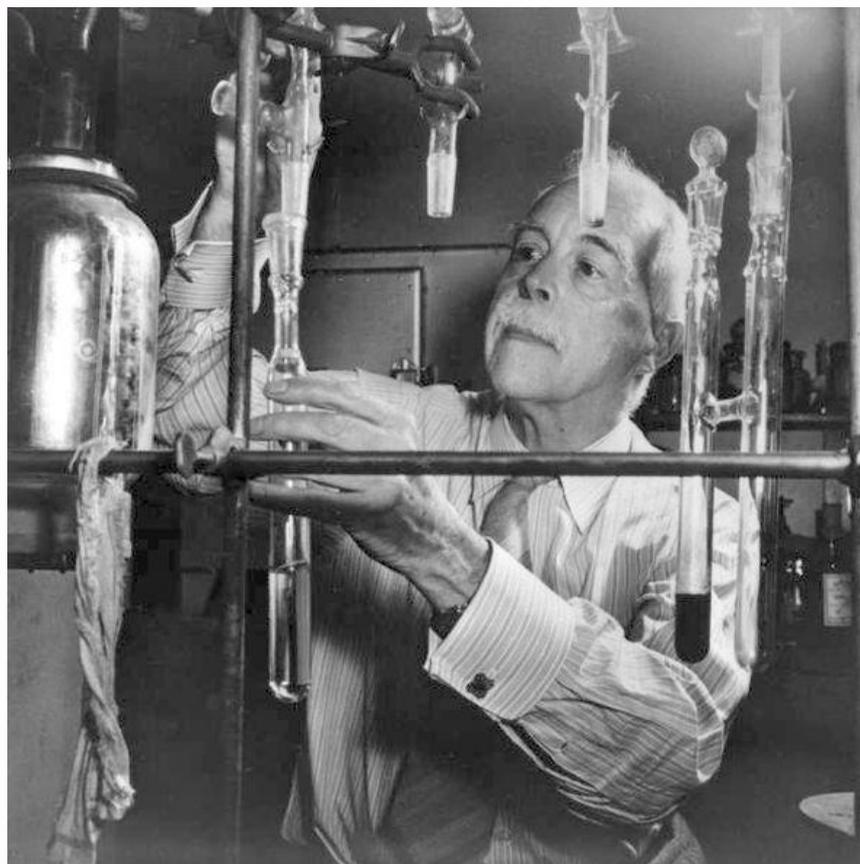


# Conceptos Acido-Base (1)



- \* 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.

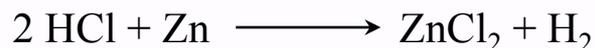
Siglo XVIII. Ácidos los que tienen sabor ácido en disolución, eran capaces de teñir de rojo el papel de tornasol, que reaccionan con álcalis para producir especies neutras (sales).

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



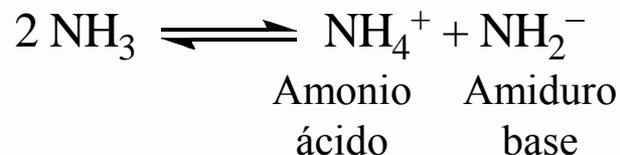
## Arrhenius y Ostwald

Basada en la disociación electrolítica

Enfocada desde la autoionización o autoprotólisis del agua:

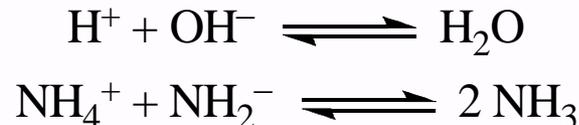


Podemos trasladar este concepto ácido-base de Arrhenius a otros disolventes que sufren procesos de autoionización



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:

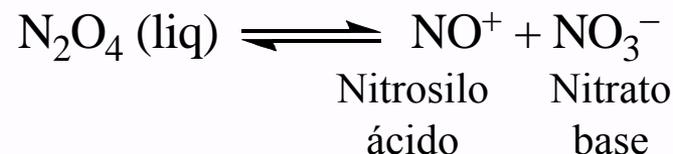


## Arrhenius y Ostwald

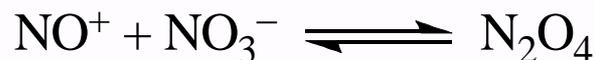
Una definición más genérica,  
basada en la autoionización del **Disolvente**:

**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.



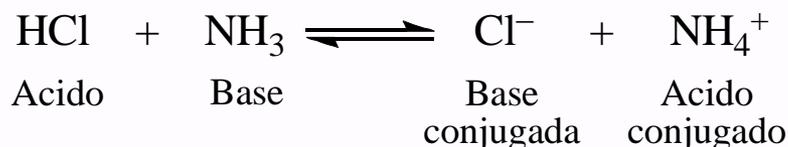
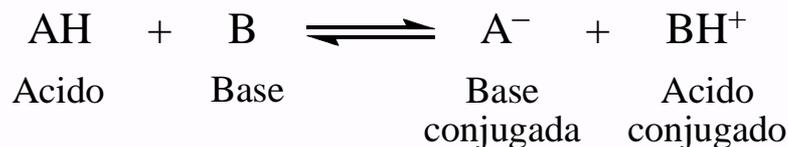
## Bronsted y Lowry

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

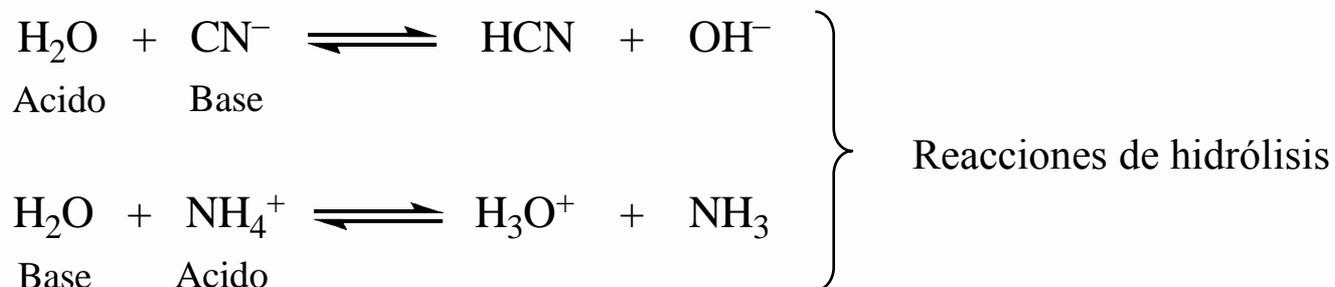
**Base:** el que capta protones al captarlos genera el **ácido conjugado** de esa base

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)

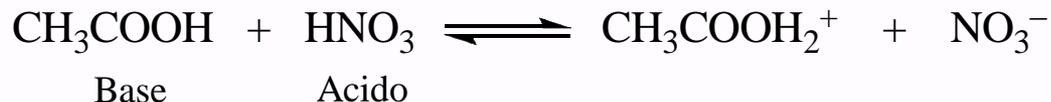
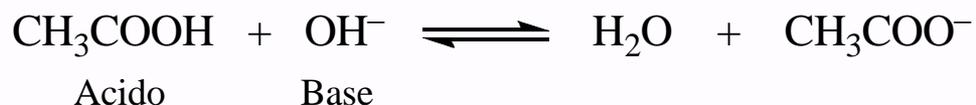


## Bronsted y Lowry

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



Otras sustancias pueden tener un comportamiento similar



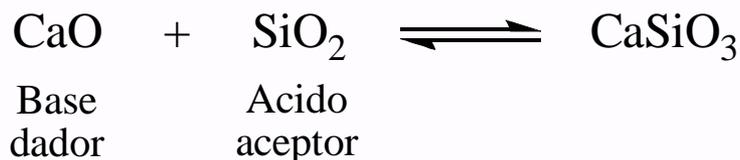
## Lux y Flood

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



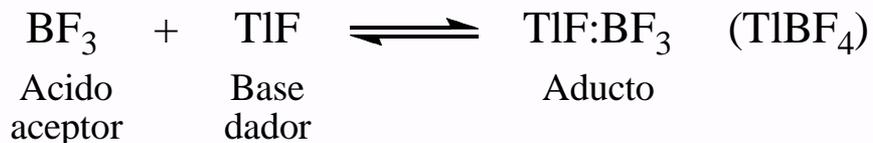
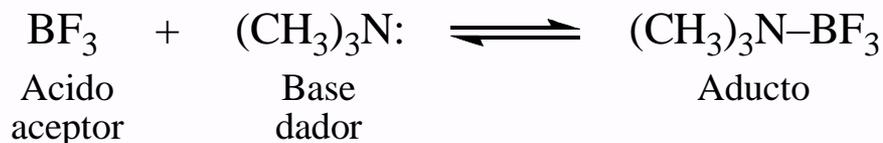
## Lewis

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.

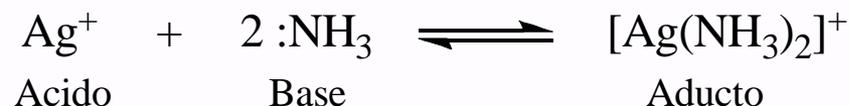
**Base:** Sustancia que puede ceder un par de electrones para compartir por disponer en su capa de valencia de pares de electrones sin compartir, dador de electrones.

**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.

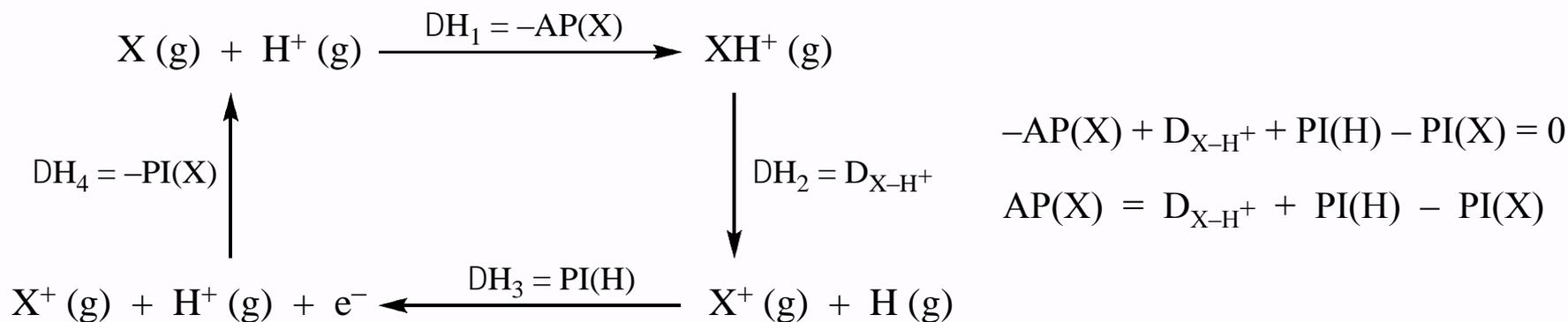
## Medida de la fortaleza Acido-Base

### 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**

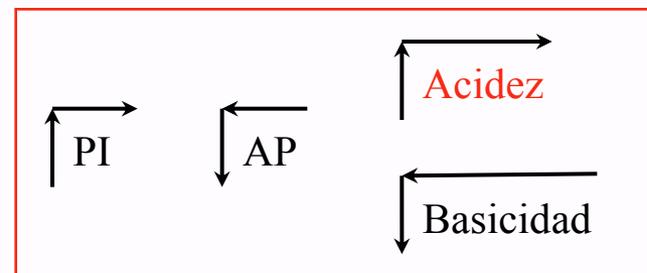
**Fig - 123**

	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

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

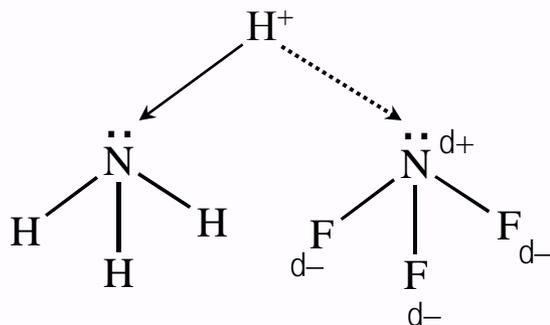
\* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 313.

\* 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>

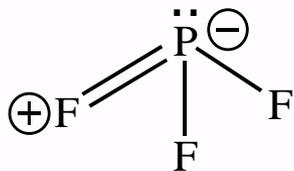
$$\text{PI (NH}_3\text{)} < \text{PI (NF}_3\text{)} \quad (\Delta = 268 \text{ kJ/mol})$$

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

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

### 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

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

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

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

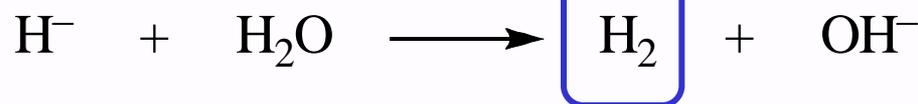
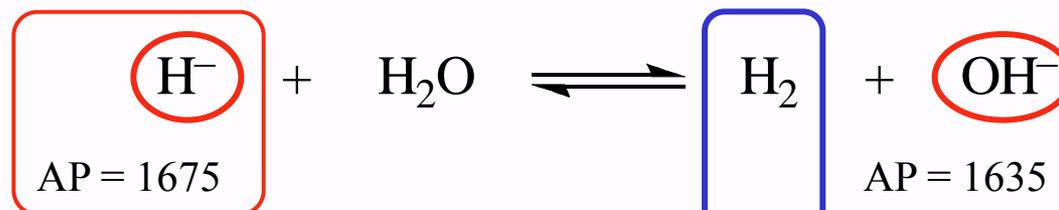
## Medida de la fortaleza Acido-Base

### 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

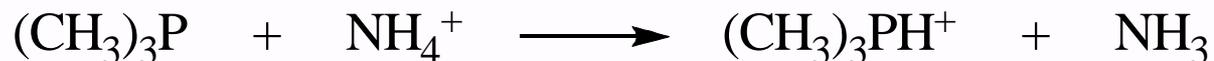
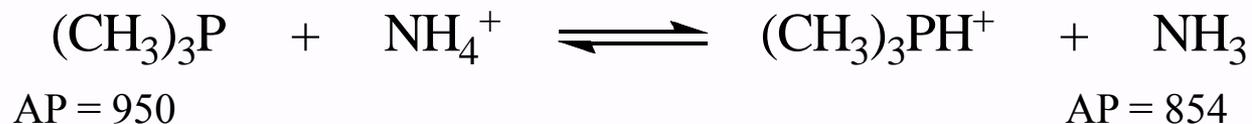


## Medida de la fortaleza Acido-Base

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

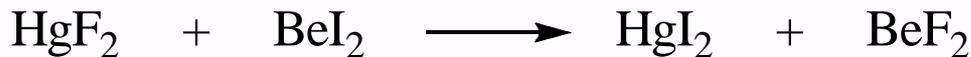
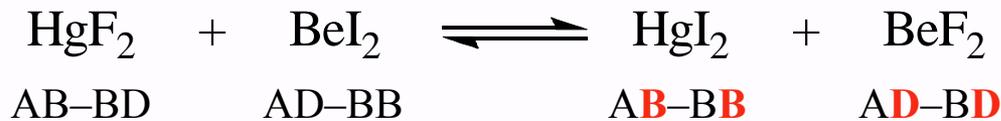
Acidos Blandos – AB – Cationes grandes o con poca carga.  
 Cationes poco polarizantes  $r^+ \uparrow, q^+ \downarrow$

**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

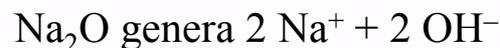
**Oxidos básicos:** Se disuelven en ácidos

Oxidos Binarios en medio acuoso:

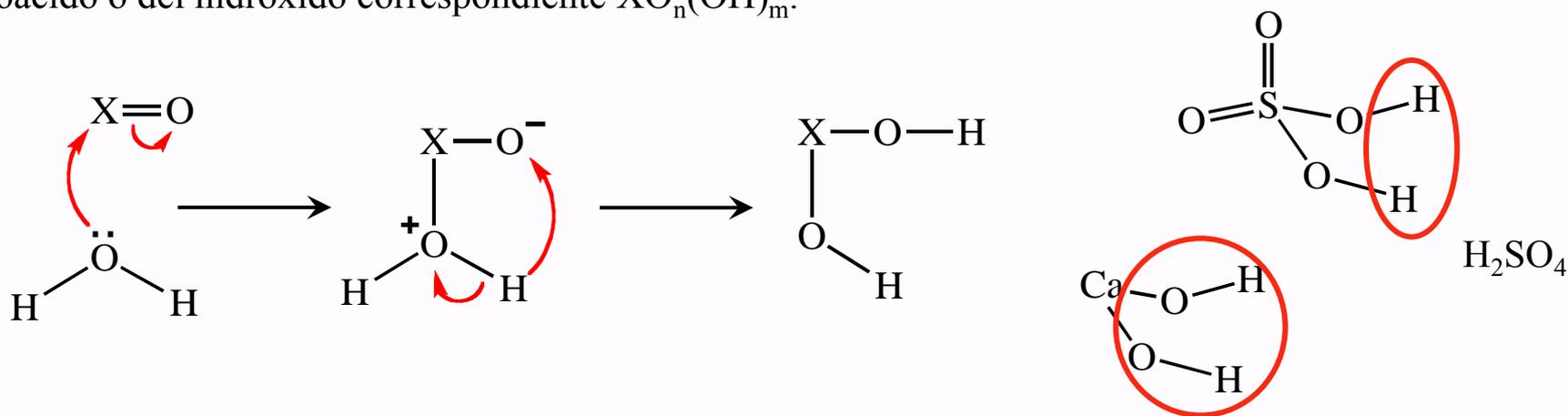
**Oxidos ácidos:** Generan aniones y medio ácido



**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 ↓,  $r$  ↑,

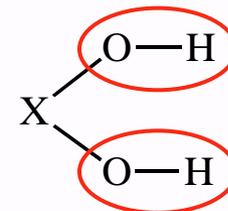
$\text{M}^+\text{OH}^-$ ,  $r^+$  ↑, AB más blando, fortaleza enlace ↓,  $[\text{OH}^-]$  ↑, basicidad ↑

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

$\text{X}^+$  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 ↑

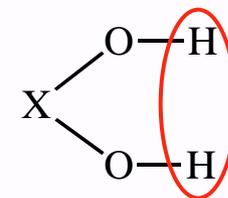
$\text{HClO}_4 > \text{HBrO}_4 > \text{HIO}_4$

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

$\text{X}^+$  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 ↑

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

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



## 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



Acidos inestables

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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $n = 1$ )

$$pK_2 = 12 - 5n$$

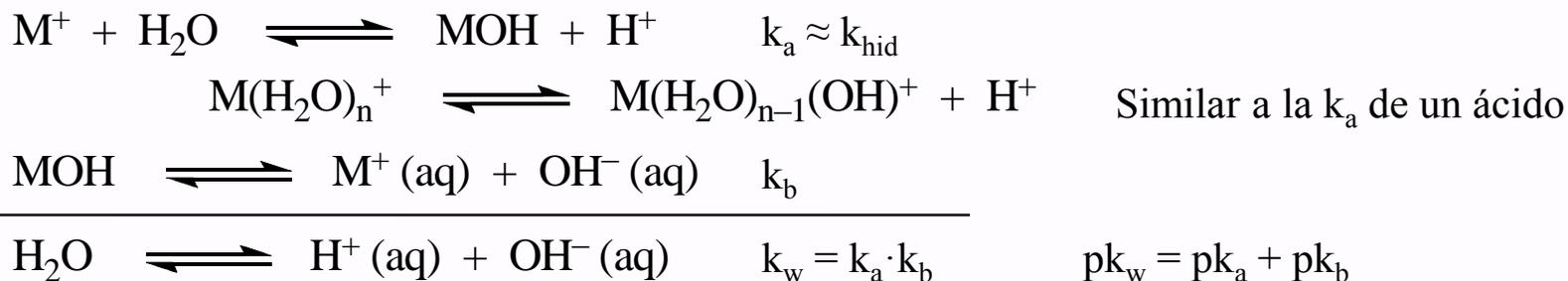
$pK \downarrow$ ,  $K \uparrow$ , acidez  $\uparrow$

## Medida de la fortaleza Acido-Base

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

#### Hidrólisis y aquoácidos – Iones Metálicos

La hidrólisis de un 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