

# Conceptos Acido-Base



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

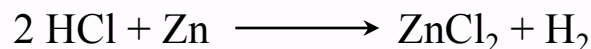
Siglo XVIII. Ácidos los que tienen sabor ácido en disolución, eran capaces de teñir de rojo el papel de tornasol, que reaccionan con álcalis para producir especies neutras (sales).

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<sup>a</sup> Ed., Harper Collins, 1993, **Capítulo 9, pp 318.**
- \* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3<sup>a</sup> Ed., John Wiley & Sons, 1994, **Capítulo 7, pp 310.**
  
- \* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3<sup>a</sup> 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<sup>a</sup> 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:



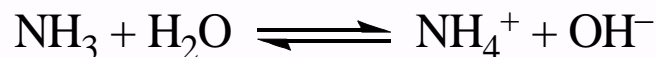
A 25 °C,  $2/10^9$  moléculas disociadas en protón e hidróxido.

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.

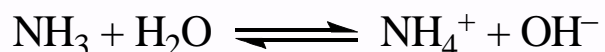


En ambos casos hablamos de **bases de Arrhenius**

## 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



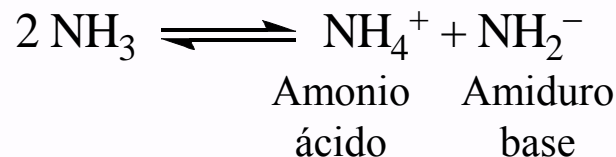
## Arrhenius y Ostwald

Basada en la disociación electrolítica

Enfocada desde la autoionización o autoprotólisis del agua:

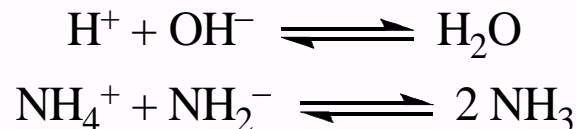


Podemos trasladar este concepto ácido-base de Arrhenius a otros disolventes que sufren procesos de autoionización



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:



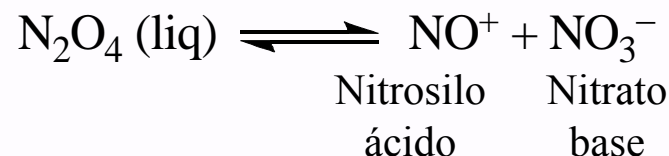


## Arrhenius y Ostwald

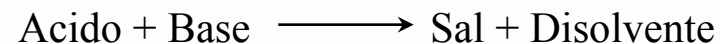
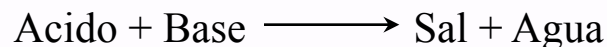
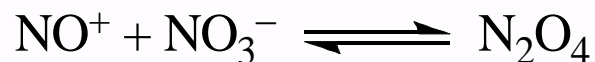
Una definición más genérica,  
basada en la autoionización del **Disolvente**:

**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.



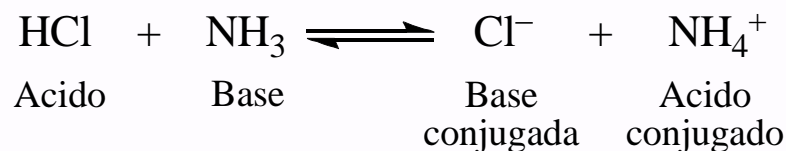
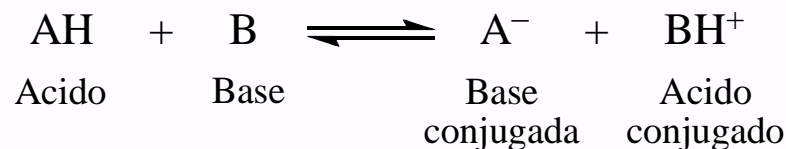
## Bronsted y Lowry

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

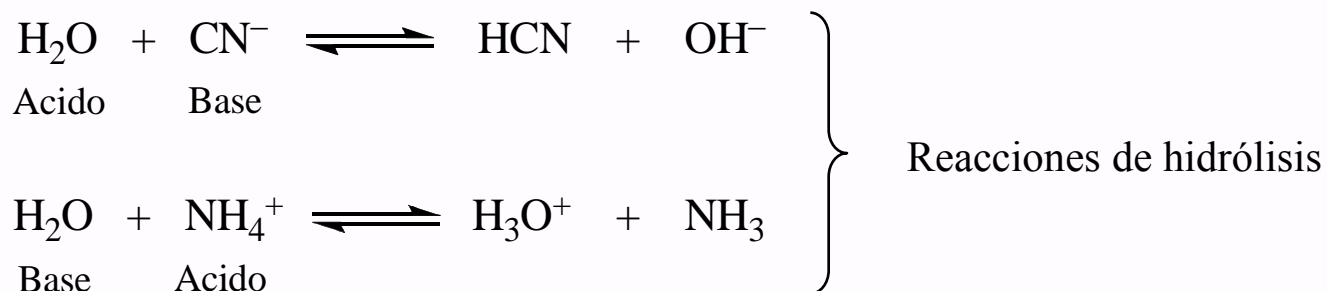
**Base:** el que capta protones al captarlos genera el **ácido conjugado** de esa base

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)

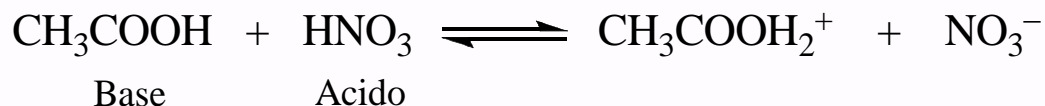
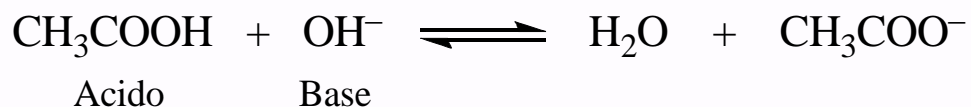


## Bronsted y Lowry

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



Otras sustancias pueden tener un comportamiento similar



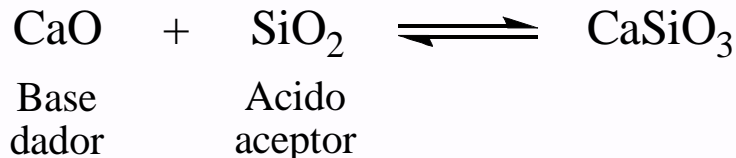
## Lux y Flood

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

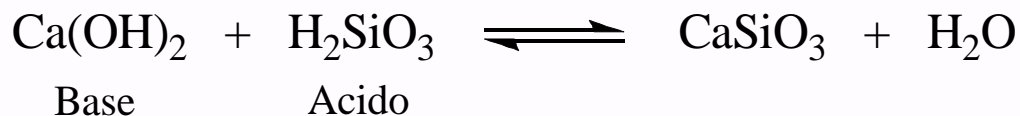
**Base:** es un dador de grupos óxido



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



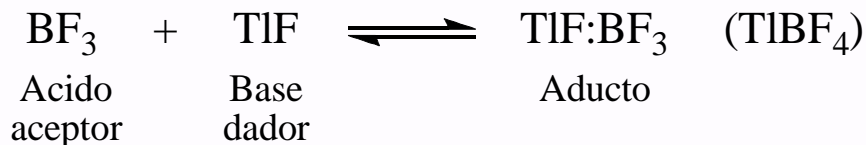
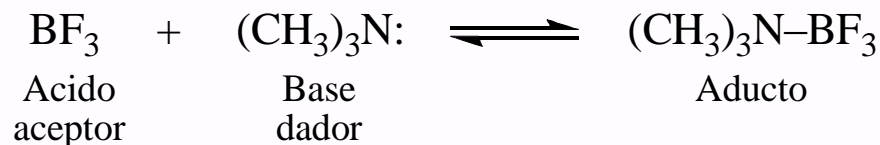
## Lewis

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.

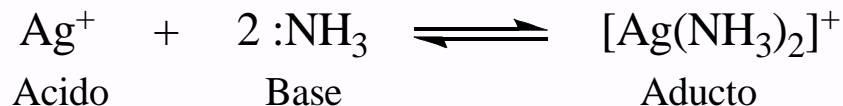
**Base:** Sustancia que puede ceder un par de electrones para compartir por disponer en su capa de valencia de pares de electrones sin compartir, dador de electrones.

**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<sup>+</sup>.  
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.



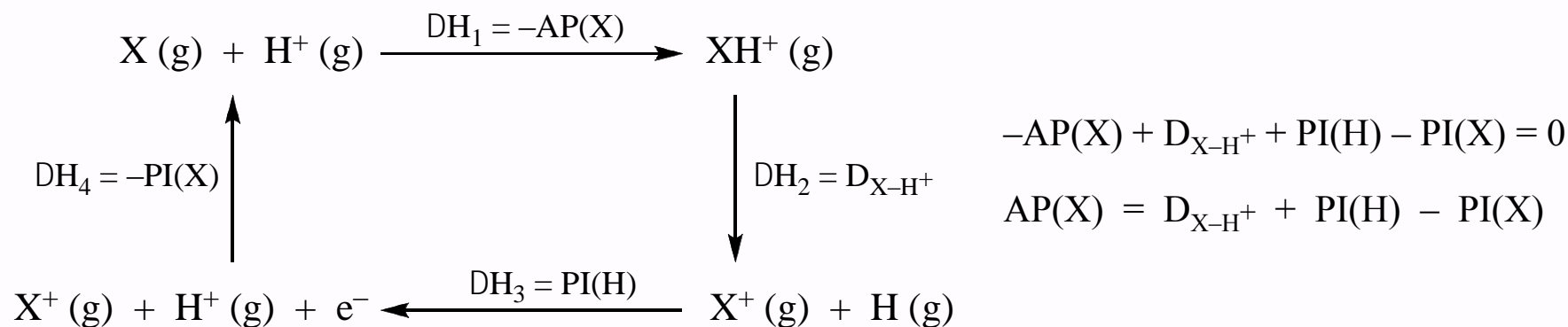
## Medida de la fortaleza Acido-Base

### 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**

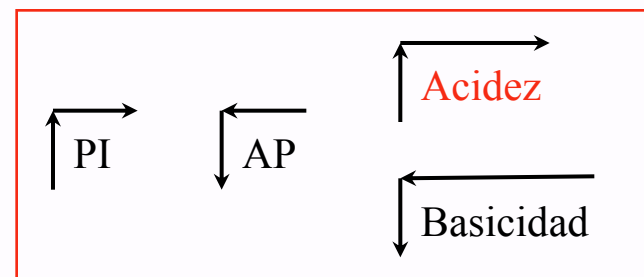
**Fig - 123**

	CH <sub>4</sub>		NH <sub>3</sub>		H <sub>2</sub> O		HF
IE <sup>a</sup>	12.7		10.2		12.6		16.0
PA <sup>b</sup>	552	<	854	>	697	>	399
			∇		∧		∧
	SiH <sub>4</sub>		PH <sub>3</sub>		H <sub>2</sub> S		HCl
IE	11.7		10.0		10.5		12.7
PA	~648	<	789	>	712	>	564
			∇		∧		∧
			AsH <sub>3</sub>		H <sub>2</sub> 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** ↑



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

Anomalía NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>

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)<sup>a</sup>**

Fig - 124

Acidity order					Proton affinities					
CH <sub>4</sub>	<	NH <sub>3</sub>	<	H <sub>2</sub> O	<	HF	CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>
^		^		^		^	1743	1689	1635	1554
SiH <sub>4</sub>	<	PH <sub>3</sub>	<	H <sub>2</sub> S	<	HCl	SiH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SH <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
^		^		^		^	1554	1550	1478	1395
GeH <sub>4</sub>	≈	AsH <sub>3</sub>	<	H <sub>2</sub> Se	<	HBr	GeH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	AsH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SeH <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>
				^		^	1509	1500	1420	1354
				HI						I <sup>-</sup>
										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<sup>-</sup>) = +AE (F)

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

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

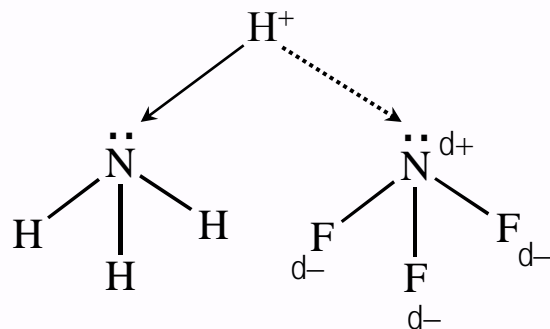
\* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 313.

\* 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 (NH<sub>3</sub>) < PI (NF<sub>3</sub>) 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 NF<sub>3</sub> mucho menos básico que NH<sub>3</sub>

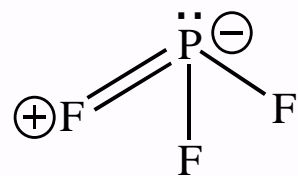
$$\text{PI (NH}_3\text{)} < \text{PI (NF}_3\text{)} \quad (\Delta = 268 \text{ kJ/mol})$$

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

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

### Acidos Protónicos – Efectos de Resonancia

PI (PH<sub>3</sub>) < PI (PF<sub>3</sub>) 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  $\sigma$ , es devuelta al P en forma de enlace  $\pi$ , P dispone de más electrones, menos retenidos.

PI (PF<sub>3</sub>) menor de lo esperado,

AP (PF<sub>3</sub>) mayor de lo esperado

PF<sub>3</sub> más básico de lo esperado

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

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

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

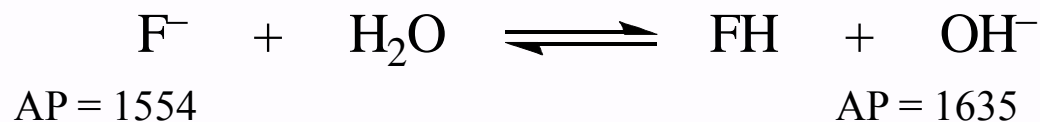
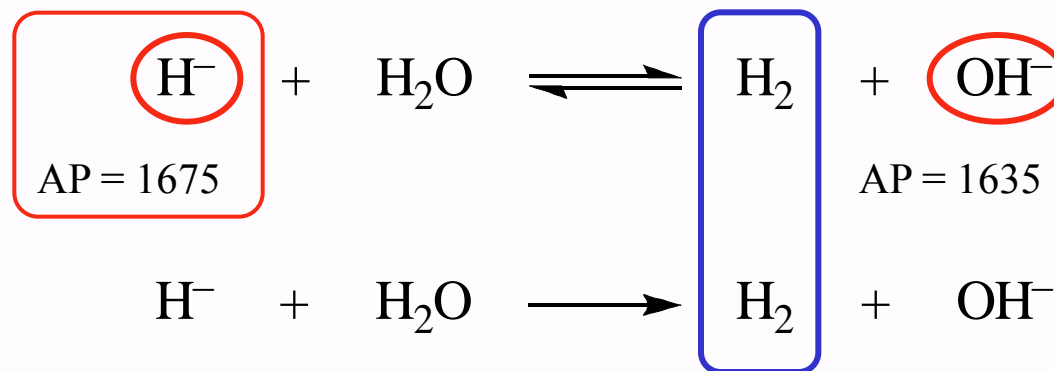
## Medida de la fortaleza Acido-Base

### 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

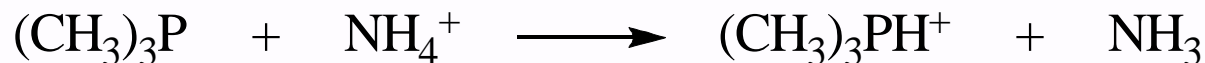
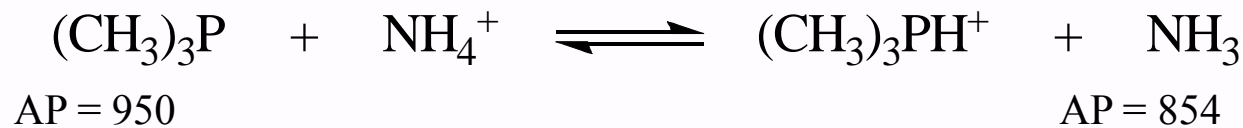
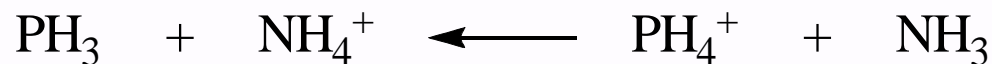
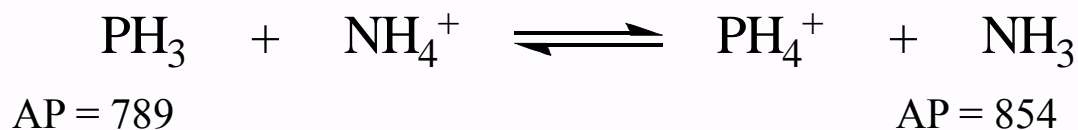


## Medida de la fortaleza Acido-Base

### 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  $r^+ \downarrow, q^+ \uparrow$

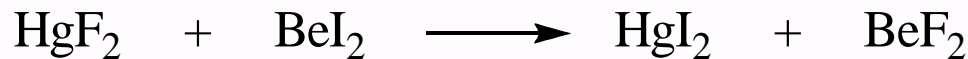
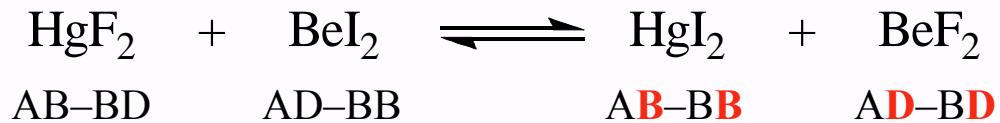
Acidos Blandos – AB – Cationes grandes o con poca carga.  
Cationes poco polarizantes  $r^+ \uparrow, q^+ \downarrow$

#### 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

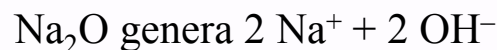
**Oxidos básicos:** Se disuelven en ácidos

Oxidos Binarios en medio acuoso:

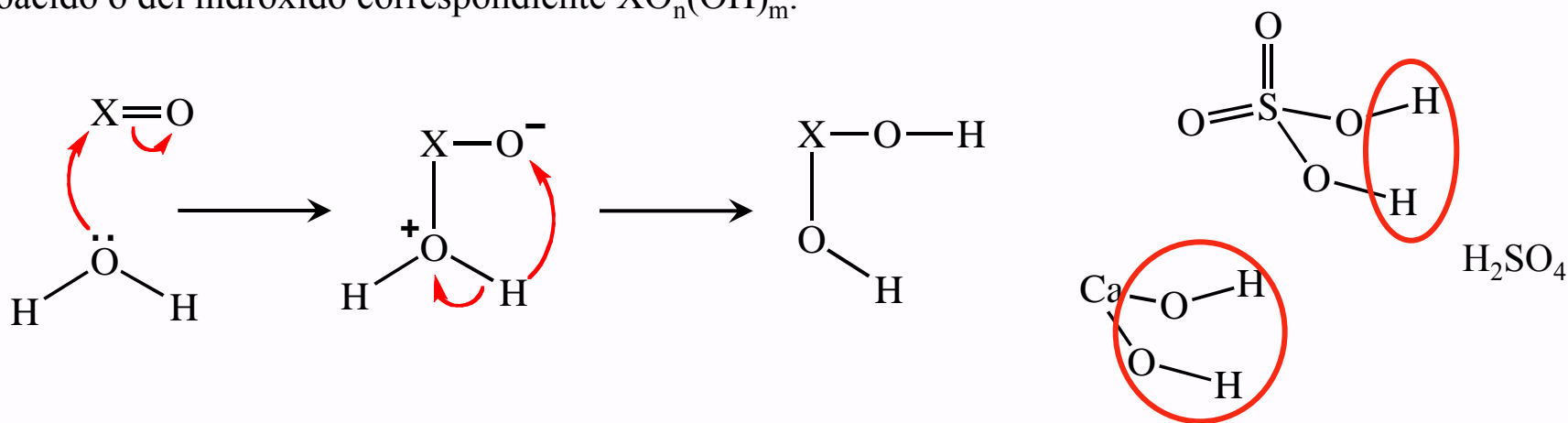
**Oxidos ácidos:** Generan aniones y medio ácido



**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 <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
B F	B D	Anfótero	A D	A	A F	A Muy F
Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>			PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>

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+)

$\text{Na}_2\text{O}$        $\text{XOH}$  básico, genera  $\text{X}^+$  y  $\text{OH}^-$ ,  
el enlace es básicamente iónico  
rompe generando  $\text{X}^+$  y  $\text{OH}^-$ .

Grupo ↓,  $r$  ↑,

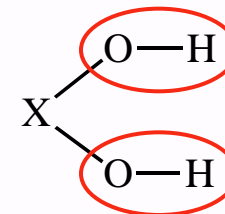
$\text{M}^+\text{OH}^-$ ,  $r^+$  ↑, AB más blando, fortaleza enlace ↓,  $[\text{OH}^-]$  ↑, basicidad ↑

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

$\text{X}^+$  Acido **Bando**

$\text{OH}^-$  Base **Dura**

$\text{X}^+$  y  $\text{OH}^-$



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

$\text{Cl}_2\text{O}_7$        $\text{XOH}$  ácido, genera  $\text{XO}^-$  y  $\text{H}^+$ ,  
el enlace está muy polarizado, básicamente covalente  
rompe generando  $\text{XO}^-$  y  $\text{H}^+$ .

Grupo ↑,  $r$  ↓,

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

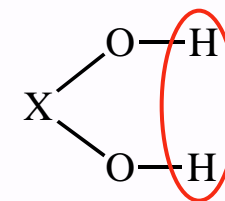
$\text{HClO}_4 > \text{HBrO}_4 > \text{HIO}_4$

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

$\text{X}^+$  Acido **Duro**

$\text{OH}^-$  Base **Dura**

$\text{XO}^-$  y  $\text{H}^+$



## 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+)

$\text{Na}_2\text{O}$        $\text{XOH}$  básico, genera  $\text{X}^+$  y  $\text{OH}^-$ ,  
el enlace es básicamente iónico  
rompe generando  $\text{X}^+$  y  $\text{OH}^-$ .

Grupo ↓, r ↑,

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

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

**Derecha** – Cation pequeño y con cargado positivamente (7+)

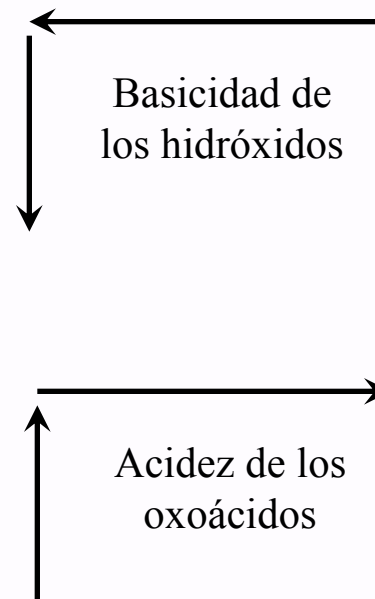
$\text{Cl}_2\text{O}_7$        $\text{XOH}$  ácido, genera  $\text{XO}^-$  y  $\text{H}^+$ ,  
el enlace esta muy polarizado, básicamente covalente  
rompe generando  $\text{XO}^-$  y  $\text{H}^+$ .

Grupo ↑, r ↓,

$\text{M}^+\text{OH}^-$ ,  $r^+$  ↓,  $q^+$  ↑, 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 <sup>-</sup> Base Dura	
Cr <sup>II</sup> O	radio grande, carga pequeña	Cr <sup>2+</sup> Acido Blando	básico
Cr <sub>2</sub> <sup>III</sup> O <sub>3</sub>		Anfótero	
Cr <sup>VI</sup> O <sub>3</sub>	radio pequeño, carga máxima En agua da H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> de fortaleza similar al H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	“Cr <sup>6+</sup> ” Acido Duro	ácido

## Medida de la fortaleza Acido-Base

### Comportamiento ácido-base de óxidos binarios y acuo-cationes

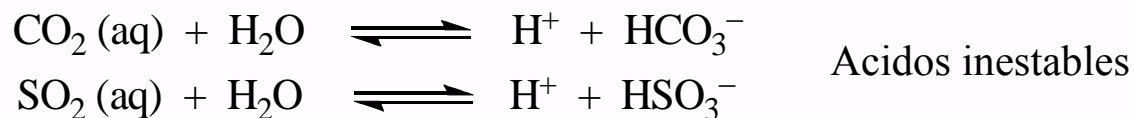
### Fuerza relativa de ácidos y bases de óxidos binarios y oxoaniones

**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 <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	H <sub>6</sub> TeO <sub>6</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	
$pK_1$	6.73	≈ -3	≈ -3	7.68	9.14	
$pK_2$	10.33	1.92	1.92	11.29		
	HNO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>
$pK_1$	-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 <sub>2</sub>	HClO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>	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  $\text{HClO}$  son ácidos débiles ( $n = 0$ )

$\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $n = 2$ ) ácido más fuerte que  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ( $n = 1$ )

$\text{HNO}_3$  ( $n = 2$ ) ácido más fuerte que  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $n = 1$ )

$$pK_2 = 12 - 5n$$

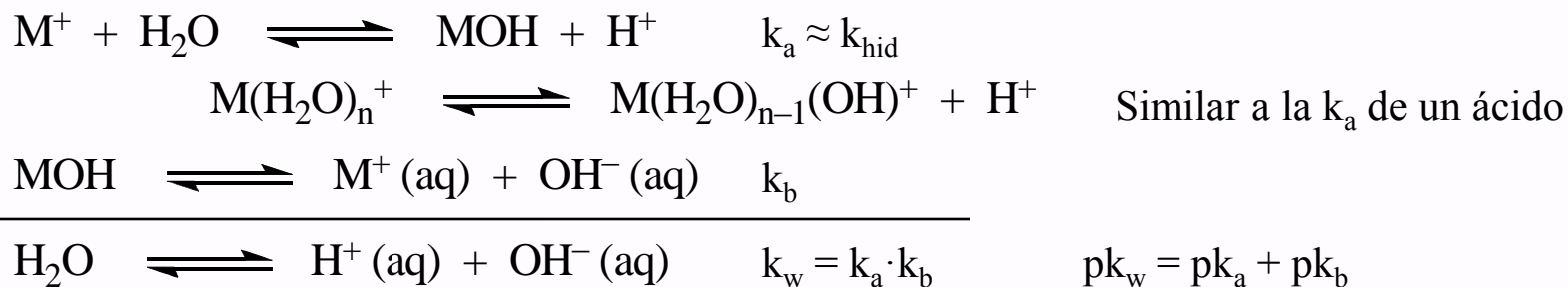
$pK \downarrow, K \uparrow, \text{acidez} \uparrow$

## Medida de la fortaleza Acido-Base

### Comportamiento ácido-base de óxidos binarios y acuocaciones

### Hidrólisis y aquoácidos – Iones Metálicos

La hidrólisis de un cation, 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<sup>+</sup> 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<sup>+</sup> radio mayor ⇒ NaOH más básico ⇒ Na<sup>+</sup> menos hidrólisis, menos ácido

NaOH base más fuerte que el LiOH ⇒ Li<sup>+</sup> más ácido que Na<sup>+</sup>

KOH, RbOH, CsOH bases cada vez más fuertes

K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> se hidrolizan cada vez menos



## Medida de la fortaleza Acido-Base

### Comportamiento ácido-base de óxidos binarios y acuocaciones

### Hidrólisis y aquoácidos – Iones Metálicos

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

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



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

$\text{Be}^{2+}$  más hidrolizado que  $\text{Li}^+$

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

Alcalinos y alcalinotérreos, interacciones puramente electrostáticas.

Al movernos más a la derecha, participación creciente del enlace covalente por aumentar considerablemente en 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

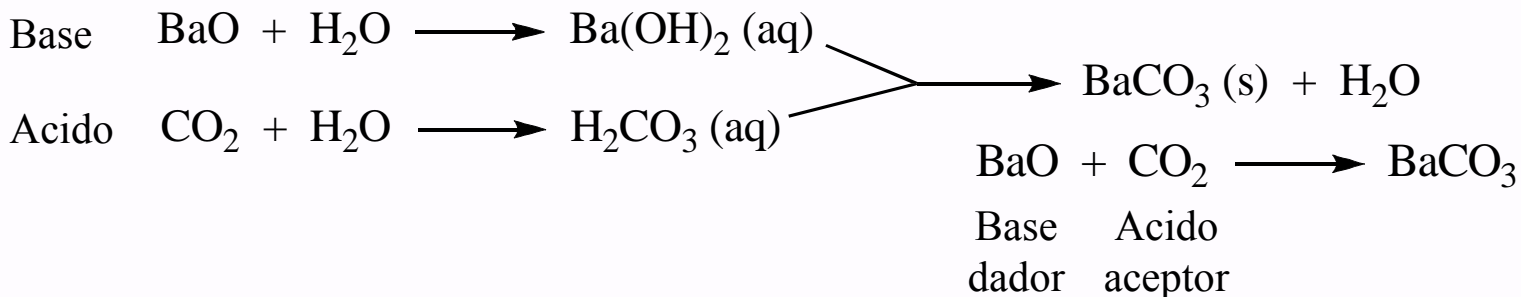
$N_2O_3$       forma anión nitrito,  $NO_2^-$ , en medio básico  
                  forma catión nitrosilo,  $NO^+$ , en medio muy ácido

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

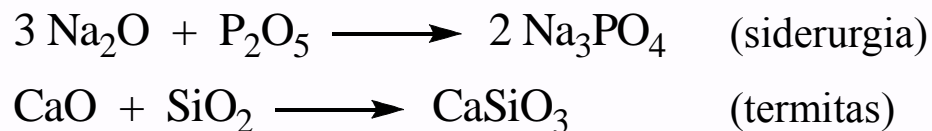
## Medida de la fortaleza Acido-Base

### Conceptos No Prácticos de las Reacciones Acido-Base

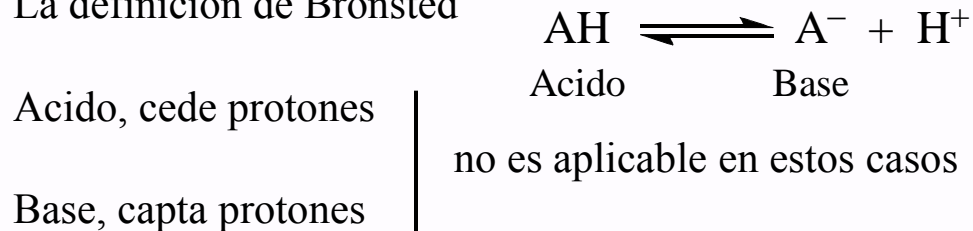
#### Concepto de Lux



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



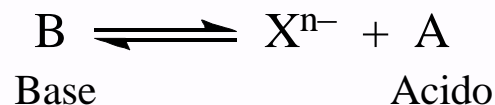


## Medida de la fortaleza Acido-Base

### Conceptos No Próticos de las Reacciones Acido-Base

#### Concepto de Lux

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 asociados con reacciones ácido-base próticas.

Lewis señaló que compuestos No próticos pueden exhibir propiedades ácido-base, tales como  $\text{SO}_3$  (ac),  $\text{SnCl}_4$  (ac),  $\text{AlCl}_3$  (ac) y  $\text{BF}_3$  (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 <sub>3</sub>	Conforme <i>aumenta la electronegatividad de los sustituyentes</i> , retiran densidad electrónica del átomo central, aumenta su avidez por capturar electrones, <i>aumenta la acidez</i> del ácido de Lewis
BCl <sub>3</sub>	
BBr <sub>3</sub>	
BI <sub>3</sub>	

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

:NF <sub>3</sub>	Conforme <i>aumenta la electronegatividad de los sustituyentes</i> , 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
:NH <sub>3</sub>	

## Medida de la fortaleza Acido-Base

### Conceptos No Próticos 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

Referencia como AD H<sup>+</sup>  
AB CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>



$K_{\text{eq}} \uparrow$ , 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  $K_{\text{eq}}$  coincide con el orden de dureza blandura

$K_{\text{eq}}$  mayor, base más blanda

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

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

Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, ... son ácidos duros  
Na<sup>+</sup> es más duro que K<sup>+</sup>, pero más blando que Li<sup>+</sup>

**Medida de la fortaleza Acido-Base**

**Conceptos No Prácticos 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
<b>Hard bases</b>
NH <sub>3</sub> , RNH <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , O <sup>2-</sup> , ROH, RO <sup>-</sup> , R <sub>2</sub> O CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> F <sup>-</sup> (Cl <sup>-</sup> )
<b>Borderline bases</b>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N, N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , N <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> Br <sup>-</sup>
<b>Soft bases</b>
H <sup>-</sup> R <sup>-</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , CN <sup>-</sup> , RNC, CO SCN <sup>-</sup> , R <sub>3</sub> P, (RO) <sub>3</sub> P, R <sub>3</sub> As R <sub>2</sub> S, RSH, RS <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> I <sup>-</sup>

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

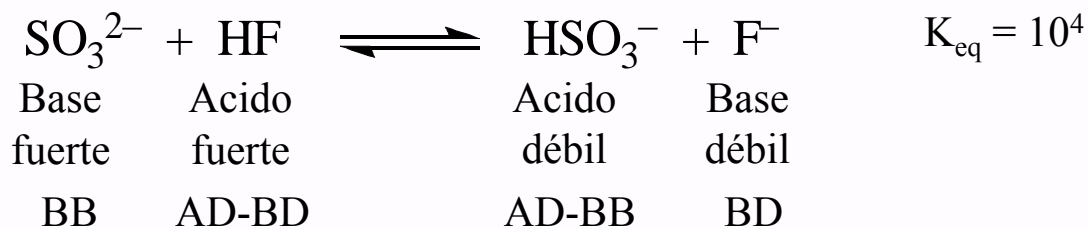
Duro-blando, alude a la especial estabilidad de las interacciones duro-duro y blando-blando, que debe distinguirse claramente de la fuerza inherente del sistema ácido o base.

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

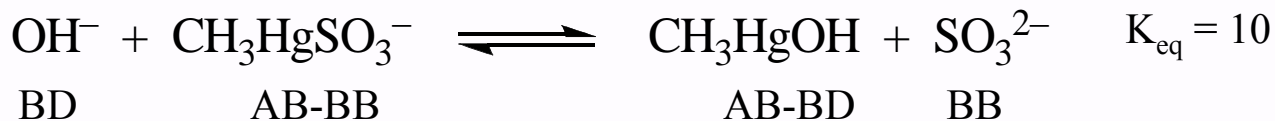
$\text{SO}_3^{2-}$  y  $\text{Et}_3\text{P}$  son dos bases blandas,  $\text{Et}_3\text{P}$  es unas  $10^7$  veces más fuerte que  $\text{SO}_3^{2-}$  (ref  $\text{H}^+/\text{MeHg}^+$ ).

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

$\text{SO}_3^{2-}$  (base más fuerte) desplaza al  $\text{F}^-$  (base más débil), a partir de un ácido duro  $\text{H}^+$



$\text{OH}^-$  (base muy fuerte) desplaza al  $\text{SO}_3^{2-}$  (base más débil), a partir de un ácido blando  $\text{MeHg}^+$



## 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.

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

$\text{SO}_3^{2-}$  y  $\text{Et}_3\text{P}$  son dos bases blandas,  $\text{Et}_3\text{P}$  es unas  $10^7$  veces más fuerte que  $\text{SO}_3^{2-}$  (ref  $\text{H}^+/\text{MeHg}^+$ ).

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.

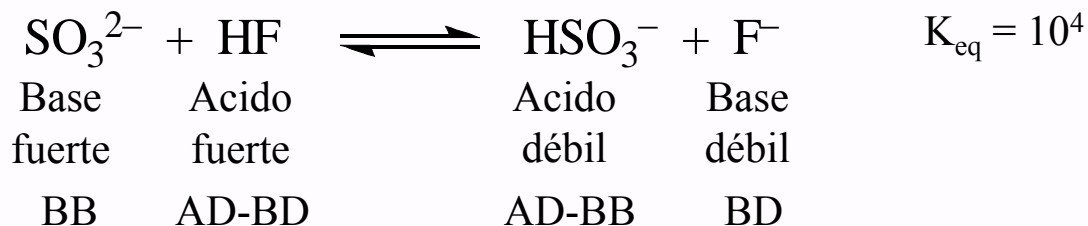
Sólo “*aparentemente*”, puesto que si se encuentra una situación competitiva, se aplica la regla duro-blando.

**Medida de la fortaleza Acido-Base**

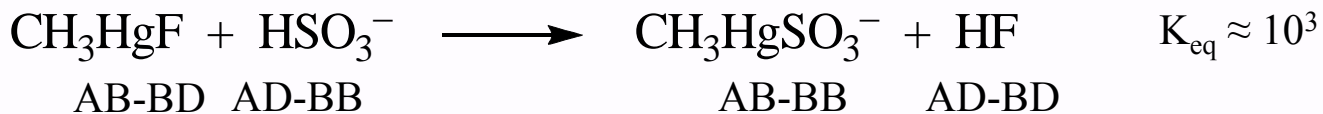
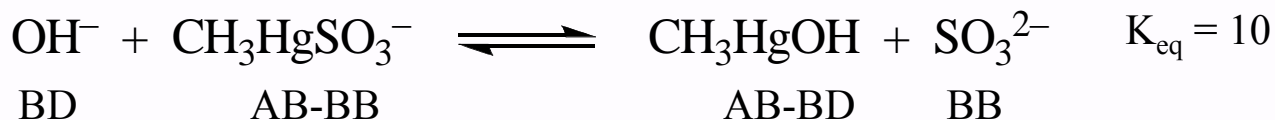
**Conceptos No Próticos de las Reacciones Acido-Base**

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

SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (base más fuerte) desplaza al F<sup>-</sup> (base más débil), a partir de un ácido duro H<sup>+</sup>



OH<sup>-</sup> (base muy fuerte) desplaza al SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (base más débil), a partir de un ácido blando MeHg<sup>+</sup>



## 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<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) – (F<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>)

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

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<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>) – (Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)

Acidos blandos, cationes de transición que NO tienen configuración de Gas Noble, luego son más polarizantes, muy en particular los cationes con configuración “d<sup>10</sup>”.

Bases blandas, fuertemente polarizables, unidas a ácidos polarizantes.

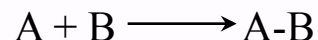
Una mayor polarización apoya la existencia de una interacción covalente.



## 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  $C_A = 2$

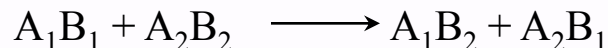
$E_B, C_B$  Son los parámetros de la base

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.

Base	Fig - 129	$E_B$	$C_B$	$T_B$
NH <sub>3</sub>		2.31	2.04	0.56
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>		2.16	3.12	0.59
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH		1.80	4.21	0.64
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N		1.21	5.61	0.75
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>		2.35	3.30	0.54
HC(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> N		0.80	6.72	0.83
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N		1.78	3.54	0.73
CH <sub>3</sub> CN		1.64	0.71	0.83
HC(O)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (dmf)		2.19	1.31	0.74
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O		1.80	1.63	0.76
O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O		1.86	1.29	0.71
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO (dmsO)		2.40	1.47	0.65
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O		1.68	1.50	0.73
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S		0.25	3.75	1.07
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P		1.46	3.44	0.90

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

La Piridina tendría un comportamiento intermedio entre una amina 1<sup>a</sup> y una amina 2<sup>a</sup>

\* 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.

4.1.- Conceptos Acido-Base

Profesor: Rafael Aguado Bernal

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<sup>a-c</sup>

Acid	$E_A$	$C_A$	$R_A$	Acid	$E_A$	$C_A$	$R_A$
I <sub>2</sub>	0.50	2.00	—	H <sup>+</sup>	45.00	13.03	130.21
H <sub>2</sub> O	1.54	0.13	0.20	Li <sup>+</sup>	11.72	1.45	24.21
H <sub>2</sub> S	0.77	1.46	0.56	K <sup>+</sup>	3.78	0.10	20.79
HF	2.03	0.30	0.47	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4.31	4.31	18.52
HCl	3.69	0.74	0.55	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3.21	0.70	20.72
HCN	1.77	0.50	0.54	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	2.60	1.33	15.95
CH <sub>3</sub> OH	1.25	0.75	0.39	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	1.96	2.36	8.33
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1.34	0.69	0.41	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NH <sup>+</sup>	1.81	1.33	21.72
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	2.27	1.07	0.39	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	13.27	7.89	20.01
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	1.36	0.51	0.48	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	11.39	6.03	7.36
HCCl <sub>3</sub>	1.49	0.46	0.45	(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	11.21	4.66	2.34
HCF <sub>3</sub>	1.32	0.91	0.27	(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> H <sup>+</sup>	10.68	4.11	-3.25
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	1.72	0.86	0.63	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	19.70	12.61	55.09
B(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.54	1.22	0.84				
B(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1.70	2.71	0.61				
PF <sub>3</sub>	0.61	0.36	0.87				
AsF <sub>3</sub>	1.48	1.14	0.78				
SO <sub>2</sub>	0.56	1.52	0.86				
Base	$E_B$	$C_B$	$T_B$	Base	$E_B$	$C_B$	$T_B$
NH <sub>3</sub>	2.31	2.04	0.56	CH <sub>3</sub> OH	1.80	0.65	0.70
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	2.16	3.12	0.59	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1.85	1.09	0.70
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	1.80	4.21	0.64	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.70	0.45	0.81
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	1.21	5.61	0.75	H <sub>2</sub> S	0.04	1.56	1.13
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	2.35	3.30	0.54	HCN	1.19	0.10	0.90
HC(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> N	0.80	6.72	0.83	H <sub>2</sub> O	2.28	0.10	0.43
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	1.78	3.54	0.73				
CH <sub>3</sub> CN	1.64	0.71	0.83	F <sup>-</sup>	9.73	4.28	37.40
HC(O)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (dmf)	2.19	1.31	0.74	Cl <sup>-</sup>	7.50	3.76	12.30
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	1.80	1.63	0.76	Br <sup>-</sup>	6.74	3.21	5.86
O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	1.86	1.29	0.71	I <sup>-</sup>	5.48	2.97	6.26
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO (dmsO)	2.40	1.47	0.65	CN <sup>-</sup>	7.23	6.52	9.20
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	1.68	1.50	0.73	OH <sup>-</sup>	10.43	4.60	50.73
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	0.25	3.75	1.07	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	10.03	4.42	33.77
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 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 <sub>2</sub>	0.50	2.00	—	H <sup>+</sup>	45.00	13.03	130.21
H <sub>2</sub> O	1.54	0.13	0.20	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	19.70	12.61	55.09
SO <sub>2</sub>	0.56	1.52	0.85	Li <sup>+</sup>	11.72	1.45	24.21
HF <sup>b</sup>	2.03	0.30	0.47	K <sup>+b</sup>	3.78	0.10 <sup>b</sup>	20.79
HCN <sup>b</sup>	1.77	0.50	0.54	NO <sup>+b</sup>	0.1 <sup>b</sup>	6.86	45.99
CH <sub>3</sub> OH	1.25	0.75	0.39	NH <sub>4</sub> <sup>+b</sup>	4.31	4.31	18.52
H <sub>2</sub> S <sup>b</sup>	0.77	1.46	0.56	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+b</sup>	3.21	0.70	20.72
HCl <sup>b</sup>	3.69	0.74	0.55	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+b</sup>	1.96	2.36	8.33
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	2.27	1.07	0.39	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NH <sup>+b</sup>	1.81	1.33	21.72
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	1.36	0.51	0.48	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+b</sup>	2.43	2.05	11.81
HCCl <sub>3</sub>	1.49	0.46	0.45	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+b</sup>	2.60	1.33	15.95
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H <sup>b</sup>	1.72	0.86	0.63	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	13.27	7.89	20.01
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	2.07	1.06	0.38	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	11.39	6.03	7.36
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1.34	0.69	0.41	(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	11.21	4.66	2.34
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	1.14	0.90	0.46	(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> H <sup>+b</sup>	10.68	4.11	3.25
PF <sub>3</sub> <sup>b</sup>	0.61	0.36	0.87	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Sn <sup>+</sup>	7.05	3.15	26.93
B(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>b</sup>	0.54	1.22	0.84	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Ni <sup>+</sup>	11.88	3.49	32.64
AsF <sub>3</sub> <sup>b</sup>	1.48	1.14	0.78	(CH <sub>3</sub> )NH <sub>3</sub> <sup>+b</sup>	2.18	2.38	20.68
Fe(CO) <sub>5</sub> <sup>b</sup>	0.10	0.27	1.00				
CHF <sub>3</sub> <sup>b</sup>	1.32	0.91	0.27				
B(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>b</sup>	1.70	2.71	0.61				
Base <sup>c</sup>	$E_B$	$C_B$	$T_B$	Base <sup>c</sup>	$E_B$	$C_B$	$T_B$
NH <sub>3</sub>	2.31	2.04	0.56	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NO	2.29	2.33	0.67
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	2.16	3.12	0.59	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P	1.46	3.44	0.90
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	1.80	4.21	0.64	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	1.68	1.50	0.73
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	1.21	5.61	0.75	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	0.25	3.75	1.07
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	2.35	3.30	0.54	CH <sub>3</sub> OH	1.80	0.65	0.70
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	1.32	5.73	0.76	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1.85	1.09	0.70
HC(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> N	0.80	6.72	0.83 <sup>d</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.70	0.45	0.81
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	1.78	3.54	0.73	H <sub>2</sub> S <sup>b</sup>	0.04	1.56	1.13
4-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	1.74	3.93	0.73 <sup>d</sup>	HCN <sup>b</sup>	1.19	0.10	0.90
3-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	1.76	3.72	0.74 <sup>d</sup>	H <sub>2</sub> CO <sup>b</sup>	1.56	0.10	0.76
3-ClC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	1.78	2.81	0.75 <sup>d</sup>	CH <sub>3</sub> Cl <sup>b</sup>	2.54	0.10	0.23
CH <sub>3</sub> CN	1.64	0.71	0.83	CH <sub>3</sub> CHO <sup>b</sup>	1.76	0.81	0.74
CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>3</sub>	1.74	1.26	0.80	H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	2.28	0.10	0.43
CH <sub>3</sub> C(O)OCH <sub>3</sub>	1.63	0.95	0.86	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH <sup>b</sup>	1.92	1.22	0.71
CH <sub>3</sub> C(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.62	0.98	0.89	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN <sup>b</sup>	1.75	0.62	0.85
HC(O)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.19	1.31	0.74 <sup>d</sup>	F <sup>-</sup>	9.73	4.28	37.40
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	1.80	1.63	0.76	Cl <sup>-b</sup>	7.50	3.76	12.30
O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	1.86	1.29	0.71	Br <sup>-b</sup>	6.74	3.21	5.86
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O	1.64	2.18	0.75	I <sup>-</sup>	5.48	2.97	6.26
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> O	1.70	2.02	0.74 <sup>d</sup>	CN <sup>-</sup>	7.23	6.52	9.20
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S	0.24	3.92	1.10 <sup>d</sup>	OH <sup>-b</sup>	10.43	4.60	50.73
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	2.40	1.47	0.65	CH <sub>3</sub> O <sup>-b</sup>	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<sup>+</sup> con H<sub>2</sub>O y formas las sucesivas H(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>+</sup> (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 <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	R <sub>A</sub>
H <sup>+</sup>	45.00	13.03	130.21
Li <sup>+</sup>	11.72	1.45	24.21
K <sup>+</sup>	3.78	0.10	20.79
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4.31	4.31	18.52

Base	E <sub>B</sub>	C <sub>B</sub>	T <sub>B</sub>
CH <sub>3</sub> OH	1.80	0.65	0.70
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1.85	1.09	0.70
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.70	0.45	0.81
H <sub>2</sub> S	0.04	1.56	1.13
HCN	1.19	0.10	0.90
H <sub>2</sub> O	2.28	0.10	0.43

¿?

Acid	E <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	R <sub>A</sub>
I <sub>2</sub>	0.50	2.00	—
H <sub>2</sub> O	1.54	0.13	0.20
H <sub>2</sub> S	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.

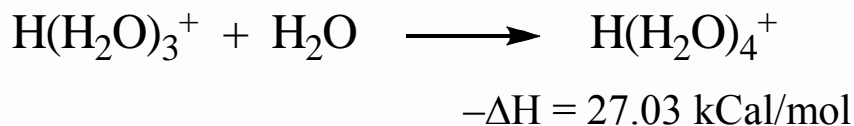
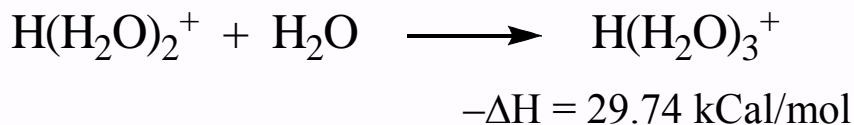
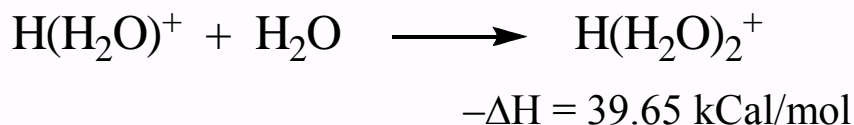
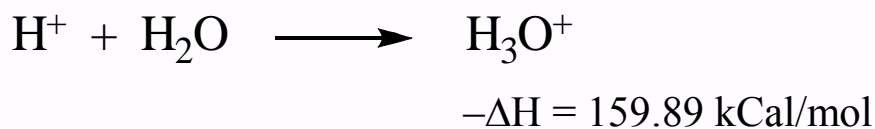
\* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 336.

## 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.

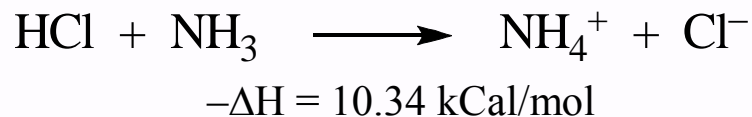
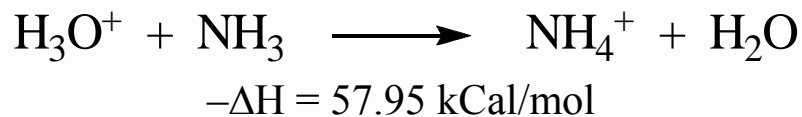
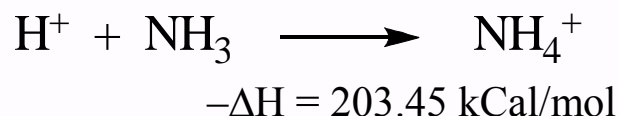
\* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 336.

## Medida de la fortaleza Acido-Base

### Ecuación de Drago-Wayland

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

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



**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). H<sub>2</sub>O es el más conocido, pero no el único importante: CCl<sub>4</sub>, 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:

- \* NH<sub>3</sub> líquido      Ejemplo de disolvente básico
- \* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>            Ejemplo de disolvente ácido
- \* BrF<sub>3</sub>                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

### NH<sub>3</sub> 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

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

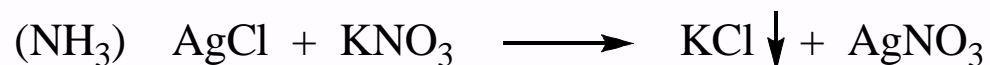
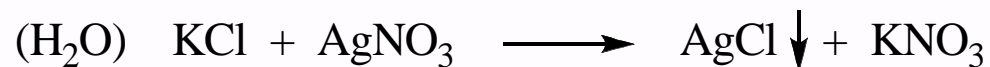
$$\epsilon (\text{NH}_3) = 26,7 \epsilon_0$$

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 NH<sub>3</sub> que conduce a una alta solubilidad de sales con iones altamente polarizables: I<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>.

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

### NH<sub>3</sub> líquido

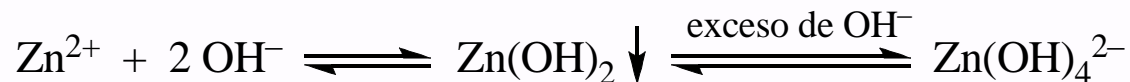
Reacción de *autoionización del disolvente*



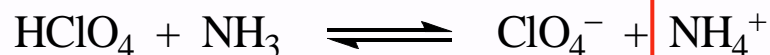
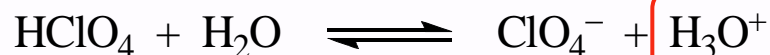
Reacciones de *neutralización* de forma similar a como sucede en agua



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 NH<sub>3</sub> para formar iones amonio – *siguen siendo ácidos en NH<sub>3</sub>*



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

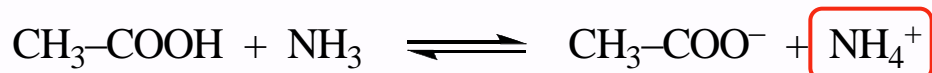
\* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 319.

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

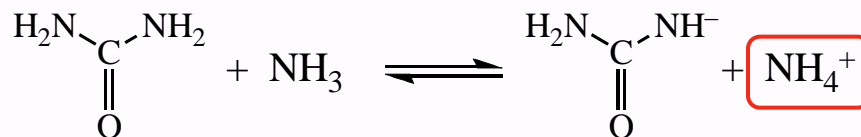
## Disolventes no acuosos

### NH<sub>3</sub> líquido

Los ácidos que se comportan como *ácidos débiles en agua*, reaccionan completamente con el NH<sub>3</sub> para formar iones amonio – *son ácidos fuertes en NH<sub>3</sub>*



Compuestos que no muestran ningún comportamiento ácido en agua, se comportan como *ácidos débiles en NH<sub>3</sub>*



NH<sub>3</sub> es un *disolvente básico*, lo que *estimula / acentúa la acidez* de los solutos

Ácidos fuertes en agua

siguen siendo ácidos fuertes en NH<sub>3</sub>

Ácidos débiles en agua

ahora son ácidos fuertes en NH<sub>3</sub>

Especies neutras en agua

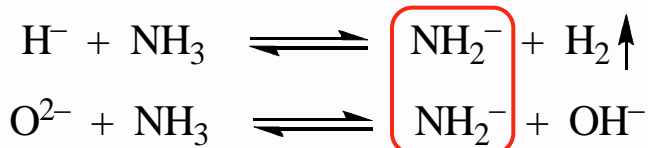
ahora son ácidos débiles en NH<sub>3</sub>

Muchas bases en agua

insolubles o bases débiles en NH<sub>3</sub>

Bases extremadamente fuertes en agua

siguen siendo bases fuertes en NH<sub>3</sub>



\* 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**

### **NH<sub>3</sub> líquido**

En Resumen: La química de las disoluciones de NH<sub>3</sub> es similar a la química de las disoluciones acuosas salvo:

- \* La mayor basicidad del NH<sub>3</sub>, que aumenta la acidez de los solutos
- \* La reducida constante dieléctrica del NH<sub>3</sub>, 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

### H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

$$T_f^a = 10,37 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_{eb}^a = 300 \text{ }^\circ\text{C}$$

Mucho más denso y viscoso que el H<sub>2</sub>O

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.

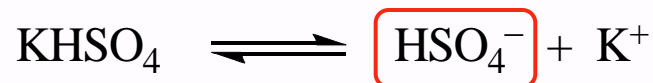
\* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 322.

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

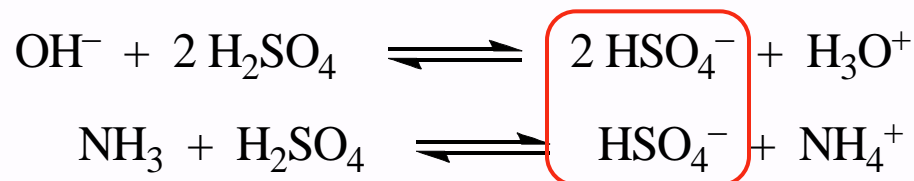
## Disolventes no acuosos

### H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

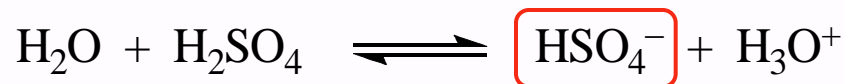
Lógicamente KHSO<sub>4</sub> es una base fuerte



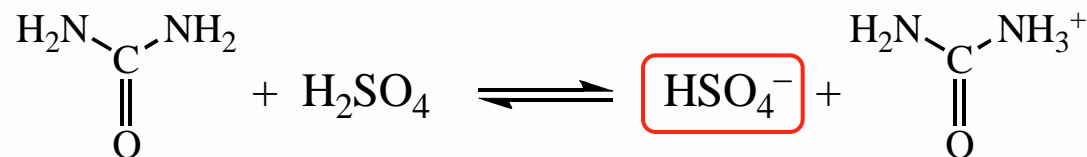
Todas las especies que son *bases en agua*, siguen siendo bases en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



El propio H<sub>2</sub>O se comporta como una *base en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*



La Urea que era *neutra en H<sub>2</sub>O*, y *ácida en NH<sub>3</sub>*, ahora es una *base en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*



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

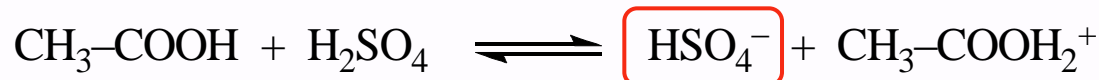
\* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 322.

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

## Disolventes no acuosos

### H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

El AcH que era *ácido débil en H<sub>2</sub>O*, y *ácido fuerte en NH<sub>3</sub>*, ahora es una *base en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*



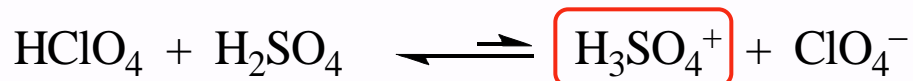
Incluso HNO<sub>3</sub> que era *ácido fuerte en H<sub>2</sub>O*, y *ácido fuerte en NH<sub>3</sub>*, ahora es una *base en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es un *disolvente muy ácido*, casi todas las especies químicas que reaccionan en disolución, lo hacen para formar HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, por lo que *son bases en este disolvente*.

¿Qué especies serán ácido en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>?

HClO<sub>4</sub>, *uno de los ácidos más fuertes que se conocen en H<sub>2</sub>O*, ahora es *ácido débil en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*



\* 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.

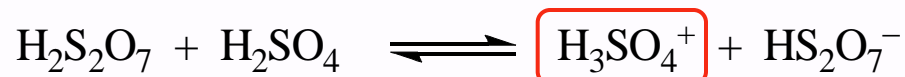
\* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 245.



## Disolventes no acuosos

### H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Una de las pocas sustancias que se comportan como un ácido en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es el disulfúrico (“*pirosulfúrico*”), formado por SO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



\* 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

### BrF<sub>3</sub>

Los disolventes anteriores (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y otros en los que no hemos entrado (HF, AcH, ...) presentan un factor común con el agua, la presencia de un H<sup>+</sup> 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 CCl<sub>4</sub> 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. CH<sub>3</sub>-C≡N, DMSO y SO<sub>2</sub>. 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 BrF<sub>3</sub>

\* 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**

**BrF<sub>3</sub>**



BrF<sub>3</sub> 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<sup>-</sup> 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  $\text{N}_2\text{O}_4$



o el  $\text{OPCl}_3$



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.