

Esta obra está licenciada bajo una Licencia Creative Commons



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

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

Conceptos Acido-Base (1)



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

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

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

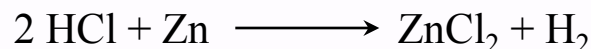
Siglo XVIII. Ácidos los que tienen sabor ácido en disolución, eran capaces de teñir de rojo el papel de tornasol, que reaccionan con álcalis para producir especies neutras (sales).

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

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

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

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



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

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

Arrhenius y Ostwald

Basada en la disociación electrolítica

Enfocada desde la autoionización o autoprotólisis del agua:



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

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

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

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

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



En ambos casos hablamos de *ácidos de Arrhenius*

Arrhenius y Ostwald

Basada en la disociación electrolítica

Enfocada desde la autoionización o autoprotólisis del agua:



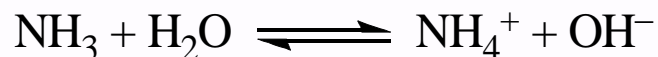
A 25 °C, $2/10^9$ moléculas disociadas en protón e hidróxido.

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

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

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

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

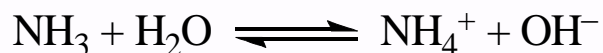


En ambos casos hablamos de **bases de Arrhenius**

Arrhenius y Ostwald

Basada en la disociación electrolítica

Enfocada desde la autoionización o autoprotólisis del agua:



Hidrólisis, o más genéricamente Solvolisis

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



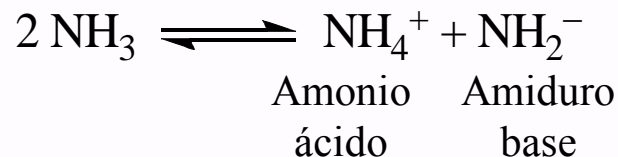
Arrhenius y Ostwald

Basada en la disociación electrolítica

Enfocada desde la autoionización o autoprotólisis del agua:

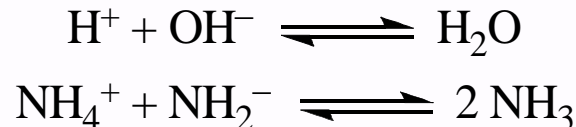


Podemos trasladar este concepto ácido-base de Arrhenius a otros disolventes que sufren procesos de autoionización



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

Del modo similar la neutralización sería:

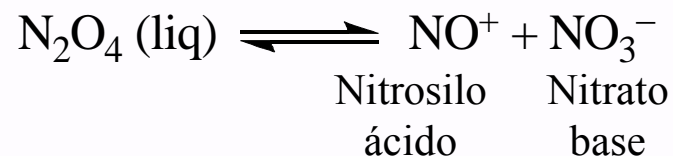


Arrhenius y Ostwald

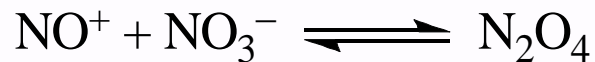
Una definición más genérica,
basada en la autoionización del *Disolvente*:

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

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



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



Acido + Base \longrightarrow Sal + Agua

Acido + Base \longrightarrow Sal + Disolvente

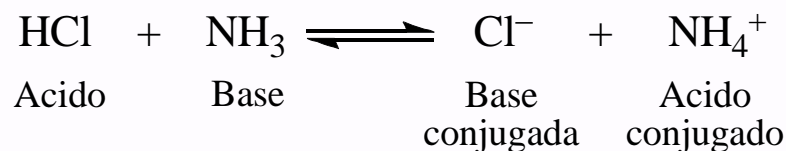
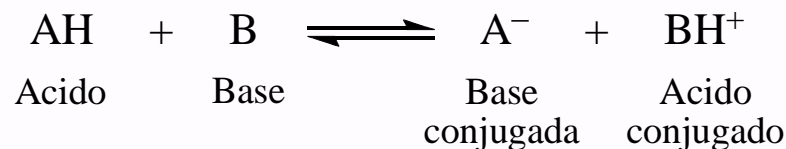
Bronsted y Lowry

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

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

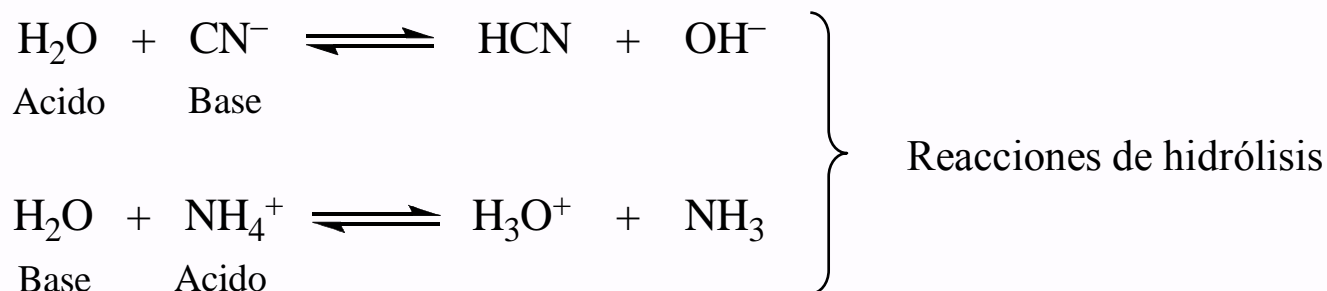
Base: el que capta protones al captarlos genera el **ácido conjugado** de esa base

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

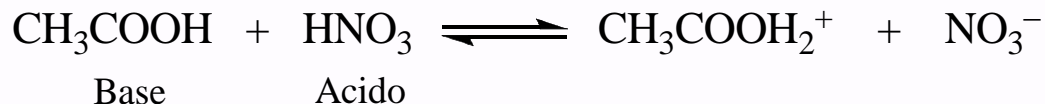
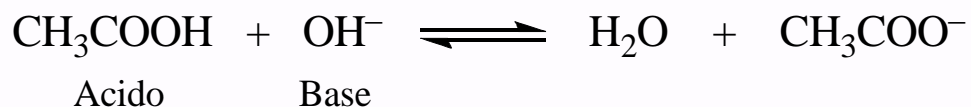


Bronsted y Lowry

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



Otras sustancias pueden tener un comportamiento similar



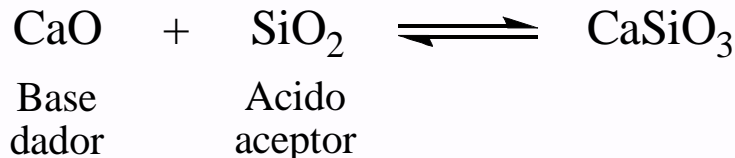
Lux y Flood

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

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

Acido: es un aceptor de grupos óxido

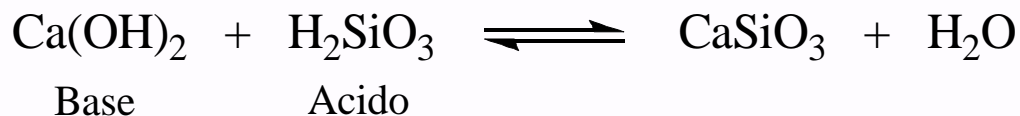
Base: es un dador de grupos óxido



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



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



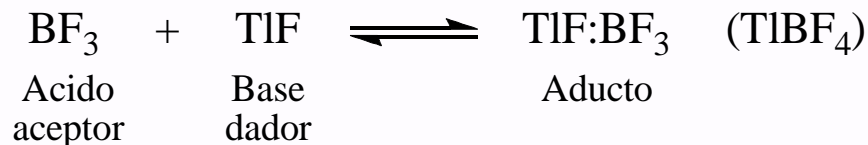
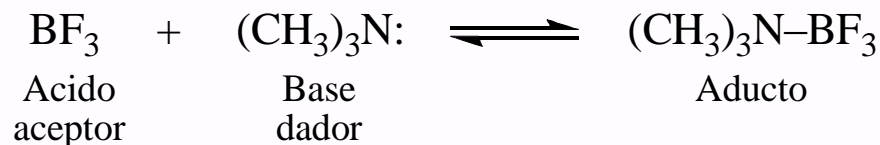
Lewis

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

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

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

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



Lewis

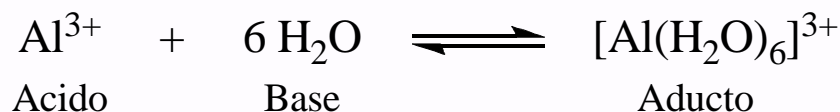
Una teoría general de ácidos y bases que cubre todos los casos ya estudiados, y además se extiende a otro tipo de sustancias no incluidas anteriormente, fue enunciado por G. N. Lewis:

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

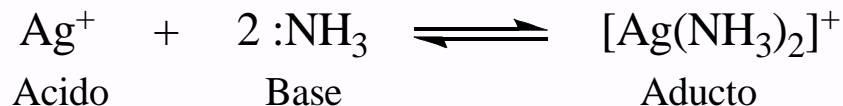
Base: Sustancia que puede ceder un par de electrones para compartir por disponer en su capa de valencia de pares de electrones sin compartir, dador de electrones.

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

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



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



Usanovich

Definición poco utilizada, probablemente debido a dos factores:

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

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

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

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

Medida de la fortaleza Acido-Base

Acidos Protónicos

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

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



$\Delta\text{H} \downarrow$, $|\Delta\text{H}| \uparrow$, AP \uparrow , Basicidad \uparrow ,
desplazado a la derecha

$$\Delta\text{H} = -\text{AP}$$

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

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

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

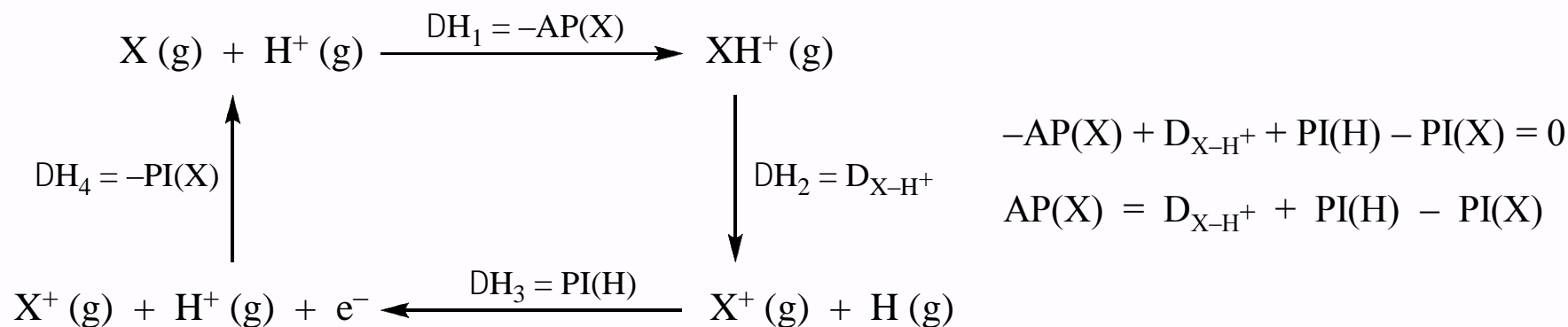
Medida de la fortaleza Acido-Base

Acidos Protónicos

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



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



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

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

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

Medida de la fortaleza Acido-Base

Acidos Protónicos

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

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

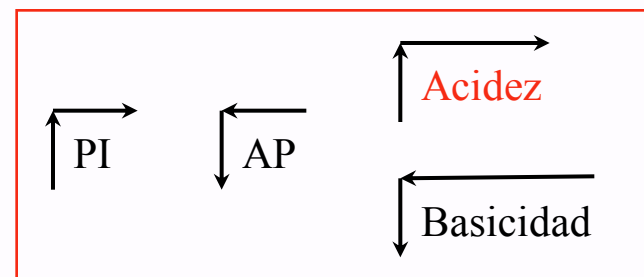
Fig - 123

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

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

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

PI ↑, AP ↓, Basicidad ↓, **acidez** ↑



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

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

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

Medida de la fortaleza Acido-Base

Acidos Protónicos

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

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

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

Fig - 123

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

Anomalía NH₃, PH₃, AsH₃

Variaciones de PI(X) pequeñas

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

D pasa a ser el factor dominante

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

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

Medida de la fortaleza Acido-Base

Acidos Protónicos

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

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

Fig - 124

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

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

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

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

$$-PI = +AE$$

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

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

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

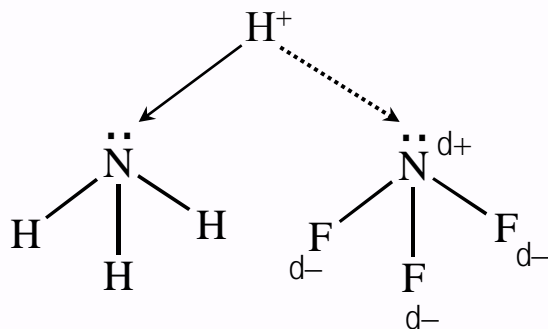
* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 313.

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

Medida de la fortaleza Acido-Base

Acidos Protónicos – Efectos inductivos

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



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

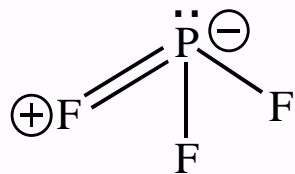
$$\text{PI (NH}_3\text{)} < \text{PI (NF}_3\text{)} \quad (\Delta = 268 \text{ kJ/mol})$$

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

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

Acidos Protónicos – Efectos de Resonancia

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



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

PI (PF₃) menor de lo esperado,

AP (PF₃) mayor de lo esperado

PF₃ más básico de lo esperado

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

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

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

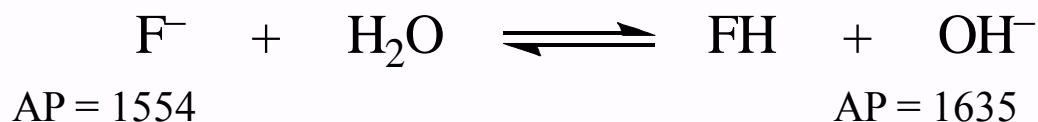
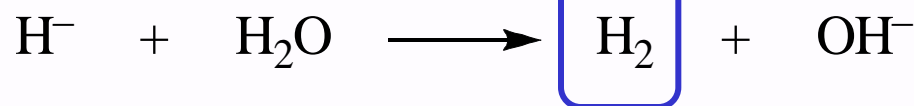
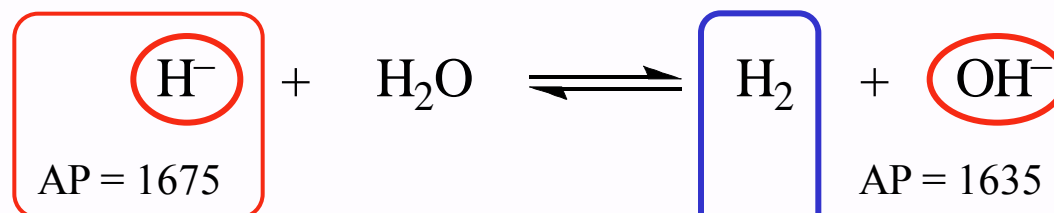
Medida de la fortaleza Acido-Base

Acidos Protónicos – Predicción Transferencia de Protón en fase gas

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

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

Fig - 123-124



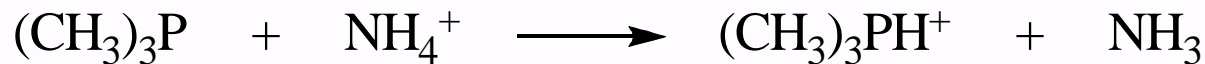
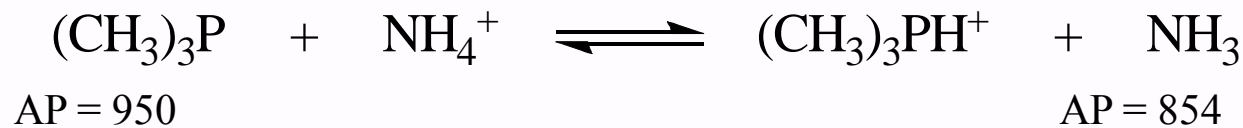
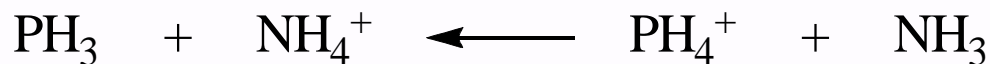
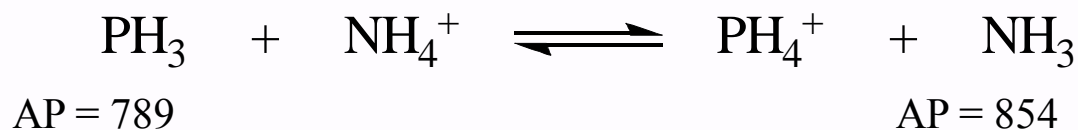
Medida de la fortaleza Acido-Base

Acidos Protónicos – Predicción Transferencia de Protón en fase gas

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

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

Fig - 123-124



Medida de la fortaleza Acido-Base

Acidos y bases de Pearson – Duros y blandos

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

Cationes – Acidos

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

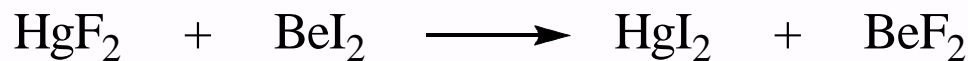
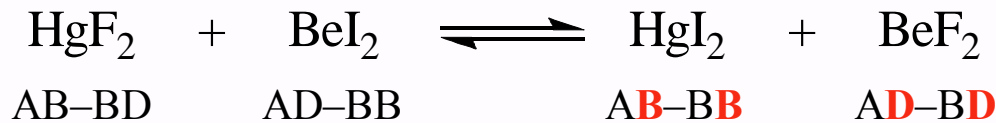
Acidos Blandos – AB – Cationes grandes o con poca carga.
 Cationes poco polarizantes $r^+ \uparrow, q^+ \downarrow$

Aniones – Bases

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

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

El duro con el duro
 El blando con el blando



Medida de la fortaleza Acido-Base

Comportamiento ácido-base de óxidos binarios y acuo-cationes

Fuerza relativa de ácidos y bases de óxidos binarios y oxoaniones

Oxidos Binarios:

Oxidos ácidos: Se disuelven en bases

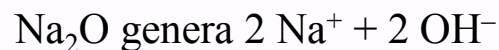
Oxidos básicos: Se disuelven en ácidos

Oxidos Binarios en medio acuoso:

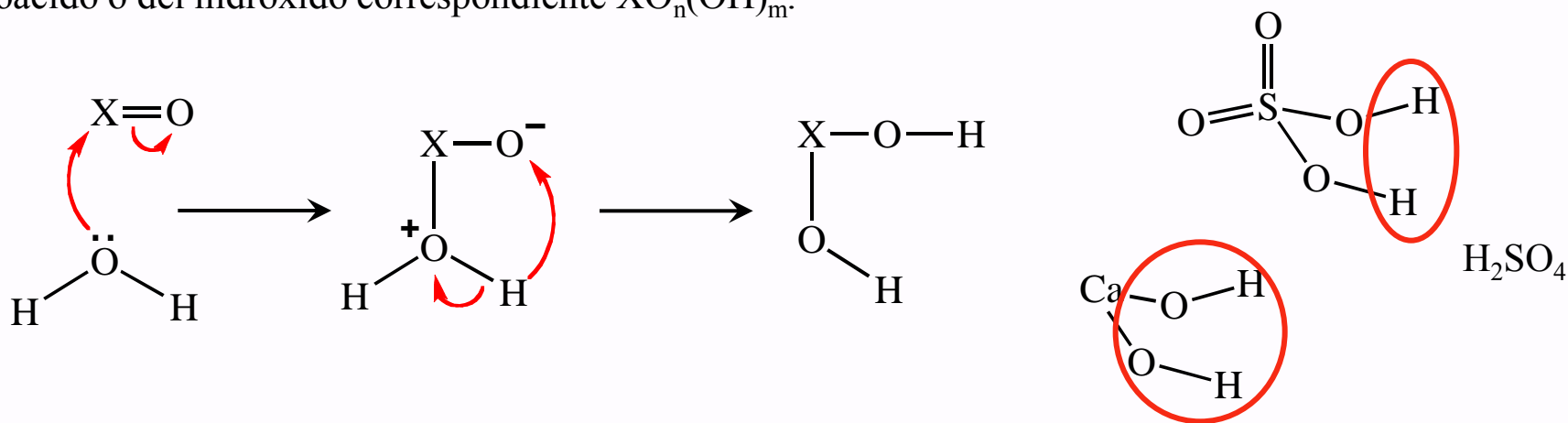
Oxidos ácidos: Generan aniones y medio ácido



Oxidos básicos: Generan cationes y medio básico



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



Medida de la fortaleza Acido-Base

Comportamiento ácido-base de óxidos binarios y acuo-cationes

Fuerza relativa de ácidos y bases de óxidos binarios y oxoaniones

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

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

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

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

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

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

Medida de la fortaleza Acido-Base

Comportamiento ácido-base de óxidos binarios y acuo-cationes

Fuerza relativa de ácidos y bases de óxidos binarios y oxoaniones

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

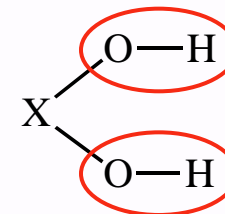
Na_2O XOH básico, genera X^+ y OH^- ,
 el enlace es básicamente iónico
 rompe generando X^+ y OH^- .

Grupo ↓, r ↑,
 M^+OH^- , r^+ ↑, AB más blando, fortaleza enlace ↓, $[\text{OH}^-]$ ↑, basicidad ↑
 $\text{LiOH} < \text{NaOH} < \text{KOH} < \text{RbOH} < \dots$

X^+ Acido **Bando**

OH^- Base **Dura**

X^+ y OH^-



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

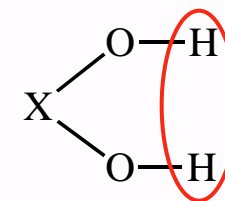
Cl_2O_7 XOH ácido, genera XO^- y H^+ ,
 el enlace está muy polarizado, básicamente covalente
 rompe generando XO^- y H^+ .

Grupo ↑, r ↓,
 M^+OH^- , r^+ ↓, q^+ ↑, AD más duro, fortaleza enlace ↑, $[\text{H}^+]$ ↑, acidez ↑
 $\text{HClO}_4 > \text{HBrO}_4 > \text{HIO}_4$
 $\text{HCl}^{\text{VII}}\text{O}_4 > \text{HCl}^{\text{VI}}\text{O}_3 > \text{HCl}^{\text{III}}\text{O}_2 > \text{HCl}^{\text{I}}\text{O}$

X^+ Acido **Duro**

OH^- Base **Dura**

XO^- y H^+



Medida de la fortaleza Acido-Base

Comportamiento ácido-base de óxidos binarios y acuo-cationes

Fuerza relativa de ácidos y bases de óxidos binarios y oxoaniones

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

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

Grupo ↓, r ↑,

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

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

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

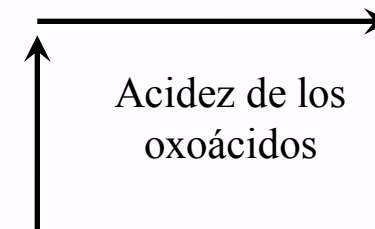
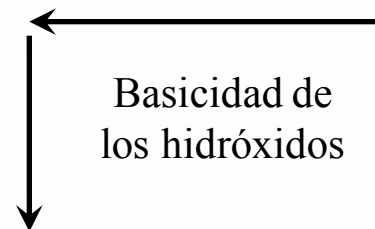
Cl_2O_7 XOH ácido, genera XO^- y H^+ ,
el enlace esta muy polarizado, básicamente covalente
rompe generando XO^- y H^+ .

Grupo ↑, r ↓,

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

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

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



Medida de la fortaleza Acido-Base

Comportamiento ácido-base de óxidos binarios y acuo-cationes

Fuerza relativa de ácidos y bases de óxidos binarios y oxoaniones

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

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

Medida de la fortaleza Acido-Base

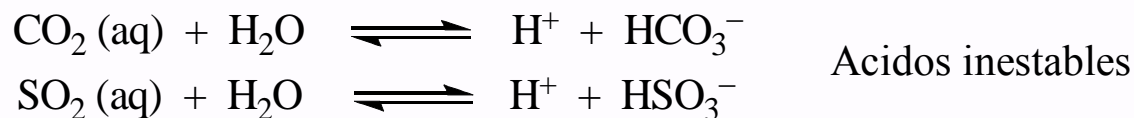
Comportamiento ácido-base de óxidos binarios y acuo-cationes

Fuerza relativa de ácidos y bases de óxidos binarios y oxoaniones

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

Fig - 125

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



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

$$pK_1 = 7 - 5n$$

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

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

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

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

$$pK_2 = 12 - 5n$$

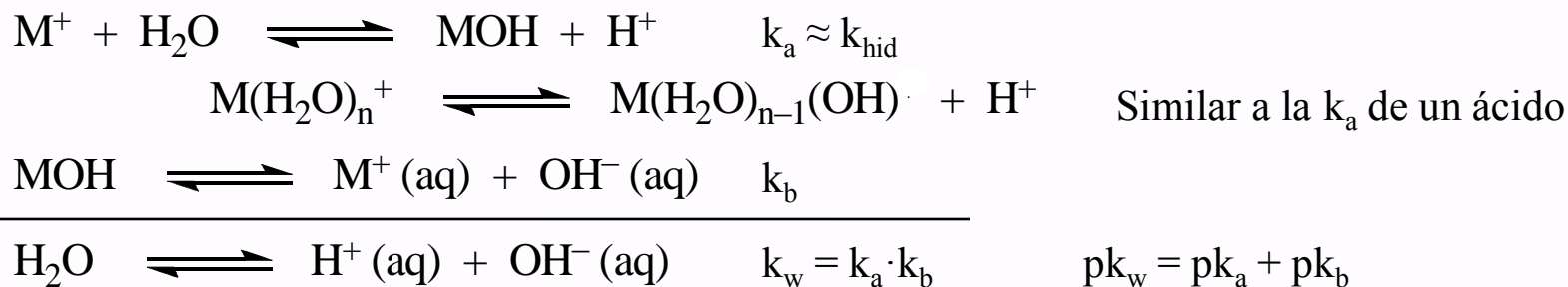
$pK \downarrow, K \uparrow, \text{acidez} \uparrow$

Medida de la fortaleza Acido-Base

Comportamiento ácido-base de óxidos binarios y acuo-cationes

Hidrólisis y aquoácidos – Iones Metálicos

La hidrólisis de un catión, se puede expresar:



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

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

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

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

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

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

Medida de la fortaleza Acido-Base

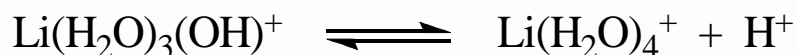
Comportamiento ácido-base de óxidos binarios y acuocaciones

Hidrólisis y aquoácidos – Iones Metálicos

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

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

Se hidroliza en agua generando el LiOH y medio ácido



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

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

KOH, RbOH, CsOH bases cada vez más fuertes

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

Medida de la fortaleza Acido-Base

Comportamiento ácido-base de óxidos binarios y acuocaciones

Hidrólisis y aquoácidos – Iones Metálicos

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

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



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

Be^{2+} más hidrolizado que Li^+

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

Alcalinos y alcalinotérreos, interacciones puramente electrostáticas.

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

Medida de la fortaleza Acido-Base

Comportamiento ácido-base de óxidos binarios y acuo-cationes

Hidrólisis y aquoácidos – Oxidos Metálicos y Anfoterismo

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

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

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

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

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

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