuertemente básicos.* Ejemplo: anión O^{2-} .

34

$$pK_b \approx 29 - (1200 Z^2/r^-)$$

**Los oxoaniones no básicos, no muestran tendencias detectables para sufrir hidrólisis y no alteran el pH de sus soluciones acuosas.*

**Los oxoaniones muy débilmente básicos manifiestan muy ocasionalmente sus propiedades básicas.*

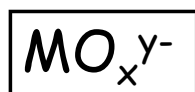
**Los aniones moderadamente básicos, son los comúnmente encontrados en los problemas de cálculos de equilibrio en Química General, bajo la denominación de cálculo de pH de sales de ácidos débiles*

**Los aniones fuertemente básicos, solamente se encuentran presentes en sólidos anhidros, dados que se hidrolizan totalmente o casi totalmente en solución acuosa.*

Clasificación	Tipo	pK_{b1} calculado	Ejemplos con valores de pK_{b1} conocidos
Aniones no básicos ó espectadores	MO_4^- MO_3^-	22,6 16,9	M= Cl, Br, Mn, Tc, Re M= N, Cl, Br, I(13,2)
Aniones muy débilmente básicos	MO_4^{2-} MO_2^-	12,4 11,2	M=S(12,1), Se(12); Xe, Cr(7,5), Mo(9,9), W(9,4), Fe(6,2), Ru, Os M= N(10,7) Cl(12,1)
Aniones moderadamente básicos	MO_6^{4-} MO_4^{3-} MO_3^{2-} MO^-	3,4 2,2 6,7 5,5	M = Xe, Os M= P(2,0), As(1,5) V(1,0) M= C, S(6,8), Se(7,4), Te(6,3) M= Cl(6,5), Br(5,3) I(3,4)
Aniones muy fuertemente básicos (existen como hidroxianiones en solución)	MO_6^{5-} MO_4^{4-} MO_3^{3-} MO_6^{6-} MO_4^{5-} MO_3^{4-}	-6,8 -8,0 -3,5 -17,0 -18,2 -14,7	M = I, Np M= Si, Ge M = As, Sb M= Te M= B, Al, Ga M= Sn

Los valores entre paréntesis, corresponden a los valores experimentales.

Predicción de la basicidad



y : carga neta

x : número de grupos oxo

electronegatividad del átomo central (M)

Efecto de la carga

Aumento de la carga negativa sobre un anión incrementa su tendencia a hidrolizar y dar lugar a soluciones básicas.

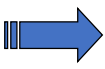
El valor de pK_{b1} de un oxoanión disminuye en 10,2 unidades por cada carga negativa adicional.

$PO_4^{3-} \rightarrow pK_{b1} = 2,0 \rightarrow$ moderadamente básico,

$SO_4^{2-} \rightarrow pK_{b1} = 12,1 \rightarrow$ muy débilmente básico.

37

Efecto del número de grupos oxo

Oxoaniones	pK_b	
ClO^-	6,5	 cada grupo oxo adicional en un oxo-anión aumenta el valor de pK_b en 5,7 unidades.
ClO_2^-	12,1	
ClO_3^-	no mensurable	
ClO_4^-	no mensurable	

A mayor es el número de grupos oxo, mayor número de formas resonantes $\rightarrow$ mayor estabilización del oxo-anión

La carga del oxo-anión se reparten sobre el total de grupos oxo

$ClO_4^- \rightarrow$ carga parcial "soportada" por cada oxo = $-1/4$

$ClO^- \rightarrow$ carga parcial "soportada" por cada oxo = $-1 \rightarrow$ **más básico**

38

Efectos de la electronegatividad

Al disminuir la electronegatividad del átomo central aumenta la basicidad del oxo-anión

Anión	pK _b
SO ₄ ²⁻	12,1
SeO ₄ ²⁻	12,0
CrO ₄ ²⁻	7,5
FeO ₄ ²⁻	6,2
ClO ⁻	6,5
BrO ⁻	5,3
IO ⁻	3,4

39

regla aproximada para el cálculo de la primera constante de hidrólisis de un oxo-anión



$$\text{pK}_{b1} = (10,0 + 5,7 x - 10,2 y) \pm (1,0)$$

x : número de grupos oxo

y : número de unidades de carga negativa en el oxo-anión de fórmula MO_x^{y-}.

40

BASICIDAD DE ANIONES

Aniones Monoatómicos

C ⁴⁻ muy fuerte	N ³⁻ muy fuerte	O ²⁻ muy fuerte pK ₁ = -22,0	F ⁻ débil pK ₁ = 10,85
Si ⁴⁻ muy fuerte	P ³⁻ muy fuerte	S ²⁻ fuerte pK ₁ = -4	Cl ⁻ no básico pK ₁ = 20,3
Ge ⁴⁻ muy fuerte	As ³⁻ muy fuerte	Se ²⁻ fuerte pK ₁ = -1	Br ⁻ no básico pK ₁ = 22,7
		Te ²⁻ moderado pK ₁ = 3,0	I ⁻ no básico pK ₁ = 23,3

$$pK_{b1} \approx 29 - (1200 Z^2/r_-)$$

Calcule el valor aproximado de pK_b para cada uno de los siguientes oxoaniones y decidir si su solución acuosa será neutra, débilmente básica o fuertemente básica.

$$MO_x^{y-} \Rightarrow pK_{b1} = 10,0 + 5,7 \times -10,2 y \pm 1,0$$

(sin considerar la electronegatividad)

a) SO₃²⁻ = 10,0 + 5,7*3- 10,2*2 = **6,7±1** **moderadamente básico** (exp:6,8)

b) ClO₄⁻ = 10,0 + 5,7*4- 10,2*1 = **22,6±1** **no básico** (exp.22)

c) BrO⁻ = 10,0 + 5,7*1- 10,2*1 = **5,5±1** **moderadamente básico** (exp.5,45)

25. HIDRÓLISIS DE IONES – CLASIFICACIÓN DE LOS CATIONES

z^2 / r	χ_P	Categoría de cationes	pKa	Ejemplos
0.00 – 0.01	< 1.5	No ácidos	14 – 15	La mayoría de los iones 1+ del bloque s
0.00 – 0.01	> 1.5	Muy débilmente ácidos	11.5 – 14	Ti ⁺
0.01 – 0.04	< 1.5	Muy débilmente ácidos	11.5 – 14	La mayoría de los iones 2+ del bloque s y f
0.01 – 0.04	> 1.5	Débilmente ácidos	6 – 11.5	La mayoría de los iones 2+ del bloque d
0.04 – 0.1	< 1.5	Débilmente ácidos	6 – 11.5	La mayoría de los iones 3+ del bloque f
0.04 – 0.1	> 1.5	Moderadamente ácidos	1 – 6	Todos los iones 3+ del bloque d
0.1 – 0.16	< 1.5	Moderadamente ácidos	1 – 6	La mayoría de los iones 4+ del bloque f
0.1 – 0.16	> 1.5	Fuertemente ácidos	(-4) – 1	La mayoría de los iones 4+ del bloque d
0.16 – 0.22	< 1.5	Fuertemente ácidos	(-4) – 1	
> 0.16	> 1.5	Muy fuertemente ácidos	< (-4)	
> 0.22	< 1.5	Muy fuertemente ácidos	< (-4)	

$$\text{pH} = \text{pKa} - (1/z) \log[M^{z+}] - 5.6/z$$

$$\text{pKa} = 15.14 - 88.16 (Z^2/r^+)$$

$$\text{pKa} = 15.14 - 88.16 [(Z^2/r^+) + 0.096(\chi_P - 1.5)]$$

Página 61 tablas constantes

26A. CONSTANTES DE HIDRÓLISIS PARA CATIONES METÁLICOS

Electronegatividad < 1,5 eV

ion	r (pm)	z^2/r^+	pKa
+1			
K	152	0,007	14,5
Na	116	0,009	14,2
Li	90	0,011	13,6
+2			
Ba	149	0,027	13,5
Sr	132	0,030	13,3
Ca	114	0,035	12,8
Mg	86	0,047	11,4

Electronegatividad > 1,5 eV

ion	r (pm)	z^2/r^+	z^2/r^+ corregido por χ_P	pKa
+1				
Tl	164	0,006	0,016	13,2
Ag	129	0,008	0,049	12,0
+2				
Pb	133	0,030	0,066	7,7
Sn				3,4
Hg	116	0,034	0,082	3,4
Cd	109	0,037	0,055	10,1
Cr	94	0,043	0,043	10,0
Mn	97	0,041	0,046	10,6
Fe	92	0,043	0,075	9,5
Co	88	0,045	0,082	9,6
Ni	83	0,048	0,088	9,9
Zn	88	0,045	0,060	9,0
Be	59	0,068	0,074	6,2

3+				3+			
Pu	114	0,079	7,0	Bi	117	0,077	0,127
La	117	0,077	8,5	Tl	102	0,088	0,140
Lu	100	0,090	7,6	Au	99	0,091	0,140
Y	104	0,086	7,7				-1,5
Sc	88	0,102	4,3	In	94	0,096	0,123
							4,0
				Ti	81	0,111	0,115
							2,2
				Ga	76	0,118	0,148
							2,6
				Fe	78	0,115	0,147
							2,2
				Cr	75	0,120	0,135
							4,0
				Al	67	0,134	0,145
							5,0
4+				4+			
Th	108	0,148	3,2				
Pa	104	0,154	-0,8				
U	103	0,155	0,6				
Np	101	0,158	1,5				
Pu	100	0,160	0,5				
Ce	101	0,158	-1,1				
Hf	85	0,188	0,2				
Zr	86	0,186	-0,3				
				Sn	83	0,193	0,222
							-0,6
				Ti	74	0,216	0,220
							-4,0

G. wulfsberg, Principles of Descriptive Inorganic Chemistry, University Science Books; Edición: 1991

Página 62 tablas constantes

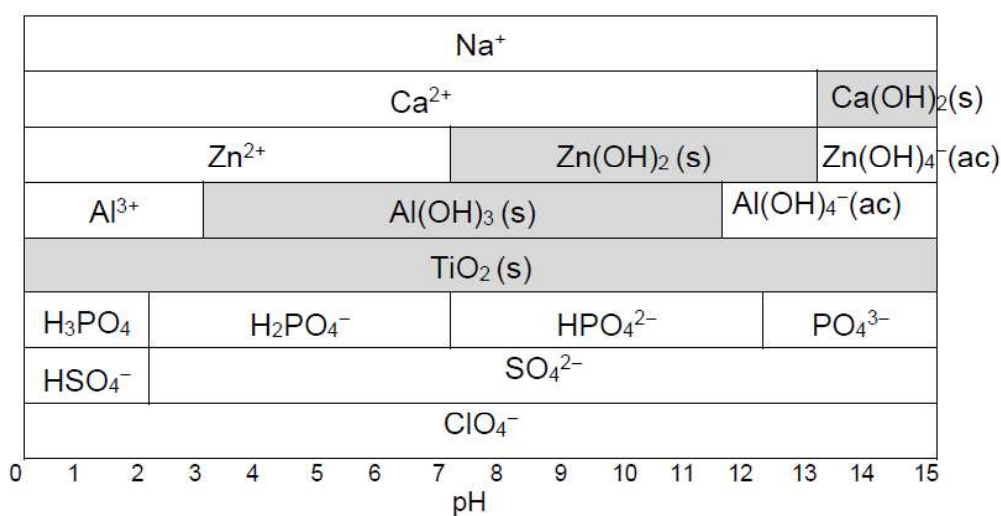
26B. CONSTANTES DE ACIDEZ PARA CATIONES METÁLICOS

Nombre	Fórmula	T	pKa1
Ion aluminio (acu)	$\text{Al}^{3+}(\text{ac})$	25°C	5,0
Ion amonio	NH_4^+	25°C	9,25
Ion antimonio(III)	$\text{SbO}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{HSbO}_2 + \text{H}^+$	25°C	0,87
Ion bario	$\text{Ba}^{2+}(\text{ac})$	25°C	13,4
Ion berilio	$\text{Be}^{2+}(\text{ac})$	25°C	6,5
Ion bismuto	$\text{Bi}^{3+}(\text{ac})$	25°C	1,58
Ion cadmio (acu)	$\text{Cd}^{2+}(\text{ac})$	25°C	9,2
Ion calcio (acu)	$\text{Ca}^{2+}(\text{ac})$	25°C	12,6
Ion cerio(III) (acu)	$\text{Ce}^{3+}(\text{ac})$	25°C	9,3
Ion cerio(IV) (acu)	$\text{Ce}^{4+}(\text{ac})$	25°C	-1,15
Ion cinc	$\text{Zn}^{2+}(\text{ac})$	25°C	8,96
Ion cobalto(II) (acu)	$\text{Co}^{2+}(\text{ac})$	25°C	8,9
Ion cobalto(III) (acu)	$\text{Co}^{3+}(\text{ac})$	25°C	1,75
Ion cobre(II) (acu)	$\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$	25°C	7,34
Ion cromo(III)	$\text{Cr}^{3+}(\text{ac})$	25°C	3,95
Ion deuteroamonio	ND_3H^+	25°C	9,76

Página 63 tablas constantes

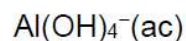
27A. DIAGRAMAS DE PREDOMINANCIA

Concentración total del ion = 0,001M



Página 65 tablas constantes

Concentración total del ion = 1M



Página 65 tablas constantes

28. FORMAS PRINCIPALES DE LOS ELEMENTOS EN AGU A MODERADAMENTE AIREADA A pH 5,5 A 7

Lantánidos

Actínidos

Página 66 tablas constantes