

# Conceptos Acido-Base (3)



## 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).  $\text{H}_2\text{O}$  es el más conocido, pero no el único importante:  $\text{CCl}_4$ , 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:

- \*  $\text{NH}_3$  líquido      Ejemplo de disolvente básico
- \*  $\text{H}_2\text{SO}_4$             Ejemplo de disolvente ácido
- \*  $\text{BrF}_3$                 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

$$T_f^a = -77,7 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_{eb}^a = -33,38 \text{ }^\circ\text{C}$$

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

Menos polar que el agua

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

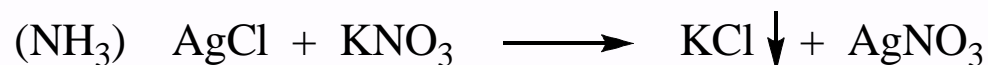
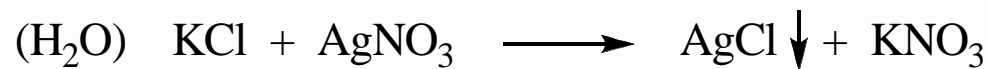
$$\epsilon(\text{NH}_3) = 26,7 \epsilon_0$$

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

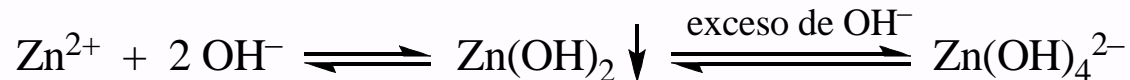
Reacción de *autoionización del disolvente*



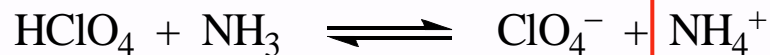
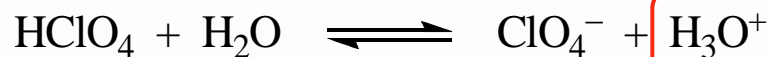
Reacciones de *neutralización* de forma similar a como sucede en agua



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.

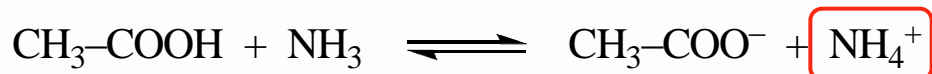
\* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 319.

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

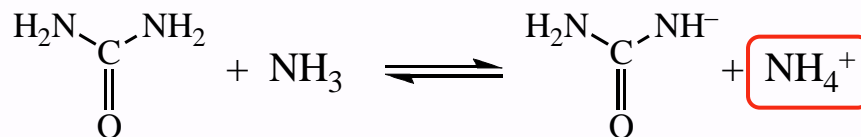
## Disolventes no acuosos

### 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

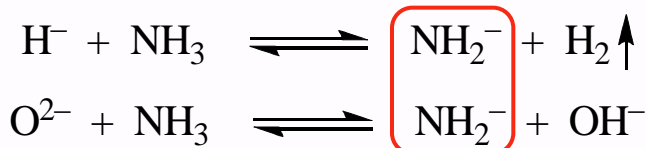
ahora son ácidos débiles en NH<sub>3</sub>

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>

$$T_f^a = 10,37 \text{ °C}$$

$$T_{eb}^a = 300 \text{ °C}$$

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.

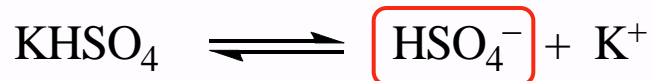
\* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 322.

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

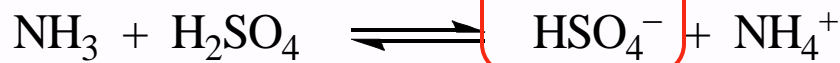
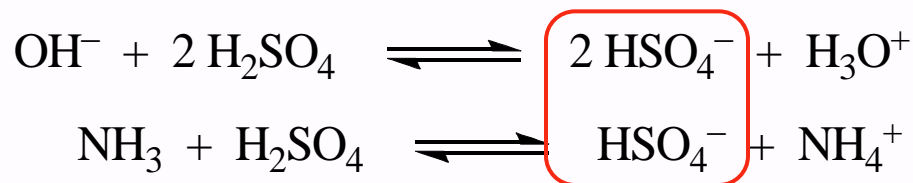
## Disolventes no acuosos

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

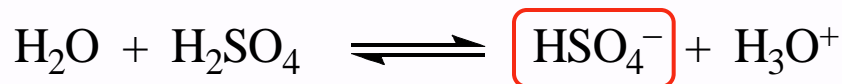
Lógicamente KHSO<sub>4</sub> es una base fuerte



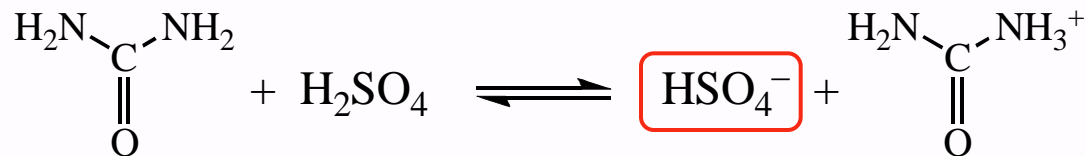
Todas las especies que son *bases en agua*, siguen siendo bases en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



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.

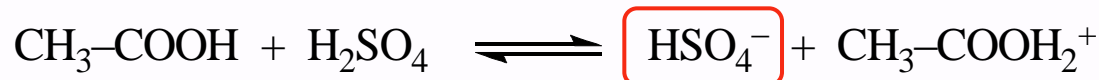
\* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 245.



## 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>*



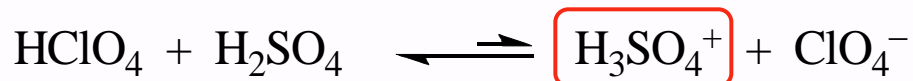
Incluso HNO<sub>3</sub> que era *ácido fuerte en H<sub>2</sub>O*, y *ácido fuerte en NH<sub>3</sub>*, ahora es una *base en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*



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.

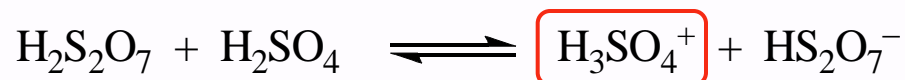
\* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 322.

\* 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.