

Esta obra está licenciada bajo una Licencia Creative Commons



Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 España
Attribution-NonCommercial-NoDerivs 3.0 Unported
CC BY-NC-ND 3.0

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es/>

Conceptos Acido-Base



- * Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993. **Capítulo 9 y 10.**
- * Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994. **Capítulo 7.**
- * Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. **Capítulo 7 y 9.** Traducción española de la 2ª Ed. “*Química Inorgánica*”, Pearson Prentice Hall, 2006. **Capítulo 6 y 8.**

- * Casabó i Gispert, J, “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999. **Capítulo 8.**
- * Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F., (Shriver-Atkins) “*Inorganic Chemistry*”, 4ª Ed., Oxford University Press, 2006. Traducción española de la 4ª Ed. “*Química Inorgánica*”, McGraw-Hill Interamericana, 2008. **Capítulo 4.**

Desde el siglo XIII se conocen algunas sales, aunque el desarrollo de las teorías sobre ácidos y bases fue lenta a lo largo de los siglos XIII a XVII.

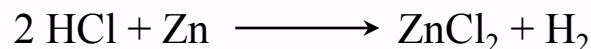
Siglo XVIII. Ácidos los que tienen sabor ácido en disolución, eran capaces de teñir de rojo el papel de tornasol, que reaccionan con álcalis para producir especies neutras (sales).

1787 – Lavoisier formula que los ácidos son compuestos binarios, uno de cuyos componentes es el oxígeno, el otro es un principio básico.

Carácter acidificante del oxígeno aceptado hasta 1811, en que Davy analiza el HCl, carente de oxígeno. Propone como principio acidificante el hidrógeno. Más tarde afirmaría que *la acidez no es consecuencia de la presencia de una determinada sustancia, sino consecuencia de la peculiar combinación de dichas sustancias para formar un ácido.*

1814 – Gay-Lussac define ácidos como sustancias capaces de neutralizar bases, por lo que *ácidos y bases no pueden definirse más que como unos en función de otros. Un compuesto puede ser un ácido o una base dependiendo de con quien se le compare.*

1838 – Liebig establece firmemente el concepto protónico de los ácidos, describe ácido como sustancia que contiene hidrógeno, que se puede cambiar con un metal (M^{n+}) para dar sales, que puede reaccionar con un metal (M^0) liberándose en forma de H_2 gaseoso.



- * Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4^a Ed., Harper Collins, 1993, **Capítulo 9, pp 318.**
- * Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3^a Ed., John Wiley & Sons, 1994, **Capítulo 7, pp 310.**

- * Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3^a Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, **Capítulo 7, pp 181.**
- * Casabó i Gispert, J, “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, **Capítulo 8, pp 158.**
- * Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F. Traducción española de la 4^a Ed. “*Química Inorgánica*”, McGraw-Hill Interamericana, 2008, **Capítulo 4, pp 111.**

Arrhenius y Ostwald

Basada en la disociación electrolítica

Enfocada desde la autoionización o autoprotólisis del agua:



A 25 °C, $2/10^9$ moléculas disociadas en protón e hidróxido.

Disolución acuosa **neutra** cuando la concentración de ambas especies es la misma (10^{-7}),

Acida cuando la concentración de protones supera a la de hidróxidos ($\text{pH} < 7$), y

Básica cuando la concentración de hidróxidos supera a la de protones ($\text{pH} > 7$).

Podemos **aumentar la concentración de protones** con respecto a la de hidróxidos, bien añadiendo una sustancia que aporte protones al sistema, como el HCl, o bien añadiendo una sustancia que elimine hidróxidos del sistema, como el ácido bórico.



En ambos casos hablamos de **ácidos de Arrhenius**

Arrhenius y Ostwald

Basada en la disociación electrolítica

Enfocada desde la autoionización o autoprotólisis del agua:



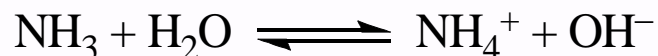
A 25 °C, $2/10^9$ moléculas disociadas en protón e hidróxido.

Disolución acuosa **neutra** cuando la concentración de ambas especies es la misma (10^{-7}),

Acida cuando la concentración de protones supera a la de hidróxidos ($\text{pH} < 7$), y

Básica cuando la concentración de hidróxidos supera a la de protones ($\text{pH} > 7$).

Del mismo modo, podemos **aumentar la concentración de hidróxidos** con respecto a la de protones, bien añadiendo una sustancia que aporte hidróxidos al sistema, como el NaOH, o bien añadiendo una sustancia que elimine protones del sistema, como el amoníaco.

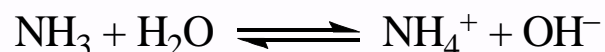


En ambos casos hablamos de **bases de Arrhenius**

Arrhenius y Ostwald

Basada en la disociación electrolítica

Enfocada desde la autoionización o autoprotólisis del agua:



Hidrólisis, o más genéricamente Solvolisis

Inversamente, las reacciones de neutralización en agua consisten en la combinación de protones e hidróxidos para formar agua



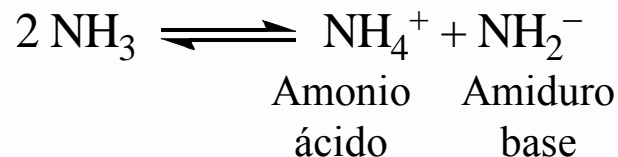
Arrhenius y Ostwald

Basada en la disociación electrolítica

Enfocada desde la autoionización o autoprotólisis del agua:

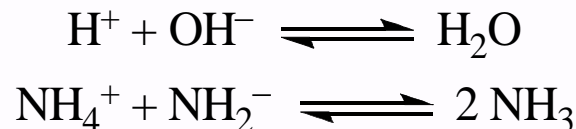


Podemos trasladar este concepto ácido-base de Arrhenius a otros disolventes que sufren procesos de autoionización



En $\text{H}_2\text{O} / \text{NH}_3$ es ácido el que genera $\text{H}^+ / \text{NH}_4^+$ y base el que genera $\text{OH}^- / \text{NH}_2^-$

Del modo similar la neutralización sería:

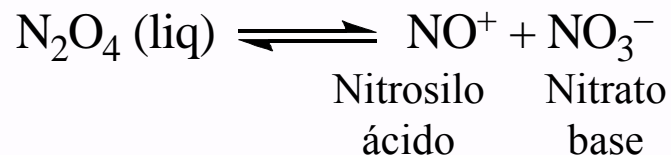


Arrhenius y Ostwald

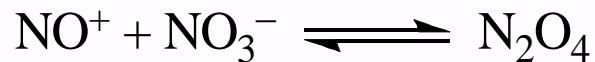
Una definición más genérica,
basada en la autoionización del *Disolvente*:

Acido: Sustancia que en disolución produce (aporta o genera) la parte *positiva* generada por el propio disolvente en su reacción de autoionización.

Base: Sustancia que en disolución produce (aporta o genera) la parte *negativa* generada por el propio disolvente en su reacción de autoionización.



Neutralización: Reacción entre las partes positiva y negativa para generar el propio disolvente.



Acido + Base \longrightarrow Sal + Agua

Acido + Base \longrightarrow Sal + Disolvente

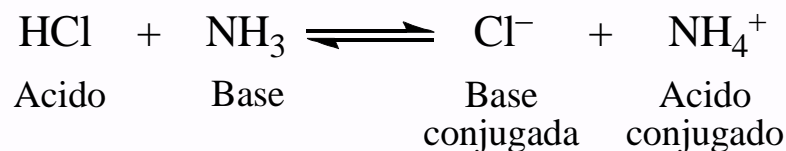
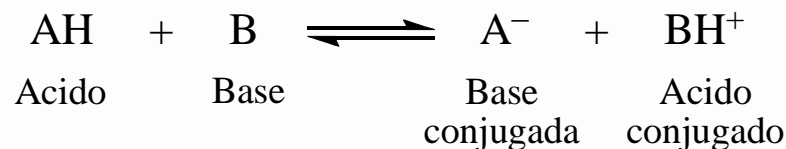
Bronsted y Lowry

1923 – Bronsted y Lowry hacen una descripción protónica que no requiere la participación de disolvente.

Acido: el que cede protones al perderlos genera la **base conjugada** de ese ácido

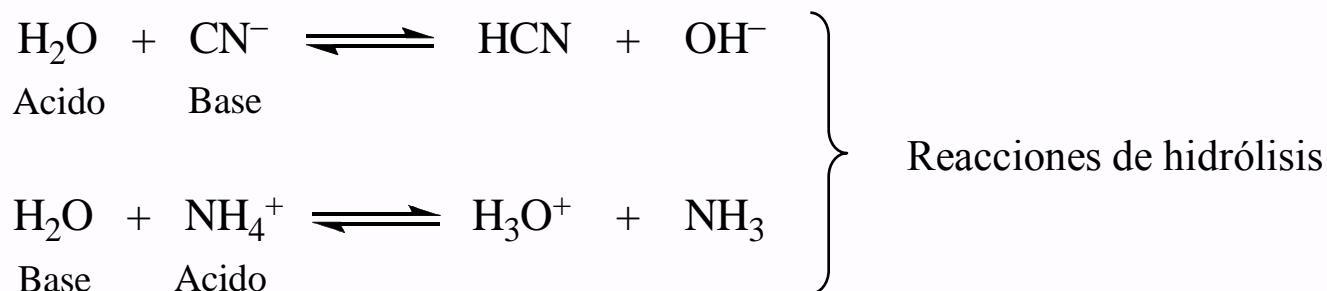
Base: el que capta protones al captarlos genera el **ácido conjugado** de esa base

En una reacción ácido-base se transfiere un protón desde un ácido a una base para producir un nuevo ácido (ácido conjugado de la base inicial) y una nueva base (base conjugada del ácido inicial)

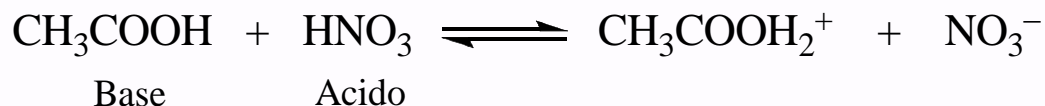
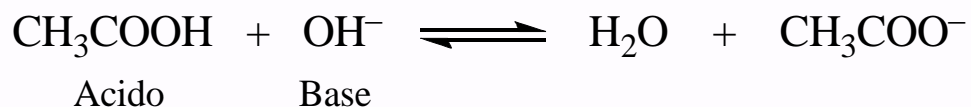


Bronsted y Lowry

En este modelo, el agua puede actuar como ácido o como base, dependiendo con quien se enfrente



Otras sustancias pueden tener un comportamiento similar



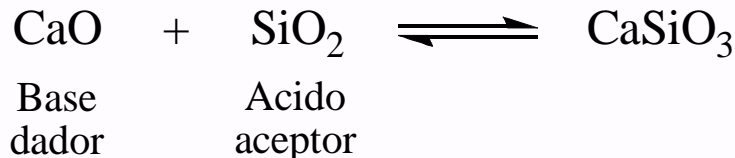
Lux y Flood

Basa el comportamiento ácido-base en términos del ión óxido.

Es el primero que sirve para sistemas no próticos, P.j. Fusiones inorgánicas a alta temperatura.

Acido: es un aceptor de grupos óxido

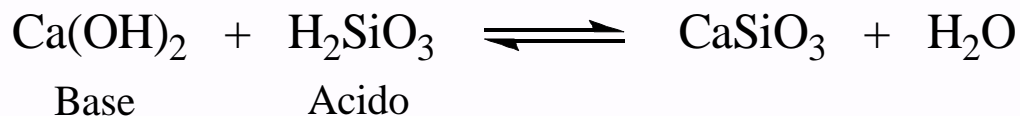
Base: es un dador de grupos óxido



La base de Lux es la forma anhidra de la base de Arrhenius



El ácido de Lux es la forma anhidra del ácido de Arrhenius



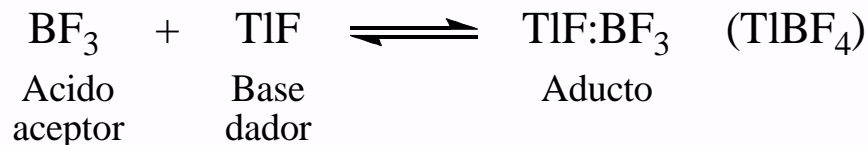
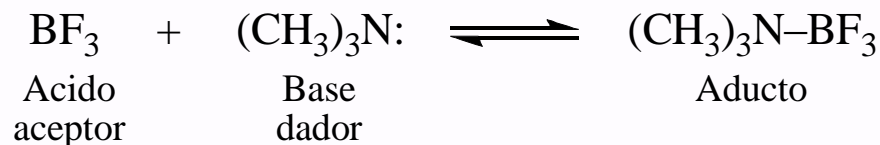
Lewis

Una teoría general de ácidos y bases que cubre todos los casos ya estudiados, y además se extiende a otro tipo de sustancias no incluidas anteriormente, fue enunciado por G. N. Lewis:

Acido: Sustancia que puede aceptar / captar un par de electrones por disponer de orbitales orbitales vacíos en su capa de valencia, aceptor de electrones.

Base: Sustancia que puede ceder un par de electrones para compartir por disponer en su capa de valencia de pares de electrones sin compartir, dador de electrones.

Neutralización: En la teoría de Lewis, consiste en la formación de un nuevo enlace covalente (de coordinación, *dativo*) entre el dador de electrones (aporta el par electrónico) y el aceptor de electrones (aporta un orbital vacío).



Lewis

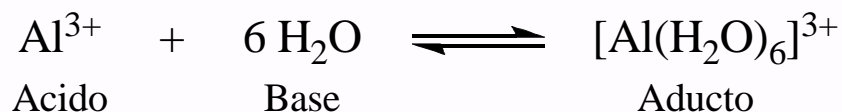
Una teoría general de ácidos y bases que cubre todos los casos ya estudiados, y además se extiende a otro tipo de sustancias no incluidas anteriormente, fue enunciado por G. N. Lewis:

Acido: Sustancia que puede aceptar / captar un par de electrones por disponer de orbitales orbitales vacíos en su capa de valencia, aceptor de electrones.

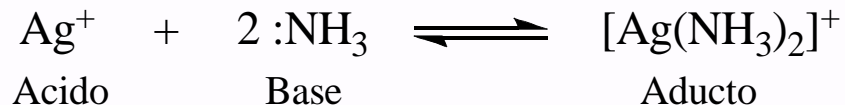
Base: Sustancia que puede ceder un par de electrones para compartir por disponer en su capa de valencia de pares de electrones sin compartir, dador de electrones.

Neutralización: En la teoría de Lewis, consiste en la formación de un nuevo enlace covalente (de coordinación, *dativo*) entre el dador de electrones (aporta el par electrónico) y el aceptor de electrones (aporta un orbital vacío).

La hidratación (más genéricamente solvatación) de iones metálicos no es más que una reacción ácido-base de Lewis implicando la adición de varias moléculas de agua (o disolvente):



Análogamente, la formación de complejos metálicos o compuestos de coordinación implica tratar al ión metálico como un ácido y al dador del par electrónico (ligando) como una base:



Usanovich

Definición poco utilizada, probablemente debido a dos factores:

- 1) La relativa inaccesibilidad de la literatura original, dado que está en ruso.
- 2) La forma tan peculiar y compleja de su enunciado.

Acido: Cualquier especie química que reacciona con bases para formar sales, genera cationes, se combina con aniones o acepta electrones.

Base: Cualquier especie química que reacciona con ácidos para formar sales, genera aniones, se combina con cationes o cede electrones.

Básicamente, es una definición que incluye todas las reacciones ácido-base de Lewis, más las reacciones redox que comprenden la transferencia completa de uno o más electrones.

Medida de la fortaleza Acido-Base

Acidos Protónicos

Empezaremos examinando los ácidos próticos (Bronsted) dado que en la determinación de sus fuerzas están implicados menos factores que en los ácidos de Lewis.

Afinidades protónicas: es la tendencia de una especie química a reaccionar con el H⁺.
A mayor Afinidad protónica, mayor basicidad.



$\Delta H \downarrow$, $|\Delta H| \uparrow$, AP \uparrow , Basicidad \uparrow ,
desplazado a la derecha
 $\Delta H = -AP$

AP \uparrow , Basicidad \uparrow , Acidez \downarrow AP \downarrow , Basicidad \downarrow , Acidez \uparrow
--

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 313.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 330.

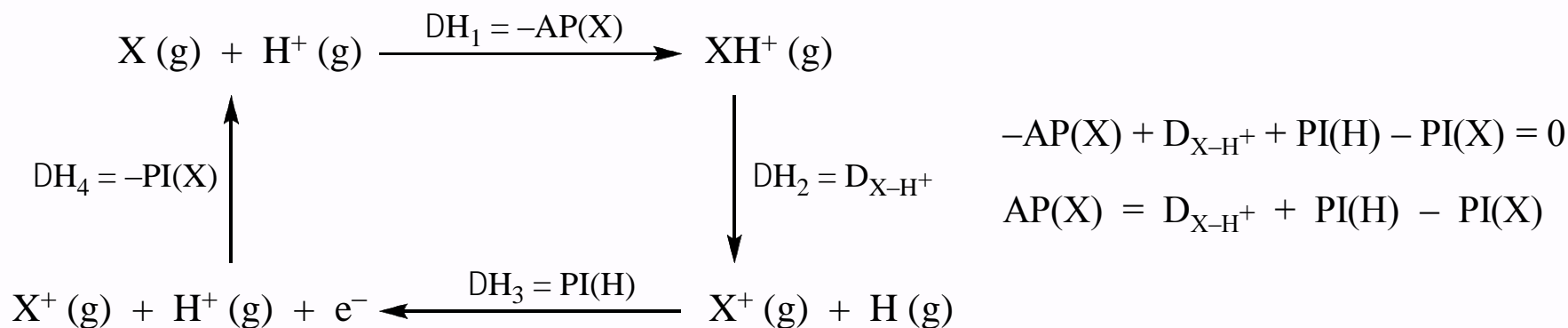
Medida de la fortaleza Acido-Base

Acidos Protónicos

Para establecer una escala absoluta de Afinidades Protónicas, planteamos una reacción como esta:



Con este planteamiento, queda claro que la Afinidad Protónica es una medida de la basicidad en fase gas. Experimentalmente se han conseguido tablas de Afinidades Protónicas absolutas utilizando un ciclo termodinámico entre parámetros energéticos conocidos.



Utilizando ciclos termodinámicos como este, se obtienen los resultados recopilados para el estudio de la basicidad de hidruros binarios. **Fig - 123**

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 313.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 330.

Medida de la fortaleza Acido-Base

Acidos Protónicos

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 314.

Table 7.1 Ionization energies, proton affinities, and trends in basicities in binary hydrides

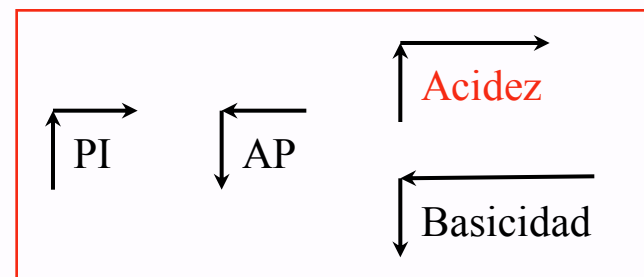
Fig - 123

	CH ₄		NH ₃		H ₂ O		HF
IE ^a	12.7		10.2		12.6		16.0
PA ^b	552	<	854	>	697	>	399
			∇		∧		∧
	SiH ₄		PH ₃		H ₂ S		HCl
IE	11.7		10.0		10.5		12.7
PA	~648	<	789	>	712	>	564
			∇		∧		∧
			AsH ₃		H ₂ Se		HBr
IE			10.0		9.9		11.7
PA			750	>	717	>	589
							∧
							HI
IE							10.4
PA							628

$$AP(X) = D_{X-H^+} + PI(H) - PI(X)$$

PI hidruros aumenta hacia la derecha
Al igual que PI y EN de los elementos
Cada vez cuesta más quitarle electrones
No los comparte con nadie (H incluido)

PI ↑, AP ↓, Basicidad ↓, **acidez** ↑



CH₄ es anormalmente alto porque no tiene pares solitarios, por lo que implicaría arrancar un electrón de un enlace covalente.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 313.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 330.

Medida de la fortaleza Acido-Base

Acidos Protónicos

$$AP(X) = D_{X-H^+} + PI(H) - PI(X)$$

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 314.

Table 7.1 Ionization energies, proton affinities, and trends in basicities in binary hydrides

Fig - 123

	CH ₄		NH ₃		H ₂ O		HF
IE ^a	12.7		10.2		12.6		16.0
PA ^b	552	<	854	>	697	>	399
			∇		∧		∧
	SiH ₄		PH ₃		H ₂ S		HCl
IE	11.7		10.0		10.5		12.7
PA	~648	<	789	>	712	>	564
			∇		∧		∧
			AsH ₃		H ₂ Se		HBr
IE			10.0		9.9		11.7
PA			750	>	717	>	589
							∧
							HI
IE							10.4
PA							628

Anomalía NH₃, PH₃, AsH₃

Variaciones de PI(X) pequeñas

$r \uparrow$, $D_{X-H^+} \downarrow$, $AP \downarrow$

D pasa a ser el factor dominante

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 313.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 330.

Medida de la fortaleza Acido-Base

Acidos Protónicos

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 315.

Table 7.2 Acidity order of the binary hydrides (proton affinities of their anions are in kJ/mol)^a

Fig - 124

Acidity order					Proton affinities					
CH ₄	<	NH ₃	<	H ₂ O	<	HF	CH ₃ ⁻	NH ₂ ⁻	OH ⁻	F ⁻
^		^		^		^	1743	1689	1635	1554
SiH ₄	<	PH ₃	<	H ₂ S	<	HCl	SiH ₃ ⁻	PH ₂ ⁻	SH ⁻	Cl ⁻
^		^		^		^	1554	1550	1478	1395
GeH ₄	≈	AsH ₃	<	H ₂ Se	<	HBr	GeH ₃ ⁻	AsH ₂ ⁻	SeH ⁻	Br ⁻
				^		^	1509	1500	1420	1354
				HI						I ⁻
										1315

Energía necesaria para quitarle un electrón (ahora Afinidad Electrónica, AE)

En un grupo (vertical), PI(X) varía poco, D es el factor dominante

$r \uparrow, D \downarrow \Rightarrow AP \downarrow, \text{Basicidad} \downarrow, \text{acidez} \uparrow$

$$-PI = +AE$$

$$-PI (F^-) = +AE (F)$$

En un periodo (hacia la derecha), AE varía más que D

$AE \uparrow \approx PI \uparrow \Rightarrow AP \downarrow, \text{Basicidad} \downarrow, \text{acidez} \uparrow$

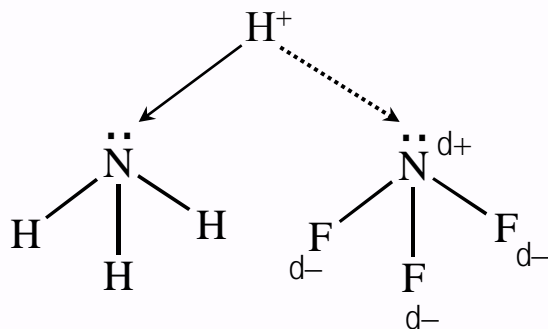
* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 313.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 330.

Medida de la fortaleza Acido-Base

Acidos Protónicos – Efectos inductivos

PI (NH₃) < PI (NF₃) aumenta en 268 kJ/mol, debido al efecto inductivo de los sustituyentes electrón-atractores sobre el N



F más electronegativo que H, retira más densidad electrónica, generando mayor “deficiencia” electrónica en el N, que retiene a su par solitario con más fuerza y no lo comparte con el protón, resultando NF₃ mucho menos básico que NH₃

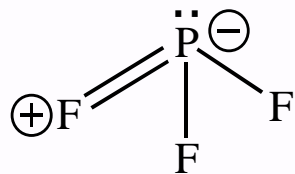
$$\text{PI (NH}_3\text{)} < \text{PI (NF}_3\text{)} \quad (\Delta = 268 \text{ kJ/mol})$$

$$\text{AP (NH}_3\text{)} > \text{AP (NF}_3\text{)} \quad (\Delta = 259 \text{ kJ/mol})$$

$$\text{Basicidad (NH}_3\text{)} > \text{Basicidad (NF}_3\text{)}$$

Acidos Protónicos – Efectos de Resonancia

PI (PH₃) < PI (PF₃) aumenta en 121 kJ/mol, debido al efecto inductivo de los sustituyentes electrón-atractores sobre el P



P puede dar dobles enlaces (resonancia) con el F, con lo que parte de la densidad electrónica retirada por el fluor en el enlace σ , es devuelta al P en forma de enlace π , P dispone de más electrones, menos retenidos.

PI (PF₃) menor de lo esperado,

AP (PF₃) mayor de lo esperado

PF₃ más básico de lo esperado

$$\text{PI (PH}_3\text{)} < \text{PI (PF}_3\text{)} \quad (\Delta = 121 \text{ kJ/mol})$$

$$\text{AP (PH}_3\text{)} > \text{AP (PF}_3\text{)} \quad (\Delta = 106 \text{ kJ/mol})$$

$$\text{Basicidad (PH}_3\text{)} > \text{Basicidad (PF}_3\text{)}$$

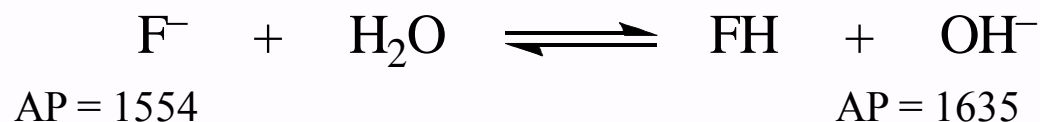
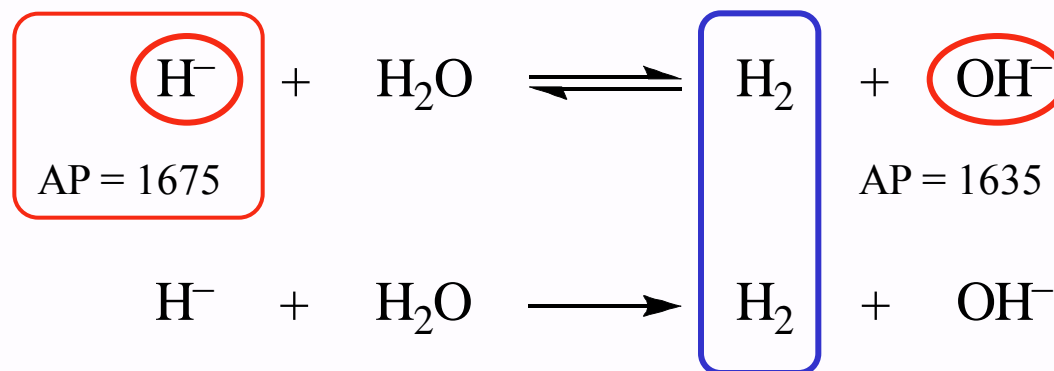
Medida de la fortaleza Acido-Base

Acidos Protónicos – Predicción Transferencia de Protón en fase gas

Tablas AP, permiten predecir la dirección en que evolucionará un sistema.

El protón se va a la especie que tenga mayor AP.

Fig - 123-124



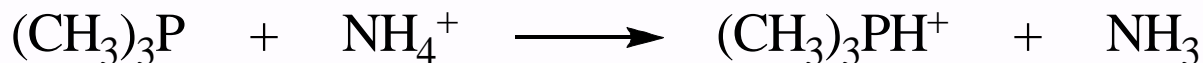
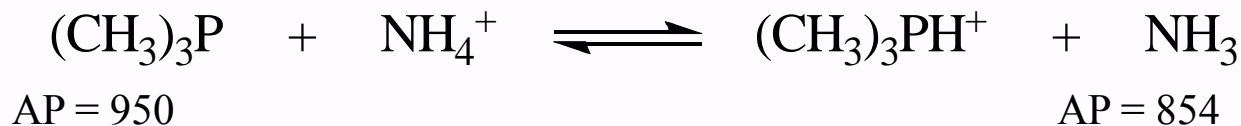
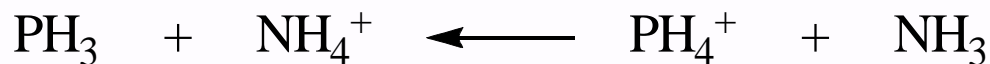
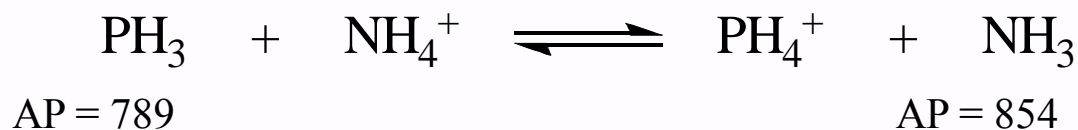
Medida de la fortaleza Acido-Base

Acidos Protónicos – Predicción Transferencia de Protón en fase gas

Tablas AP, permiten predecir la dirección en que evolucionará un sistema.

El protón se va a la especie que tenga mayor AP.

Fig - 123-124



Medida de la fortaleza Acido-Base

Acidos y bases de Pearson – Duros y blandos

Inciso – Lo desarrollaremos con mayor detalle posteriormente, pero ahora introducimos algunas nociones básicas al respecto que nos pueden ayudar a interpretar la materia siguiente.

Cationes – Acidos

Acidos Duros – AD – Cationes muy pequeños y muy cargados.
 Cationes fuertemente polarizantes $r^+ \downarrow, q^+ \uparrow$

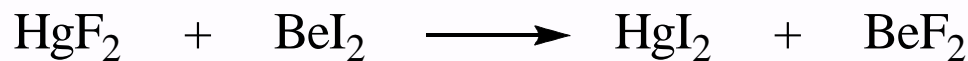
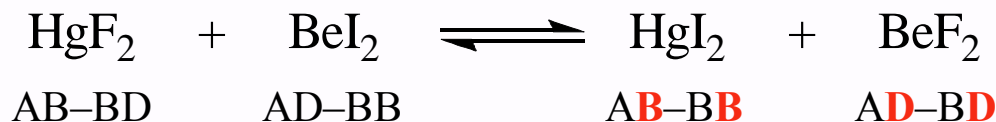
Acidos Blandos – AB – Cationes grandes o con poca carga.
 Cationes poco polarizantes $r^+ \uparrow, q^+ \downarrow$

Aniones – Bases

Bases Duras – BD – Aniones muy pequeños o con poca carga.
 Aniones poco polarizables $r^- \downarrow, q^- \downarrow$

Bases Blandas – BB – Aniones grandes y muy cargados.
 Aniones fuertemente polarizables $r^- \uparrow, q^- \uparrow$

El duro con el duro
 El blando con el blando



Medida de la fortaleza Acido-Base

Comportamiento ácido-base de óxidos binarios y acuo-cationes

Fuerza relativa de ácidos y bases de óxidos binarios y oxoaniones

Oxidos Binarios:

Oxidos ácidos: Se disuelven en bases

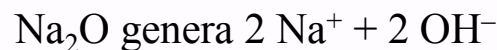
Oxidos básicos: Se disuelven en ácidos

Oxidos Binarios en medio acuoso:

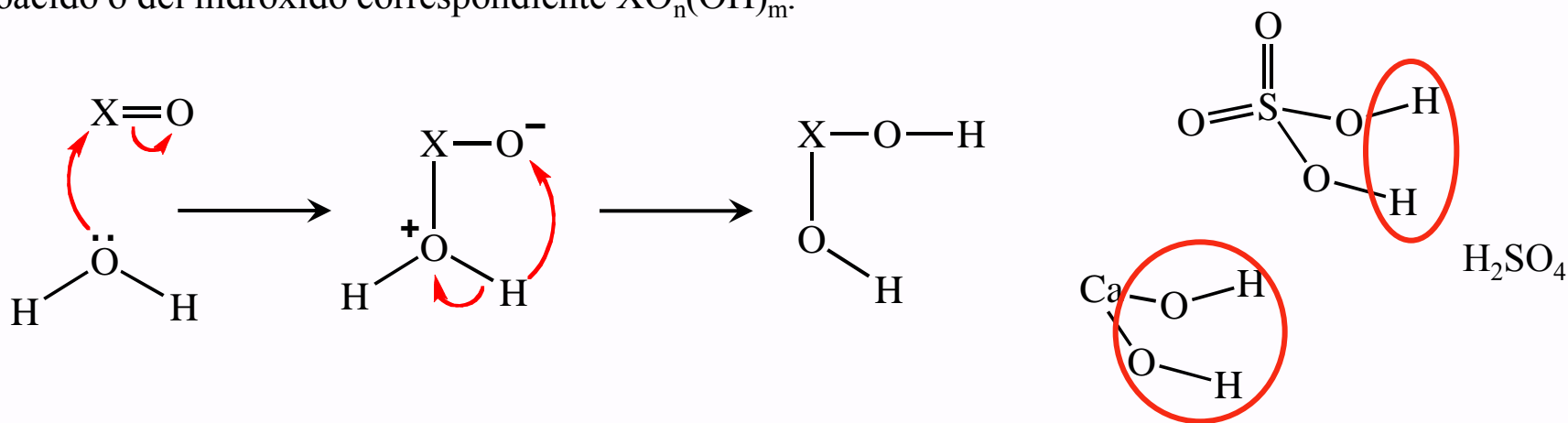
Oxidos ácidos: Generan aniones y medio ácido



Oxidos básicos: Generan cationes y medio básico



El agua se coordina al óxido, seguido de una migración electrónica que implica la generación del oxoácido o del hidróxido correspondiente $\text{XO}_n(\text{OH})_m$.



Medida de la fortaleza Acido-Base

Comportamiento ácido-base de óxidos binarios y acuo-cationes

Fuerza relativa de ácidos y bases de óxidos binarios y oxoaniones

$XO_n(OH)_m$ El número de coordinación de X está determinado por su tamaño, el número de pares solitarios, y el pH del medio

Las tendencias periódicas en el comportamiento ácido-base pueden verse en la siguiente serie:

I	II	III	IV	V	VI	VII
Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₁₀	SO ₃	Cl ₂ O ₇
B F	B D	Anfótero	A D	A	A F	A Muy F
Na ⁺	Mg ²⁺			PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	ClO ₄ ⁻

La basicidad aumenta hacia la izquierda La acidez aumenta hacia la derecha

Podemos tratar de racionalizarlo mediante un modelo electrostático, atribuyendo al átomo central una carga igual al estado de oxidación.

Esta variación de basicidad/acidez puede interpretarse en términos de tamaño y carga del “átomo central”, *su dureza*.

Medida de la fortaleza Acido-Base

Comportamiento ácido-base de óxidos binarios y acuo-cationes

Fuerza relativa de ácidos y bases de óxidos binarios y oxoaniones

Izquierda – Cation grande y con muy poca carga positiva (1+)

Na_2O XOH básico, genera X^+ y OH^- ,
el enlace es básicamente iónico
rompe generando X^+ y OH^- .

Grupo ↓, r ↑,

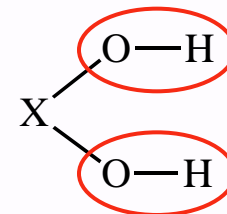
M^+OH^- , r^+ ↑, AB más blando, fortaleza enlace ↓, $[\text{OH}^-]$ ↑, basicidad ↑

$\text{LiOH} < \text{NaOH} < \text{KOH} < \text{RbOH} < \dots$

X^+ Acido **Bando**

OH^- Base **Dura**

X^+ y OH^-



Derecha – Cation pequeño y muy cargado positivamente (7+)

Cl_2O_7 XOH ácido, genera XO^- y H^+ ,
el enlace está muy polarizado, básicamente covalente
rompe generando XO^- y H^+ .

Grupo ↑, r ↓,

M^+OH^- , r^+ ↓, q^+ ↑, AD más duro, fortaleza enlace ↑, $[\text{H}^+]$ ↑, acidez ↑

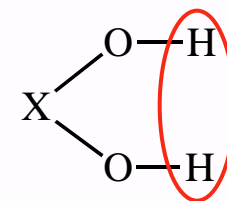
$\text{HClO}_4 > \text{HBrO}_4 > \text{HIO}_4$

$\text{HCl}^{\text{VII}}\text{O}_4 > \text{HCl}^{\text{VI}}\text{O}_3 > \text{HCl}^{\text{III}}\text{O}_2 > \text{HCl}^{\text{I}}\text{O}$

X^+ Acido **Duro**

OH^- Base **Dura**

XO^- y H^+



Medida de la fortaleza Acido-Base

Comportamiento ácido-base de óxidos binarios y acuo-cationes

Fuerza relativa de ácidos y bases de óxidos binarios y oxoaniones

Izquierda – Cation grande y con muy poca carga positiva (1+)

Na_2O XOH básico, genera X^+ y OH^- ,
el enlace es básicamente iónico
rompe generando X^+ y OH^- .

Grupo ↓, r ↑,

M^+OH^- , r^+ ↑, AB más blando, fortaleza enlace ↓, $[\text{OH}^-]$ ↑, basicidad ↑

$\text{LiOH} < \text{NaOH} < \text{KOH} < \text{RbOH} < \dots$

Derecha – Cation pequeño y muy cargado positivamente (7+)

Cl_2O_7 XOH ácido, genera XO^- y H^+ ,
el enlace esta muy polarizado, básicamente covalente
rompe generando XO^- y H^+ .

Grupo ↑, r ↓,

M^+OH^- , r^+ ↓, q^+ ↑, AD más duro, fortaleza enlace ↑, $[\text{H}^+]$ ↑, acidez ↑

$\text{HClO}_4 > \text{HBrO}_4 > \text{HIO}_4$

$\text{HCl}^{\text{VII}}\text{O}_4 > \text{HCl}^{\text{VO}}_3 > \text{HCl}^{\text{III}}\text{O}_2 > \text{HCl}^{\text{I}}\text{O}$



Medida de la fortaleza Acido-Base

Comportamiento ácido-base de óxidos binarios y acuo-cationes

Fuerza relativa de ácidos y bases de óxidos binarios y oxoaniones

La distinción ácido / base no puede hacerse en términos metal / no metal

		OH ⁻ Base Dura	
Cr ^{II} O	radio grande, carga pequeña	Cr ²⁺ Acido Blando	básico
Cr ₂ ^{III} O ₃		Anfótero	
Cr ^{VI} O ₃	radio pequeño, carga máxima En agua da H ₂ CrO ₄ de fortaleza similar al H ₂ SO ₄	“Cr ⁶⁺ ” Acido Duro	ácido

Medida de la fortaleza Acido-Base

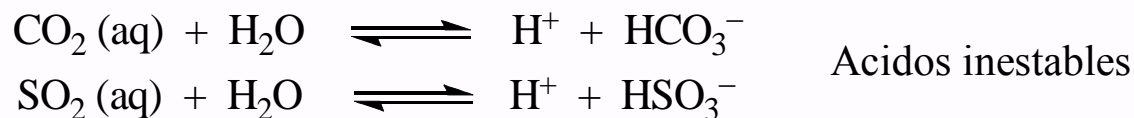
Comportamiento ácido-base de óxidos binarios y acuo-cationes

Fuerza relativa de ácidos y bases de óxidos binarios y oxoaniones

Table 7.3 pK_a values of some oxoacids Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 327.

Fig - 125

	H ₂ CO ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ SeO ₄	H ₆ TeO ₆	H ₃ BO ₃	
pK_1	6.73	≈ -3	≈ -3	7.68	9.14	
pK_2	10.33	1.92	1.92	11.29		
	HNO ₃	H ₃ PO ₄	H ₃ AsO ₄	H ₂ SO ₃	H ₂ SeO ₃	H ₂ TeO ₃
pK_1	-1.4	2.16	2.25	1.81	2.46	2.48
pK_2		7.21	6.77	6.91	7.31	7.70
	HClO	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄	HBrO	HIO
pK_1	7.4	2.0	-1	≈ -10	8.7	11



Para un oxoácido $\text{XO}_n(\text{OH})_m$

$$pK_1 = 7 - 5n$$

La estabilización por resonancia del anión aumenta con cada ligando Oxo-, pero no con los ligandos -OH

$\text{B}(\text{OH})_3$ y HClO son ácidos débiles ($n = 0$)

H_2SO_4 ($n = 2$) ácido más fuerte que H_2SO_3 ($n = 1$)

HNO_3 ($n = 2$) ácido más fuerte que H_3PO_4 ($n = 1$)

$$pK_2 = 12 - 5n$$

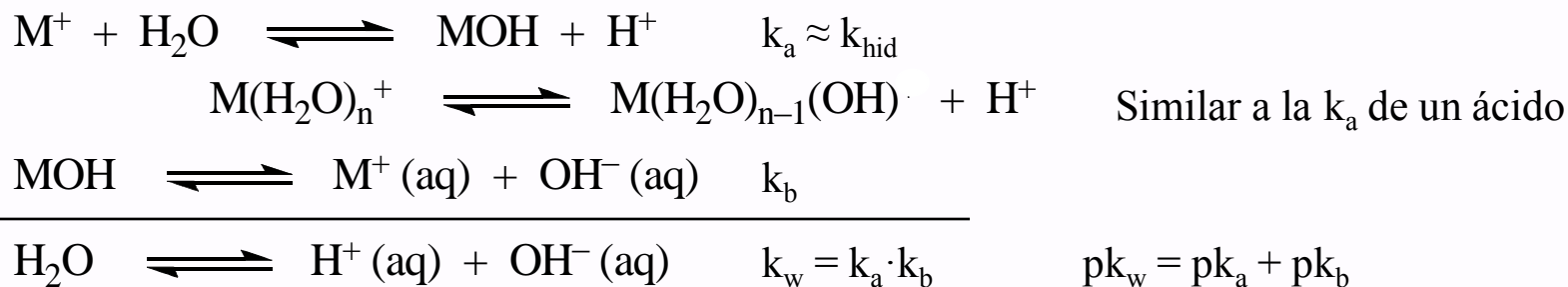
$pK \downarrow, K \uparrow, \text{acidez} \uparrow$

Medida de la fortaleza Acido-Base

Comportamiento ácido-base de óxidos binarios y acuo-cationes

Hidrólisis y aquoácidos – Iones Metálicos

La hidrólisis de un catión, se puede expresar:



Los cationes procedentes de bases fuertes, son ácidos conjugados débiles, sufren poca hidrólisis.

Los cationes con configuración de gas noble (poco polarizantes) tienen una interacción M^+OH^- de tipo electrostático (iónico) que varía linealmente con q^2/r

Grupo \uparrow , r^+ \downarrow , (q^+ \uparrow), AD (duro), fortaleza enlace \uparrow , k_b (disociación) \downarrow , pk_b \uparrow , basicidad \downarrow , acidez \uparrow

Basicidad $LiOH < NaOH < KOH < RbOH < \dots$

Hidrólisis $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > \dots$

Acidez $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > \dots$

Medida de la fortaleza Acido-Base

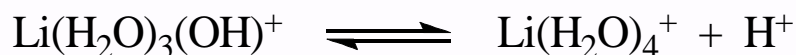
Comportamiento ácido-base de óxidos binarios y acuocaciones

Hidrólisis y aquoácidos – Iones Metálicos

LiOH es el menos básico de los hidróxidos alcalinos, *Base más débil*

Li⁺ es el catión alcalino que sufre mayor hidrólisis, es el *catión* alcalino *más ácido*, es el catión alcalino más polarizante, *Acido conjugado más fuerte*

Se hidroliza en agua generando el LiOH y medio ácido



Na⁺ radio mayor ⇒ NaOH más básico ⇒ Na⁺ menos hidrólisis, menos ácido

NaOH base más fuerte que el LiOH ⇒ Li⁺ más ácido que Na⁺

KOH, RbOH, CsOH bases cada vez más fuertes

K⁺, Rb⁺, Cs⁺ se hidrolizan cada vez menos

Medida de la fortaleza Acido-Base

Comportamiento ácido-base de óxidos binarios y acuocaciones

Hidrólisis y acuácidos – Iones Metálicos

Los alcalinotérreos (Be^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+}) son más pequeños que los alcalinos (≈ 30 pm) y soportan mayor carga

$q^+ \uparrow$, $r^+ \downarrow$, polarizante \uparrow , acidez \uparrow , hidrólisis \uparrow , basicidad \downarrow .



Be^{2+} más polarizante y más ácido que Li^+

Be^{2+} más hidrolizado que Li^+

$\text{Be}(\text{OH})_2$ menos básico que LiOH

Alcalinos y alcalinotérreos, interacciones puramente electrostáticas.

Al movernos más a la derecha, participación creciente del enlace covalente por aumentar considerablemente el carácter polarizante del catión

Medida de la fortaleza Acido-Base

Comportamiento ácido-base de óxidos binarios y acuo-cationes

Hidrólisis y aquoácidos – Oxidos Metálicos y Anfoterismo

Los óxidos débilmente básicos (solubles en ácidos), comienzan a polarizarse y precipitan cuando la disolución se hace alcalina (aumenta el pH).

Los óxidos débilmente ácidos (solubles en bases), empiezan a polarizarse y precipitan cuando la disolución se hace ácida (disminuye el pH).

Los óxidos anfóteros, precipitan y luego se redisuelven al aumentar o disminuir el pH, al acidificar o alcalinizar.

La mayoría de los óxidos poseen carácter anfótero, aunque no lo veamos

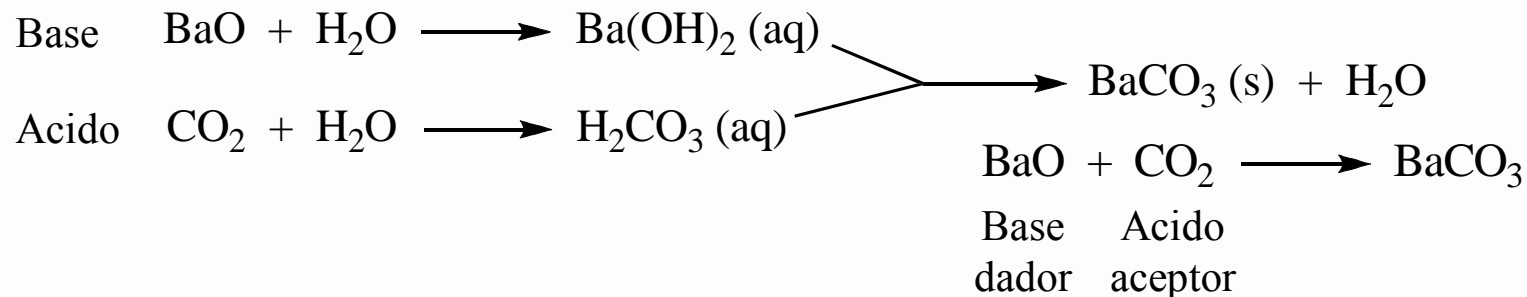
N_2O_3 forma anión nitrito, NO_2^- , en medio básico
 forma catión nitrosilo, NO^+ , en medio muy ácido

N_2O_5 forma anión nitrato, NO_3^- , en medio básico
 forma catión nitrilo, NO_2^+ , en medio ácido sulfúrico

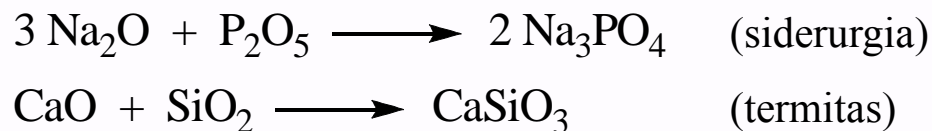
Medida de la fortaleza Acido-Base

Conceptos No Próticos de las Reacciones Acido-Base

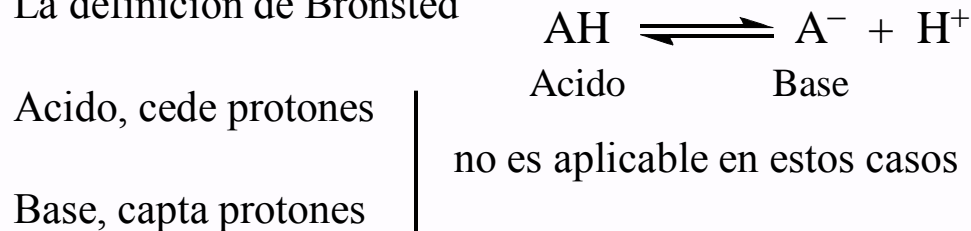
Concepto de Lux



Se conocen otros muchos ejemplos de reacciones directas entre óxidos básicos y óxidos ácidos en ausencia de disolvente, y por lo tanto en ausencia de protones.



La definición de Bronsted

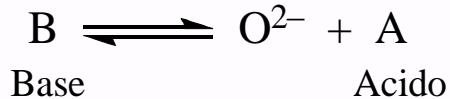


Medida de la fortaleza Acido-Base

Conceptos No Próticos de las Reacciones Acido-Base

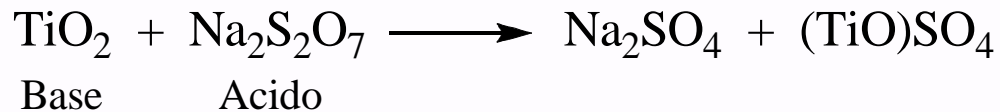
Concepto de Lux

Acido: es un aceptor de grupos óxido

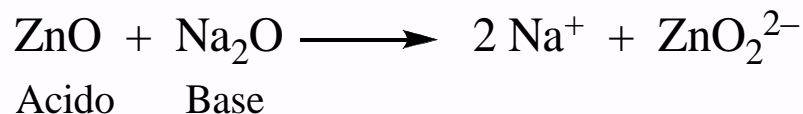
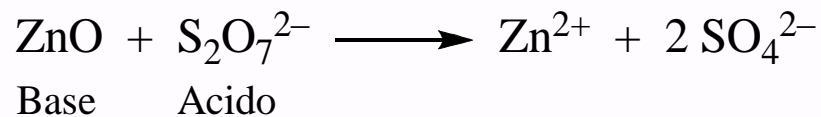


Base: es un dador de grupos óxido

Concepto particularmente aplicable a la química a alta temperatura, tal como la cerámica y la metalurgia. Algunas menas pueden ser disueltas en $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ para extraer el mineral:



Análogamente a otras definiciones ácido-base, podemos tener óxidos anfóteros:

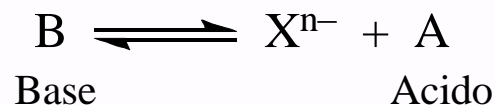


Medida de la fortaleza Acido-Base

Conceptos No Próticos de las Reacciones Acido-Base

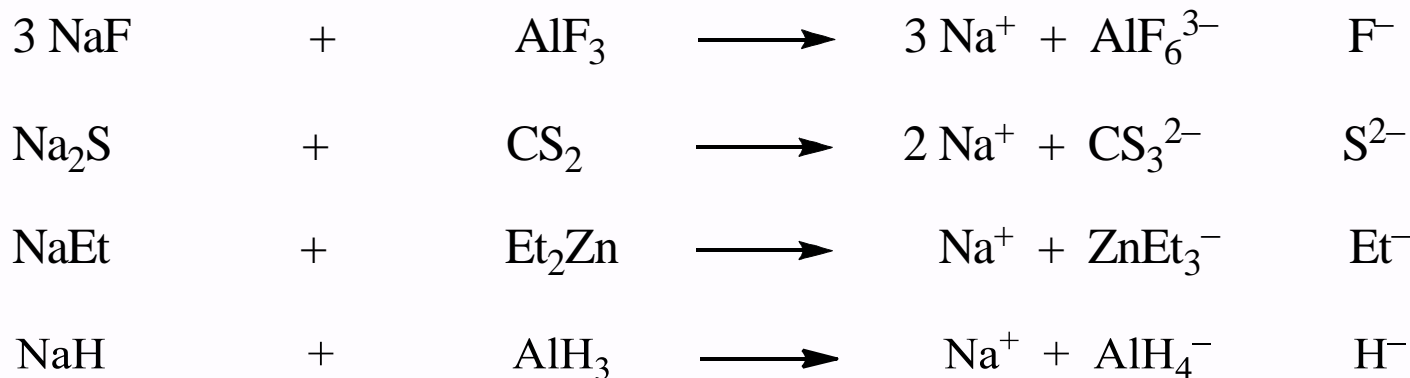
Concepto de Lux

Este esquema de transferencia de iones óxido de Lux, puede ser ampliado para cualquier otro proceso que implique la transferencia de un anión



Base:
dador de aniones

Acido:
aceptor de aniones



Medida de la fortaleza Acido-Base

Conceptos No Próticos de las Reacciones Acido-Base

Acidos y Bases de Lewis

En 1938 Lewis propuso la siguiente definición operacional de ácidos y bases, en términos de las reacciones que pueden experimentar:

Neutralización: Los ácidos y bases reaccionan rápidamente para neutralizarse entre sí.

Desplazamiento: Un ácido fuerte desplaza a uno débil de sus compuestos.
Una base fuerte desplaza a una débil de sus compuestos.

Valoración: Puede utilizarse un indicador para determinar el punto final de la neutralización.

Catálisis: Los ácidos (y las bases) pueden catalizar muchas reacciones.

Estas propiedades ya habían sido ampliamente asociadas con reacciones ácido-base próticas. Lewis señaló que compuestos No próticos pueden exhibir propiedades ácido-base, tales como SO_3 (ac), SnCl_4 (ac), AlCl_3 (ac) y BF_3 (ac), entre otros.

Acidos: Disponen de un orbital vacío que puede aceptar un par electrónico para formar un enlace covalente.

Base: Disponen de un par electrónico no compartido, par solitario.

Lewis extiende su concepto ácido-base a compuestos no iónicos, centrando su atención en la fuerza del nuevo enlace covalente formado

Medida de la fortaleza Acido-Base

Conceptos No Próticos de las Reacciones Acido-Base

Acidos y Bases de Lewis – Fuerza de los ácidos y bases de Lewis

Acidos: ... puede aceptar un par electrónico ...

BF_3	Conforme <i>aumenta la electronegatividad de los sustituyentes</i> ,
BCl_3	retiran densidad electrónica del átomo central,
BBr_3	aumenta su avidez por capturar electrones,
BI_3	<i>aumenta la acidez</i> del ácido de Lewis

Base: ... puede compartir (ceder) un par electrónico ...

$:\text{NF}_3$	Conforme <i>aumenta la electronegatividad de los sustituyentes</i> ,
$:\text{NH}_3$	retiran densidad electrónica del átomo central,
	retiene con más fuerza a su par solitario, no lo comparte
	<i>disminuye la basicidad</i> de la base de Lewis

Medida de la fortaleza Acido-Base

Conceptos No Prácticos de las Reacciones Acido-Base

Acidos y Bases de Pearson – Duros y blandos

Acidos Duros – AD – Cationes muy pequeños y muy cargados.
Cationes fuertemente polarizantes $r^+ \downarrow, q^+ \uparrow$
 H^+ , Alcalinos, alcalinotérreos, Elementos de transición ligeros
en altos estados de oxidación (Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+})

Acidos Blandos – AB – Cationes grandes o con poca carga.
Cationes poco polarizantes $r^+ \uparrow, q^+ \downarrow$
Elementos de transición más pesados o en bajo estado de
oxidación (Ag^+ , Cu_2^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+})

Bases Duras – BD – Aniones muy pequeños o con poca carga.
Aniones poco polarizables $r^- \downarrow, q^- \downarrow$
 OH^- , haluros, que atraen fuertemente sus electrones

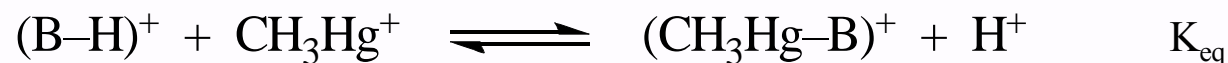
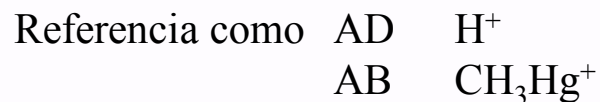
Bases Blandas – BB – Aniones grandes y muy cargados.
Aniones fuertemente polarizables $r^- \uparrow, q^- \uparrow$
Sujetan poco a sus electrones (I^- , S^{2-} , H^-)

El duro con el duro \rightarrow pequeños \rightarrow poco deformables \rightarrow Interacción electrostática
El blando con el blando \rightarrow grandes \rightarrow polarización \rightarrow Interacción covalente

Medida de la fortaleza Acido-Base

Conceptos No Próticos de las Reacciones Acido-Base

Acidos y Bases de Pearson – Clasificación como duros o blandos



$K_{\text{eq}} \uparrow$, desplazado a la derecha, B prefiere unirse al AB, B es una BB

$K_{\text{eq}} \downarrow$, desplazado a la izquierda, B prefiere unirse al AD, B es una BD

El orden de K_{eq} coincide con el orden de dureza blandura

K_{eq} mayor, base más blanda

K_{eq} menor, base más dura

Conceptos ácido-base, duro-blando, son conceptos “*relativos*”

Medida de la fortaleza Acido-Base

Conceptos No Próticos de las Reacciones Acido-Base

Acidos y Bases de Pearson – Clasificación como duros o blandos

Table 7.5 Classification of hard and soft acids and bases

<i>Hard Acids</i>	<i>Borderline Acids</i>	<i>Soft Acids</i>
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺	B(CH ₃) ₃	(BH ₃) ₂
BF ₃ , Al ³⁺ , AlCl ₃ , Al(CH ₃) ₃	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺	GaCl ₃ , GaBr ₃ , GaI ₃
Mn ²⁺ , Cr ³⁺ , Cr ^{VI} , Mn ^{VII} , Mo ^{VI} , W ^{VI}	Ru ²⁺ , Rh ²⁺ , Sn ²⁺ , Sb ³⁺	Cu ⁺ , Co(CN) ₅ ³⁻ , Ag ⁺ , Cd ²⁺
Sc ³⁺ , La ³⁺ , Ce ³⁺ , Lu ³⁺ , Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Hf ⁴⁺	Rh ³⁺ , Ir ³⁺ , Pb ²⁺ , Bi ³⁺	Pt ²⁺ , Pt ⁴⁺ , Au ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Hg ²⁺ , Tl ⁺
VO ²⁺ , UO ₂ ⁺ , Th ⁴⁺ , Pu ⁴⁺		M ⁰
CO ₂ , SO ₃		
<i>Hard Bases</i>	<i>Borderline Bases</i>	<i>Soft Bases</i>
O ²⁻ , OH ⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , CH ₃ CO ₂ ⁻	C ₅ H ₅ ⁻ , N ₂ , :NO ₂ ⁻	H ⁻ , R ⁻ , CN ⁻ , I ⁻
PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻	C ₆ H ₅ NH ₂ , N ₃ ⁻ , :SO ₃ ²⁻ , Br ⁻	C ₂ H ₄ , RNC, CO
H ₂ O, ROH, RO ⁻ , R ₂ O	SCN ⁻ (N donor)	R ₃ P, (RO) ₃ P, R ₃ As, RSH, R ₂ S
NH ₃ , RNH ₂ , N ₂ H ₄		RS ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , :SCN ⁻ (S donor)

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3^a Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 342. **Fig - 126**

Li⁺, Na⁺, K⁺, ... son ácidos duros
Na⁺ es más duro que K⁺, pero más blando que Li⁺

Medida de la fortaleza Acido-Base

Conceptos No Próticos de las Reacciones Acido-Base

Acidos y Bases de Pearson – Clasificación como duros o blandos

Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 347.

Fig - 127

Bases
Hard bases
NH ₃ , RNH ₂ , N ₂ H ₄ H ₂ O, OH ⁻ , O ²⁻ , ROH, RO ⁻ , R ₂ O CH ₃ COO ⁻ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ F ⁻ (Cl ⁻)
Borderline bases
C ₆ H ₅ NH ₂ , C ₅ H ₅ N, N ₃ ⁻ , N ₂ NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ Br ⁻
Soft bases
H ⁻ R ⁻ , C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆ , CN ⁻ , RNC, CO SCN ⁻ , R ₃ P, (RO) ₃ P, R ₃ As R ₂ S, RSH, RS ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ I ⁻

Acids
Hard acids
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ (Rb ⁺ , Cs ⁺) Be ²⁺ , Be(CH ₃) ₂ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ (Ba ²⁺) Sc ³⁺ , La ³⁺ , Ce ⁴⁺ , Gd ³⁺ , Lu ³⁺ , Th ⁴⁺ , U ⁴⁺ , UO ₂ ²⁺ , Pu ⁴⁺ Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Hf ⁴⁺ , VO ²⁺ , Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺ , MoO ₃ ³⁺ , WO ₄ ⁴⁺ , Mn ²⁺ , Mn ⁷⁺ , Fe ³⁺ , Co ³⁺ BF ₃ , BCl ₃ , B(OR) ₃ , Al ³⁺ , Al(CH ₃) ₃ , AlCl ₃ , AlH ₃ , Ga ³⁺ , In ³⁺ CO ₂ , RCO ⁺ , NC ⁺ , Si ⁴⁺ , Sn ⁴⁺ , CH ₃ Sn ³⁺ , (CH ₃) ₂ Sn ²⁺ N ³⁺ , RPO ₂ ⁺ , ROPO ₂ ⁺ , As ³⁺ SO ₃ , RSO ₂ ⁺ , ROSO ₂ ⁺ Cl ³⁺ , Cl ⁷⁺ , I ⁵⁺ , I ⁷⁺ HX (hydrogen bonding molecules)
Borderline acids
Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ Rh ³⁺ , Ir ³⁺ , Ru ³⁺ , Os ²⁺ B(CH ₃) ₃ , GaH ₃ R ₃ C ⁺ , C ₆ H ₅ ⁺ , Sn ²⁺ , Pb ²⁺ NO ⁺ , Sb ³⁺ , Br ³⁺ SO ₂
Soft acids
Co(CN) ₅ ³⁻ , Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Pt ⁴⁺ Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Cd ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺ BH ₃ , Ga(CH ₃) ₃ , GaCl ₃ , GaBr ₃ , GaI ₃ , Tl ⁺ , Tl(CH ₃) ₃ CH ₂ , carbenes π-acceptors: trinitrobenzene, chloroanil, quinones, tetracyanoethylene, etc. HO ⁺ , RO ⁺ , RS ⁺ , RSe ⁺ , Te ⁴⁺ , RTe ⁺ Br ₂ , Br ⁺ , I ₂ , I ⁺ , ICN, etc. O, Cl, Br, I, N, RO·, RO ₂ · M ⁰ (metal atoms) and bulk metals

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 344.

Medida de la fortaleza Acido-Base

Conceptos No Próticos de las Reacciones Acido-Base

Fuerza de los sistemas ácido-base y su relación con la dureza-blandura

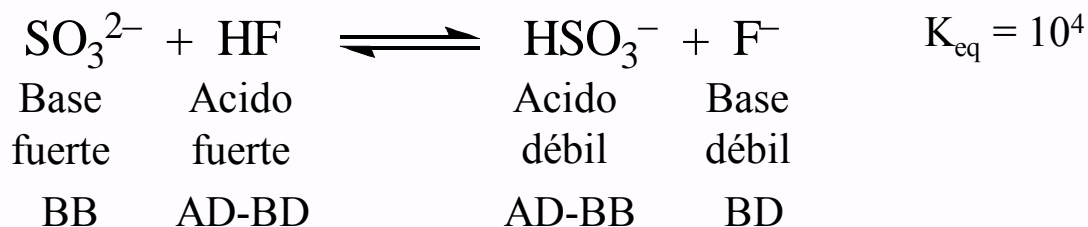
Duro-blando, alude a la especial estabilidad de las interacciones duro-duro y blando-blando, que debe distinguirse claramente de la fuerza inherente del sistema ácido o base.

OH^- y F^- son dos bases duras, OH^- es unas 10^{13} veces más básico que F^- (ref H^+/MeHg^+).

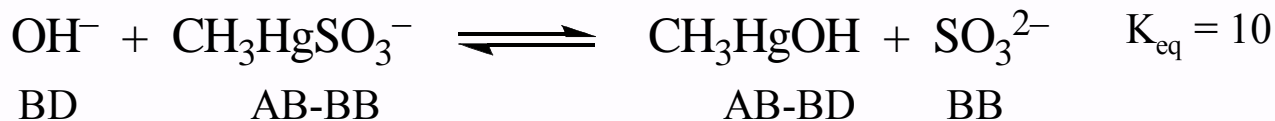
SO_3^{2-} y Et_3P son dos bases blandas, Et_3P es unas 10^7 veces más fuerte que SO_3^{2-} (ref H^+/MeHg^+).

Un ácido o base fuerte puede desplazar a otro más débil, aunque esto “*aparentemente*” viole el principio de dureza-blandura.

SO_3^{2-} (base más fuerte) desplaza al F^- (base más débil), a partir de un ácido duro H^+



OH^- (base muy fuerte) desplaza al SO_3^{2-} (base más débil), a partir de un ácido blando MeHg^+



Medida de la fortaleza Acido-Base

Conceptos No Próticos de las Reacciones Acido-Base

Fuerza de los sistemas ácido-base y su relación con la dureza-blandura

Duro-blando, alude a la especial estabilidad de las interacciones duro-duro y blando-blando, que debe distinguirse claramente de la fuerza inherente del sistema ácido o base.

OH^- y F^- son dos bases duras, OH^- es unas 10^{13} veces más básico que F^- (ref H^+/MeHg^+).

SO_3^{2-} y Et_3P son dos bases blandas, Et_3P es unas 10^7 veces más fuerte que SO_3^{2-} (ref H^+/MeHg^+).

Un ácido o base fuerte puede desplazar a otro más débil, aunque esto “*aparentemente*” viole el principio de dureza-blandura.

En ambos casos, la fuerza de las bases ($\text{SO}_3^{2-} > \text{F}^-$) ($\text{OH}^- > \text{SO}_3^{2-}$) son lo suficientemente grandes como para forzar a estas reacciones hacia la derecha.

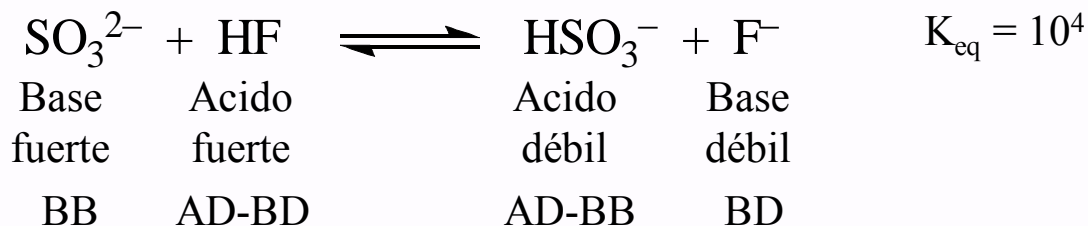
Sólo “*aparentemente*”, puesto que si se encuentra una situación competitiva, se aplica la regla duro-blando.

Medida de la fortaleza Acido-Base

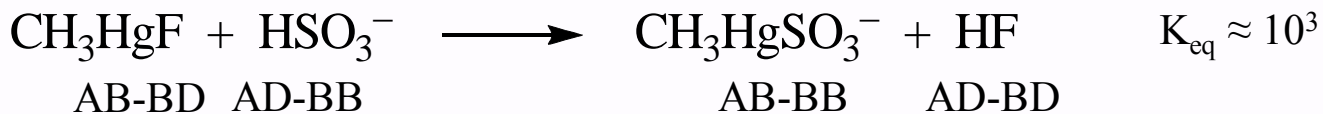
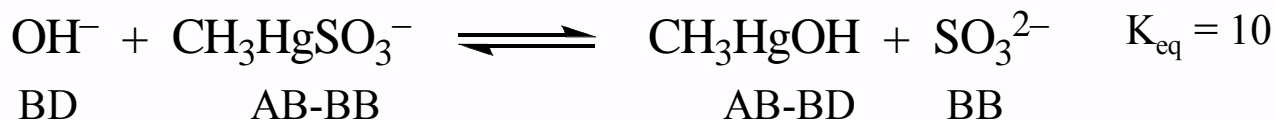
Conceptos No Próticos de las Reacciones Acido-Base

Fuerza de los sistemas ácido-base y su relación con la dureza-blandura

SO₃²⁻ (base más fuerte) desplaza al F⁻ (base más débil), a partir de un ácido duro H⁺



OH⁻ (base muy fuerte) desplaza al SO₃²⁻ (base más débil), a partir de un ácido blando MeHg⁺



Medida de la fortaleza Acido-Base

Conceptos No Próticos de las Reacciones Acido-Base

Simbiosis La dureza o blandura de un sitio ácido o básico no es algo inherente al átomo particular, sino que puede ser influido decisivamente por los sustituyentes que soporta.

La adición de sustituyentes blandos y polarizables, ablanda un sitio que era duro, y
La adición de sustituyentes electrón-atractores (fuertemente electronegativos), endurece el sitio.

* El átomo ácido de boro, B^{3+} , es intermedio entre duro y bando.

Con *sustituyentes duros* como F^- (BD), obtenemos el BF_3 un *ácido* de Lewis *duro*.

Con *sustituyentes blandos* como H^- (BB), obtenemos el BH_3 un *ácido* de Lewis *blando*.

* El ácido duro “*prefiere*” incorporar un 4º ligando duro, y el ácido blando lo “*prefiere*” blando.



* En una reacción de competencia, duro con duro y blando con blando



Los metanos isoelectrónicos fluorizados se comportan de modo similar



Medida de la fortaleza Acido-Base

Conceptos No Próticos de las Reacciones Acido-Base

Acidos y Bases de Pearson – Bases teóricas de la dureza y la blandura

De modo relativamente sencillo

Interacciones Acido duro – base dura son básicamente de tipo electrostático, “iónico”.

(Li⁺, Na⁺, K⁺) – (F⁻, OH⁻)

$$U_r = \frac{Z^+ \cdot Z^-}{r^+ + r^-}$$

Cuanto más pequeños sean los iones (más duros)
Mayor será la fuerza de interacción

El duro con el duro

Interacciones Acido blando – base blanda son básicamente de tipo covalente

(Ag⁺, Hg²⁺) – (Cl⁻, I⁻)

Acidos blandos, cationes de transición que NO tienen configuración de Gas Noble, luego son más polarizantes, muy en particular los cationes con configuración “d¹⁰”.

Bases blandas, fuertemente polarizables, unidas a ácidos polarizantes.

Una mayor polarización apoya la existencia de una interacción covalente.

Medida de la fortaleza Acido-Base

Ecuación de Drago-Wayland

En 1965 Drago y Wayland introducen una ecuación empírica de 4 parámetros para describir la energía que acompaña a la reacción entre ácidos y bases débiles y neutros (sin carga) en disolventes poco solvatantes o en fase gaseosa.



$$-\Delta H = E_A \cdot E_B + C_A \cdot C_B$$

E_A, C_A Son los parámetros del ácido, que arbitrariamente toman para el I_2 los valores $E_A = 0,50$ y $C_A = 2$

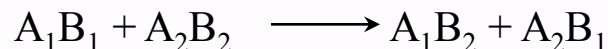
E_B, C_B Son los parámetros de la base

Fig - 128 y 129

E_A, E_B Reflejan la parte electrostática de la interacción ácido-base

C_A, C_B Reflejan la parte covalente de la interacción ácido-base

En el caso de una reacción de intercambio entre dos aductos ácido base



La ecuación adopta la forma

$$\Delta H = \Delta E_A \cdot \Delta E_B + \Delta C_A \cdot \Delta C_B$$

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 343.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 336.

Medida de la fortaleza Acido-Base

Ecuación de Drago-Wayland

Estos datos pueden utilizarse para seleccionar disolventes que tengan aproximadamente el mismo grado de interacción ácido-base que los solutos comparando los parámetros E y C.

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 345.

	E	C
Amina 1ª MeNH ₂	2,16	3,12
Amina 2ª Me ₂ NH	1,80	4,21
Amina 3ª Me ₃ N	1,21	5,61
Piridina	1,78	3,54

Fig - 129

Base	E _B	C _B	T _B
NH ₃	2.31	2.04	0.56
CH ₃ NH ₂	2.16	3.12	0.59
(CH ₃) ₂ NH	1.80	4.21	0.64
(CH ₃) ₃ N	1.21	5.61	0.75
C ₂ H ₅ NH ₂	2.35	3.30	0.54
HC(C ₂ H ₄) ₃ N	0.80	6.72	0.83
C ₅ H ₅ N	1.78	3.54	0.73
CH ₃ CN	1.64	0.71	0.83
HC(O)N(CH ₃) ₂ (dmf)	2.19	1.31	0.74
(C ₂ H ₅) ₂ O	1.80	1.63	0.76
O(C ₂ H ₄) ₂ O	1.86	1.29	0.71
(CH ₃) ₂ SO (dmsO)	2.40	1.47	0.65
(CH ₃) ₂ O	1.68	1.50	0.73
(CH ₃) ₂ S	0.25	3.75	1.07
(CH ₃) ₃ P	1.46	3.44	0.90

La Piridina tendría un comportamiento intermedio entre una amina 1ª y una amina 2ª

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 343.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 336.

Medida de la fortaleza Acido-Base

Ecuación de Drago-Wayland

Una modificación de la ecuación de Drago-Wayland incluye el término $W = R_A \cdot T_B$, que habitualmente toma valor 0 para ácidos y bases neutros, pero que cobra importancia en el caso de ácidos catiónicos y/o bases aniónicas.

$$-\Delta H = E_A \cdot E_B + C_A \cdot C_B + R_A \cdot T_B$$

E_A, C_A Son los parámetros del ácido, que arbitrariamente toman para el I_2 los valores $E_A = 0.50$ y $C_A = 2.00$

E_B, C_B Son los parámetros de la base

E_A, E_B Reflejan la parte electrostática de la interacción ácido-base

C_A, C_B Reflejan la parte covalente de la interacción ácido-base

R_A Término para el ácido como aceptor

T_B Término para la base como transmisor / donador

Fig - 128 y 129

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 343.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 336.

Medida de la fortaleza Acido-Base

Ecuación de Drago-Wayland

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 345.

Fig - 129

Table 7.6 E and C parameters [Equation (7.78)] for some acids and bases^{a-c}

Acid	E_A	C_A	R_A	Acid	E_A	C_A	R_A
I ₂	0.50	2.00	—	H ⁺	45.00	13.03	130.21
H ₂ O	1.54	0.13	0.20	Li ⁺	11.72	1.45	24.21
H ₂ S	0.77	1.46	0.56	K ⁺	3.78	0.10	20.79
HF	2.03	0.30	0.47	NH ₄ ⁺	4.31	4.31	18.52
HCl	3.69	0.74	0.55	(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	3.21	0.70	20.72
HCN	1.77	0.50	0.54	(CH ₃) ₃ NH ⁺	2.60	1.33	15.95
CH ₃ OH	1.25	0.75	0.39	(CH ₃) ₄ N ⁺	1.96	2.36	8.33
C ₂ H ₅ OH	1.34	0.69	0.41	C ₅ H ₅ NH ⁺	1.81	1.33	21.72
C ₆ H ₅ OH	2.27	1.07	0.39	H ₃ O ⁺	13.27	7.89	20.01
(CH ₃) ₃ COH	1.36	0.51	0.48	(H ₂ O) ₂ H ⁺	11.39	6.03	7.36
HCCl ₃	1.49	0.46	0.45	(H ₂ O) ₃ H ⁺	11.21	4.66	2.34
HCF ₃	1.32	0.91	0.27	(H ₂ O) ₄ H ⁺	10.68	4.11	-3.25
CH ₃ CO ₂ H	1.72	0.86	0.63	CH ₃ ⁺	19.70	12.61	55.09
B(OCH ₃) ₃	0.54	1.22	0.84				
B(C ₂ H ₅) ₃	1.70	2.71	0.61				
PF ₃	0.61	0.36	0.87				
AsF ₃	1.48	1.14	0.78				
SO ₂	0.56	1.52	0.86				
Base	E_B	C_B	T_B	Base	E_B	C_B	T_B
NH ₃	2.31	2.04	0.56	CH ₃ OH	1.80	0.65	0.70
CH ₃ NH ₂	2.16	3.12	0.59	C ₂ H ₅ OH	1.85	1.09	0.70
(CH ₃) ₂ NH	1.80	4.21	0.64	C ₆ H ₆	0.70	0.45	0.81
(CH ₃) ₃ N	1.21	5.61	0.75	H ₂ S	0.04	1.56	1.13
C ₂ H ₅ NH ₂	2.35	3.30	0.54	HCN	1.19	0.10	0.90
HC(C ₂ H ₄) ₃ N	0.80	6.72	0.83	H ₂ O	2.28	0.10	0.43
C ₃ H ₅ N	1.78	3.54	0.73				
CH ₃ CN	1.64	0.71	0.83	F ⁻	9.73	4.28	37.40
HC(O)N(CH ₃) ₂ (dmf)	2.19	1.31	0.74	Cl ⁻	7.50	3.76	12.30
(C ₂ H ₅) ₂ O	1.80	1.63	0.76	Br ⁻	6.74	3.21	5.86
O(C ₂ H ₄) ₂ O	1.86	1.29	0.71	I ⁻	5.48	2.97	6.26
(CH ₃) ₂ SO (dmsO)	2.40	1.47	0.65	CN ⁻	7.23	6.52	9.20
(CH ₃) ₂ O	1.68	1.50	0.73	OH ⁻	10.43	4.60	50.73
(CH ₃) ₂ S	0.25	3.75	1.07	CH ₃ O ⁻	10.03	4.42	33.77
(CH ₃) ₃ P	1.46	3.44	0.90				

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 343.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 336.

Medida de la fortaleza Acido-Base

Ecuación de Drago-Wayland

Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 337.

Fig - 128

Acid	E_A	C_A	R_A	Acid	E_A	C_A	R_A
I_2	0.50	2.00	—	H^+	45.00	13.03	130.21
H_2O	1.54	0.13	0.20	CH_3^+	19.70	12.61	55.09
SO_2	0.56	1.52	0.85	Li^+	11.72	1.45	24.21
HF^b	2.03	0.30	0.47	K^{+b}	3.78	0.10 ^b	20.79
HCN^b	1.77	0.50	0.54	NO^{+b}	0.1 ^b	6.86	45.99
CH_3OH	1.25	0.75	0.39	NH_4^{+b}	4.31	4.31	18.52
H_2S^b	0.77	1.46	0.56	$(CH_3)_2NH_2^{+b}$	3.21	0.70	20.72
HCl^b	3.69	0.74	0.55	$(CH_3)_4N^{+b}$	1.96	2.36	8.33
C_6H_5OH	2.27	1.07	0.39	$C_5H_5NH^{+b}$	1.81	1.33	21.72
$(CH_3)_3COH$	1.36	0.51	0.48	$(C_2H_5)_3NH^{+b}$	2.43	2.05	11.81
$HCCl_3$	1.49	0.46	0.45	$(CH_3)_3NH^{+b}$	2.60	1.33	15.95
$CH_3CO_2H^b$	1.72	0.86	0.63	H_3O^+	13.27	7.89	20.01
CF_3CH_2OH	2.07	1.06	0.38	$(H_2O)_2H^+$	11.39	6.03	7.36
C_2H_5OH	1.34	0.69	0.41	$(H_2O)_3H^+$	11.21	4.66	2.34
<i>i</i> - C_3H_7OH	1.14	0.90	0.46	$(H_2O)_4H^{+b}$	10.68	4.11	3.25
PF_3^b	0.61	0.36	0.87	$(CH_3)_4Sn^+$	7.05	3.15	26.93
$B(OCH_3)_3^b$	0.54	1.22	0.84	$(C_2H_5)_4Ni^+$	11.88	3.49	32.64
AsF_3^b	1.48	1.14	0.78	$(CH_3)_3NH_3^{+b}$	2.18	2.38	20.68
$Fe(CO)_5^b$	0.10	0.27	1.00				
CHF_3^b	1.32	0.91	0.27				
$B(C_2H_5)_3^b$	1.70	2.71	0.61				
Base ^c	E_B	C_B	T_B	Base ^c	E_B	C_B	T_B
NH_3	2.31	2.04	0.56	C_5H_5NO	2.29	2.33	0.67
CH_3NH_2	2.16	3.12	0.59	$(CH_3)_3P$	1.46	3.44	0.90
$(CH_3)_2NH$	1.80	4.21	0.64	$(CH_3)_2O$	1.68	1.50	0.73
$(CH_3)_3N$	1.21	5.61	0.75	$(CH_3)_2S$	0.25	3.75	1.07
$C_2H_5NH_2$	2.35	3.30	0.54	CH_3OH	1.80	0.65	0.70
$(C_2H_5)_3N$	1.32	5.73	0.76	C_2H_5OH	1.85	1.09	0.70
$HC(C_2H_4)_3N$	0.80	6.72	0.83 ^d	C_6H_6	0.70	0.45	0.81
C_5H_5N	1.78	3.54	0.73	H_2S^b	0.04	1.56	1.13
$4-CH_3C_5H_4N$	1.74	3.93	0.73 ^d	HCN^b	1.19	0.10	0.90
$3-CH_3C_5H_4N$	1.76	3.72	0.74 ^d	H_2CO^b	1.56	0.10	0.76
$3-ClC_5H_4N$	1.78	2.81	0.75 ^d	CH_3Cl^b	2.54	0.10	0.23
CH_3CN	1.64	0.71	0.83	CH_3CHO^b	1.76	0.81	0.74
$CH_3C(O)CH_3$	1.74	1.26	0.80	H_2O^b	2.28	0.10	0.43
$CH_3C(O)OCH_3$	1.63	0.95	0.86	$(CH_3)_3COH^b$	1.92	1.22	0.71
$CH_3C(O)OC_2H_5$	1.62	0.98	0.89	$C_6H_5CN^b$	1.75	0.62	0.85
$HC(O)N(CH_3)_2$	2.19	1.31	0.74 ^d	F^-	9.73	4.28	37.40
$(C_2H_5)_2O$	1.80	1.63	0.76	Cl^{-b}	7.50	3.76	12.30
$O(CH_2CH_2)_2O$	1.86	1.29	0.71	Br^{-b}	6.74	3.21	5.86
$(CH_2)_4O$	1.64	2.18	0.75	I^-	5.48	2.97	6.26
$(CH_2)_5O$	1.70	2.02	0.74 ^d	CN^-	7.23	6.52	9.20
$(C_2H_5)_2S$	0.24	3.92	1.10 ^d	OH^{-b}	10.43	4.60	50.73
$(CH_3)_2SO$	2.40	1.47	0.65	CH_3O^{-b}	10.03	4.42	33.77

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 343.

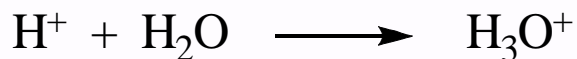
* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 336.

Medida de la fortaleza Acido-Base

Ecuación de Drago-Wayland

Calcular la entalpía de formación del aducto para la combinación del H^+ con H_2O y formas las sucesivas $H(H_2O)_n^+$ ($n = 1, 2, 3, 4$)

$$-\Delta H = E_A \cdot E_B + C_A \cdot C_B + R_A \cdot T_B$$



$$-\Delta H = 45.00 \cdot E_B + 13.03 \cdot C_B + 130.21 \cdot T_B$$

$$-\Delta H = 45.00 \cdot 2.28 + 13.03 \cdot 0.10 + 130.21 \cdot 0.43$$

$$-\Delta H = 159.89 \text{ kCal/mol}$$

Acid	E_A	C_A	R_A
H^+	45.00	13.03	130.21
Li^+	11.72	1.45	24.21
K^+	3.78	0.10	20.79
NH_4^+	4.31	4.31	18.52

Base	E_B	C_B	T_B
CH_3OH	1.80	0.65	0.70
C_2H_5OH	1.85	1.09	0.70
C_6H_6	0.70	0.45	0.81
H_2S	0.04	1.56	1.13
HCN	1.19	0.10	0.90
H_2O	2.28	0.10	0.43

¿?

Acid	E_A	C_A	R_A
I_2	0.50	2.00	—
H_2O	1.54	0.13	0.20
H_2S	0.77	1.46	0.56
HF	2.03	0.30	0.47
HCl	3.69	0.74	0.55

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 343.

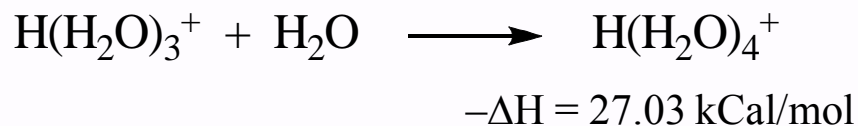
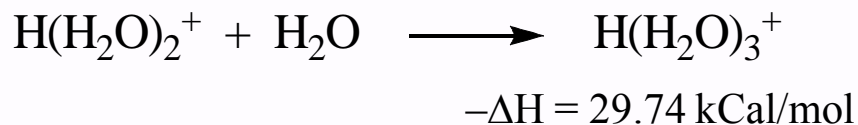
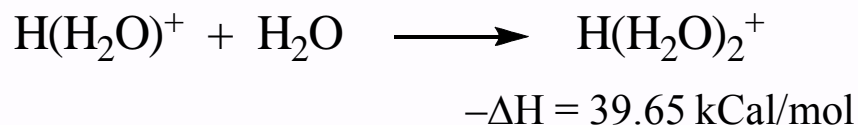
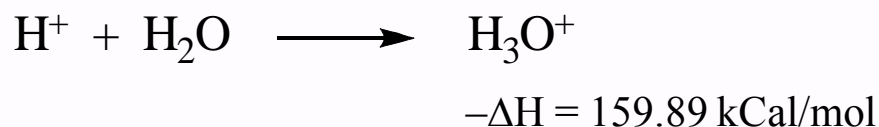
* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 336.

Medida de la fortaleza Acido-Base

Ecuación de Drago-Wayland

Calcular la entalpía de formación del aducto para la combinación del H^+ con H_2O y formas las sucesivas $H(H_2O)_n^+$ ($n = 1, 2, 3, 4$)

$$-\Delta H = E_A \cdot E_B + C_A \cdot C_B + R_A \cdot T_B$$



Acid	E_A	C_A	R_A
H^+	45.00	13.03	130.21
Li^+	11.72	1.45	24.21
K^+	3.78	0.10	20.79
NH_4^+	4.31	4.31	18.52
$(CH_3)_2NH_2^+$	3.21	0.70	20.72
$(CH_3)_3NH^+$	2.60	1.33	15.95
$(CH_3)_4N^+$	1.96	2.36	8.33
$C_5H_5NH^+$	1.81	1.33	21.72
H_3O^+	13.27	7.89	20.01
$(H_2O)_2H^+$	11.39	6.03	7.36
$(H_2O)_3H^+$	11.21	4.66	2.34
$(H_2O)_4H^+$	10.68	4.11	-3.25
CH_4^+	10.70	12.61	55.00

Base	E_B	C_B	T_B
CH_3OH	1.80	0.65	0.70
C_2H_5OH	1.85	1.09	0.70
C_6H_6	0.70	0.45	0.81
H_2S	0.04	1.56	1.13
HCN	1.19	0.10	0.90
H_2O	2.28	0.10	0.43

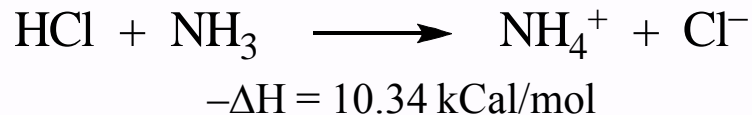
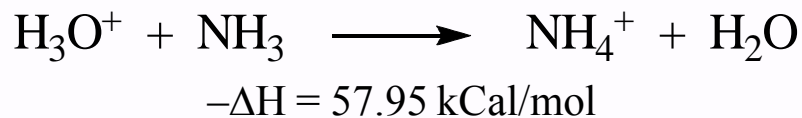
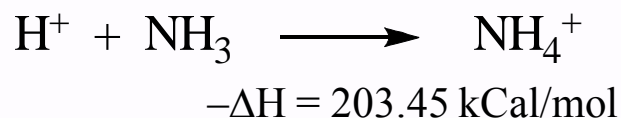
* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 343.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 336.

Medida de la fortaleza Acido-Base

Ecuación de Drago-Wayland

$$-\Delta H = E_A \cdot E_B + C_A \cdot C_B + R_A \cdot T_B$$



Para casa

**Vosotros hacéis los cálculos para
los siguientes sistemas**

Y si surge alguna duda ...

Preguntad !!!

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 343.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 336.

Reacciones químicas en medios no acuosos

Casi todas las reacciones habituales en el laboratorio tienen lugar en disolución (agua en el caso de las prácticas). H₂O es el más conocido, pero no el único importante: CCl₄, benceno, acetona, ...

Hay determinadas propiedades físicas del disolvente que resultan importantes o incluso condicionan su elección como disolvente.

- 1º) Temperatura de fusión y temperatura de ebullición, determinan la ventana de utilización de dicho disolvente, el rango de temperaturas en el cual se puede trabajar con él.
- 2º) La constante dieléctrica, determina la polaridad del disolvente y la posible solubilidad de los distintos solutos que se van a utilizar.

Aunque hay muchos más, nosotros nos vamos a centrar en tres ejemplos ilustrativos:

- * NH₃ líquido Ejemplo de disolvente básico
- * H₂SO₄ Ejemplo de disolvente ácido
- * BrF₃ Ejemplo de disolvente aprótico

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 359.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 318.

Disolventes no acuosos

NH₃ líquido

$$T_f^a = -77,7 \text{ °C}$$

$$T_{eb}^a = -33,38 \text{ °C}$$

Propiedades físicas similares a las del agua:
densidad, viscosidad, conductividad, ...

Menos polar que el agua

$$\epsilon (\text{H}_2\text{O}) = 81,7 \epsilon_0$$

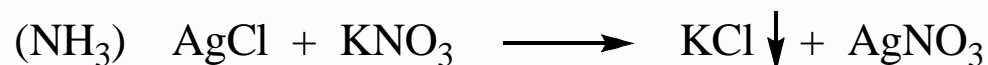
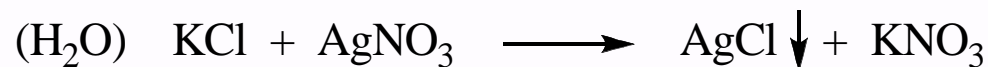
$$\epsilon (\text{NH}_3) = 26,7 \epsilon_0$$

Compuestos iónicos menos solubles

Por el contrario, hay ocasiones en que se producen solubilidades más elevadas de lo esperado debido a las interacciones con cationes metálicos conduciendo a la formación de aminocomplejos.

Marcado efecto polarizante/polarizable del NH₃ que conduce a una alta solubilidad de sales con iones altamente polarizables: I⁻, SCN⁻.

Reacciones de precipitación similares a las de medio acuoso, aunque no siempre sea la misma especie la que precipita.



* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 360.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 319.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 240.

Disolventes no acuosos

NH₃ líquido

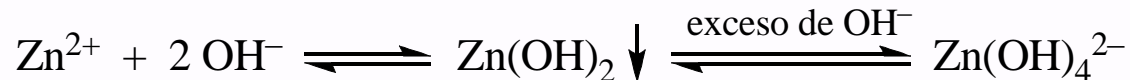
Reacción de *autoionización del disolvente*



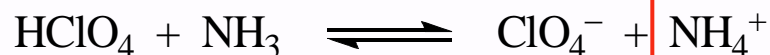
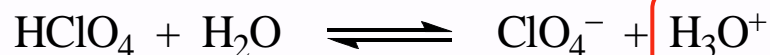
Reacciones de *neutralización* de forma similar a como sucede en agua



Se observa un *comportamiento anfótero* similar al del medio acuoso



Todos los ácidos que se comportan como *ácidos fuertes en agua*, reaccionan completamente con el NH₃ para formar iones amonio – *siguen siendo ácidos en NH₃*



* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 360.

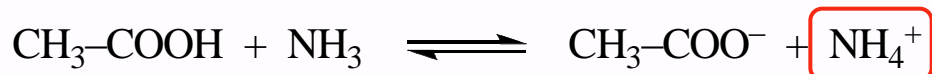
* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 319.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 240.

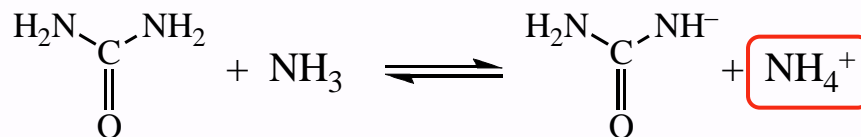
Disolventes no acuosos

NH₃ líquido

Los ácidos que se comportan como *ácidos débiles en agua*, reaccionan completamente con el NH₃ para formar iones amonio – *son ácidos fuertes en NH₃*

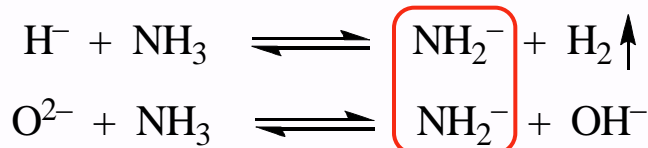


Compuestos que no muestran ningún comportamiento ácido en agua, se comportan como *ácidos débiles en NH₃*



NH₃ es un *disolvente básico*, lo que *estimula / acentúa la acidez* de los solutos

Acidos fuertes en agua	siguen siendo ácidos fuertes en NH ₃
Acidos débiles en agua	ahora son ácidos fuertes en NH ₃
Especies neutras en agua	ahora son ácidos débiles en NH ₃
Muchas bases en agua	insolubles o bases débiles en NH ₃
Bases extremadamente fuertes en agua	siguen siendo bases fuertes en NH ₃



* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 360.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 319.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 240.

Disolventes no acuosos

NH₃ líquido

En Resumen: La química de las disoluciones de NH₃ es similar a la química de las disoluciones acuosas salvo:

- * La mayor basicidad del NH₃, que aumenta la acidez de los solutos
- * La reducida constante dieléctrica del NH₃, que reduce la solubilidad de los compuestos iónicos.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., *"Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity"*, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, **pp 360**.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., *"Concepts and Models of Inorganic Chemistry"*, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, **pp 319**.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., *"Inorganic Chemistry"*, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, **pp 240**.

Disolventes no acuosos

H₂SO₄

$$T_f^a = 10,37 \text{ °C}$$

$$T_{eb}^a = 300 \text{ °C}$$

Mucho más denso y viscoso que el H₂O

Además es un líquido muy corrosivo

Más polar que el agua

$$\epsilon (\text{H}_2\text{O}) = 81,7 \epsilon_0$$

$$\epsilon (\text{H}_2\text{SO}_4) = 110 \epsilon_0$$

Muy buen disolvente para compuestos iónicos y sufre una amplia autoionización

Su alta viscosidad (25 veces superior a la del agua) crea algunas dificultades experimentales:

- * Los procesos de disolución y cristalización son lentos
- * Resulta difícil eliminar restos de disolvente adherido de los materiales cristalizados

Su baja presión de vapor impide eliminar restos de disolvente por evaporación

Reacción de *autoionización del disolvente* produce hidrógenosulfato y protón solvatado



* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 364.

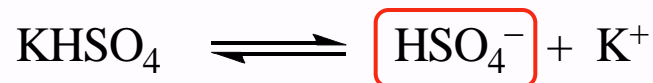
* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 322.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 245.

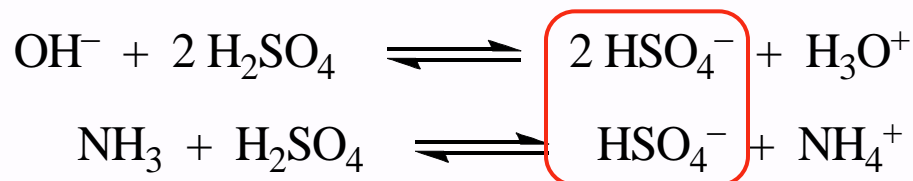
Disolventes no acuosos

H₂SO₄

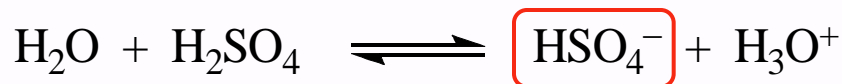
Lógicamente KHSO₄ es una base fuerte



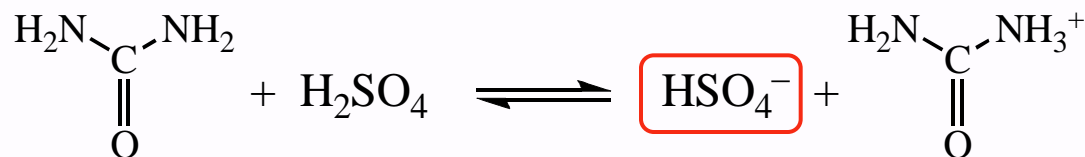
Todas las especies que son *bases en agua*, siguen siendo bases en H₂SO₄



El propio H₂O se comporta como una *base en H₂SO₄*



La Urea que era *neutra en H₂O*, y *ácida en NH₃*, ahora es una *base en H₂SO₄*



* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 364.

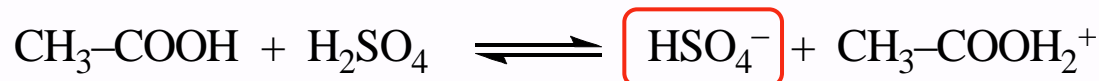
* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 322.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 245.

Disolventes no acuosos

H₂SO₄

El AcH que era *ácido débil en H₂O*, y *ácido fuerte en NH₃*, ahora es una *base en H₂SO₄*



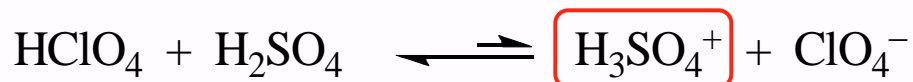
Incluso HNO₃ que era *ácido fuerte en H₂O*, y *ácido fuerte en NH₃*, ahora es una *base en H₂SO₄*



H₂SO₄ es un *disolvente muy ácido*, casi todas las especies químicas que reaccionan en disolución, lo hacen para formar HSO₄⁻, por lo que *son bases en este disolvente*.

¿Qué especies serán ácido en H₂SO₄?

HClO₄, *uno de los ácidos más fuertes que se conocen en H₂O*, ahora es *ácido débil en H₂SO₄*



* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 364.

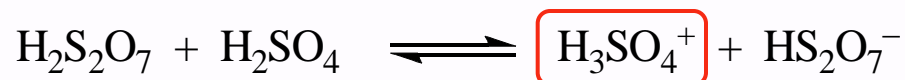
* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 322.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 245.

Disolventes no acuosos

H₂SO₄

Una de las pocas sustancias que se comportan como un ácido en H₂SO₄ es el disulfúrico (“*pirosulfúrico*”), formado por SO₃ y H₂SO₄



* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 364.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 322.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 245.

Disolventes no Próticos

BrF₃

Los disolventes anteriores (H₂O, NH₃, H₂SO₄) y otros en los que no hemos entrado (HF, AcH, ...) presentan un factor común con el agua, la presencia de un H⁺ transferible.

Ahora veremos un tipo de disolventes que no se ioniza de esta forma, y que pueden clasificarse en tres grandes grupos:

- 1) Disolventes como CCl₄ y ciclohexano, que son Apolares, no solvatantes y que no sufren autoionización. Muy útiles cuando se desea un disolvente que no interfiera o influya en el sistema químico estudiado (P.j. Determinar parámetros de Drago).
- 2) Disolventes muy polares, pero que no se ionizan apreciablemente. Son poco reactivos. CH₃-C≡N, DMSO y SO₂. Son buenos disolventes debido precisamente a su polaridad.
- 3) Disolventes altamente polares, muy reactivos y difíciles de almacenar en estado puro dado que reaccionan con trazas de humedad y otros contaminantes (algunos incluso con el propio recipiente, HF ataca al vidrio).

A este tercer grupo pertenece el BrF₃

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 369.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 248.

Disolventes no Próticos

BrF₃



BrF₃ es capaz de fluorar sales no fluoradas tales como óxidos, carbonatos, nitratos, yodatos y haluros



Las sales ya fluoradas se disuelven sin cambios salvo la transferencia de F⁻ generando disoluciones conductoras



* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 369.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 248.

Disolventes no Próticos

Hay otros disolventes de este tipo como:

el N_2O_4



o el OPCl_3



Así como las sales fundidas

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 371 / 374.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 249 / 251.