

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/>

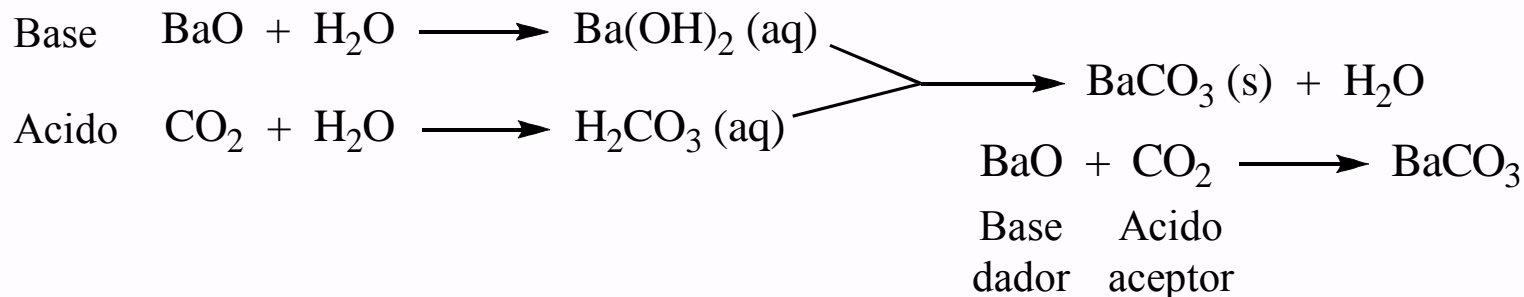
# Conceptos Acido-Base (2)



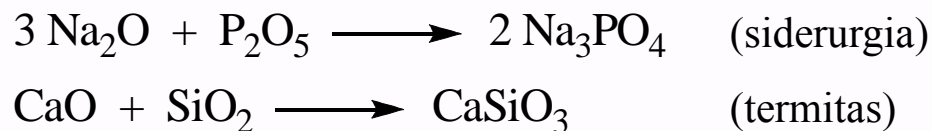
**Medida de la fortaleza Acido-Base**

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

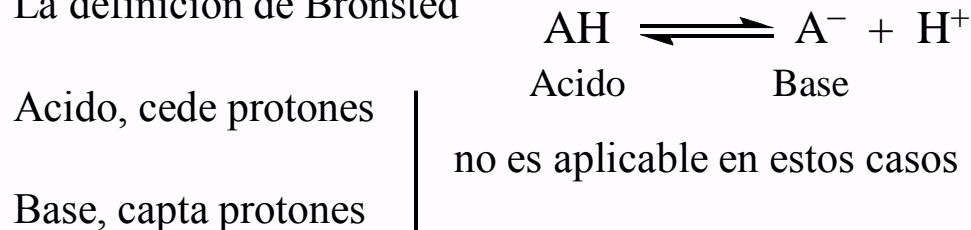
**Concepto de Lux**



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



La definición de Bronsted

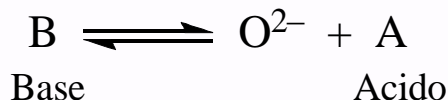


## Medida de la fortaleza Acido-Base

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

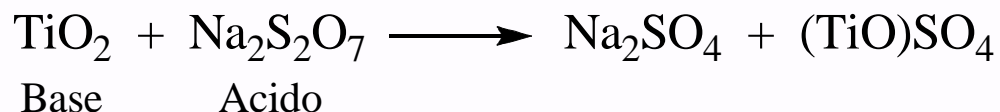
#### Concepto de Lux

**Acido:** es un aceptor de grupos óxido

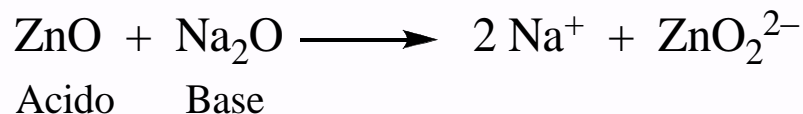
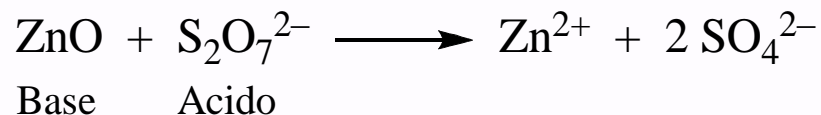


**Base:** es un dador de grupos óxido

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



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

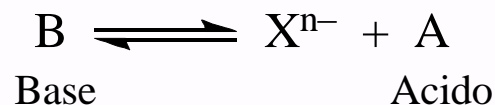


## Medida de la fortaleza Acido-Base

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

#### Concepto de Lux

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

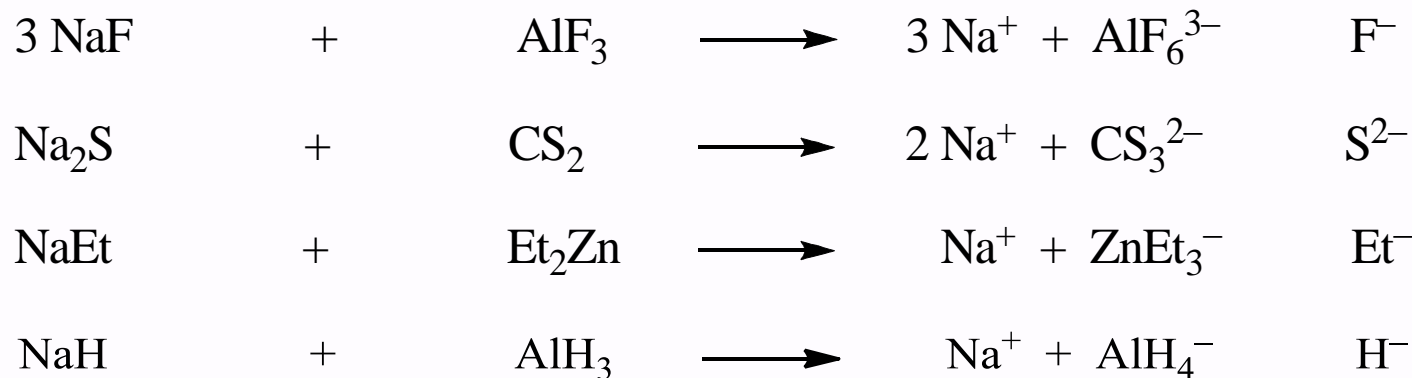


**Base:**

dador de aniones

**Acido:**

aceptor de aniones



## Medida de la fortaleza Acido-Base

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

#### Acidos y Bases de Lewis

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

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

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

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

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

Estas propiedades ya habían sido ampliamente asociadas con reacciones ácido-base próticas. Lewis señaló que compuestos No próticos pueden exhibir propiedades ácido-base, tales como  $\text{SO}_3$  (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 ...

$\text{BF}_3$	Conforme <i>aumenta la electronegatividad de los sustituyentes</i> ,
$\text{BCl}_3$	retiran densidad electrónica del átomo central,
$\text{BBr}_3$	aumenta su avidez por capturar electrones,
$\text{BI}_3$	<i>aumenta la acidez</i> del ácido de Lewis

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

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

## Medida de la fortaleza Acido-Base

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

#### Acidos y Bases de Pearson – Duros y blandos

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

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

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

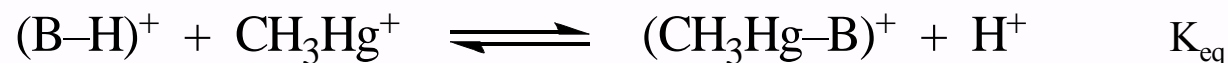
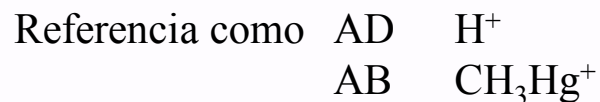
Bases Blandas – BB – Aniones grandes y muy cargados.  
Aniones fuertemente polarizables  $r^- \uparrow, q^- \uparrow$   
Sujetan poco a sus electrones ( $I^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $H^-$ )

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

## Medida de la fortaleza Acido-Base

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

### Acidos y Bases de Pearson – Clasificación como duros o blandos



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

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

El orden de  $K_{\text{eq}}$  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 <sup>3+</sup> , WO <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

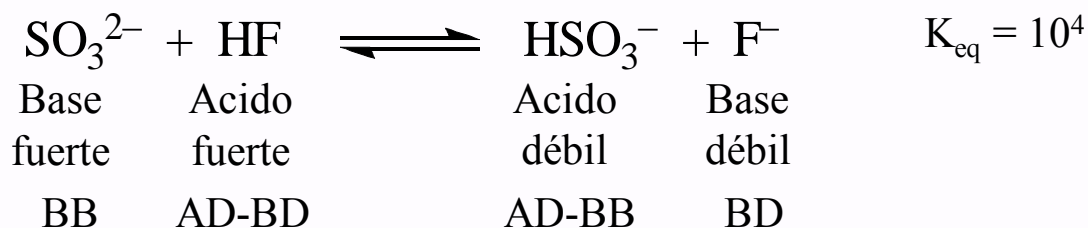
Duro-blando, alude a la especial estabilidad de las interacciones duro-duro y blando-blando, que debe distinguirse claramente de la fuerza inherente del sistema ácido o base.

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

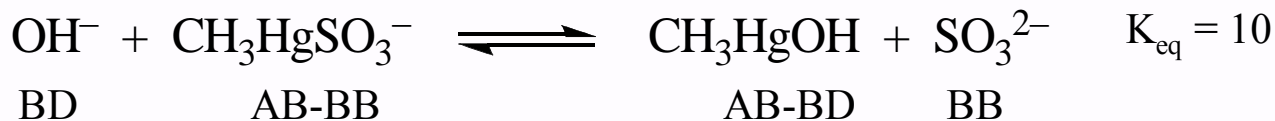
$\text{SO}_3^{2-}$  y  $\text{Et}_3\text{P}$  son dos bases blandas,  $\text{Et}_3\text{P}$  es unas  $10^7$  veces más fuerte que  $\text{SO}_3^{2-}$  (ref  $\text{H}^+/\text{MeHg}^+$ ).

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.

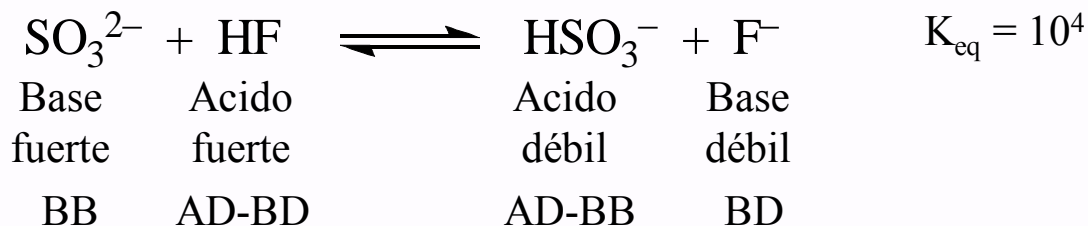
Sólo “*aparentemente*”, puesto que si se encuentra una situación competitiva, se aplica la regla duro-blando.

**Medida de la fortaleza Acido-Base**

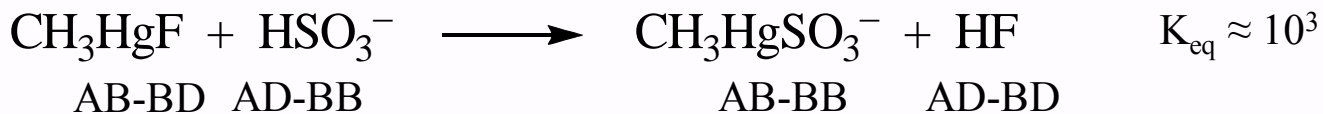
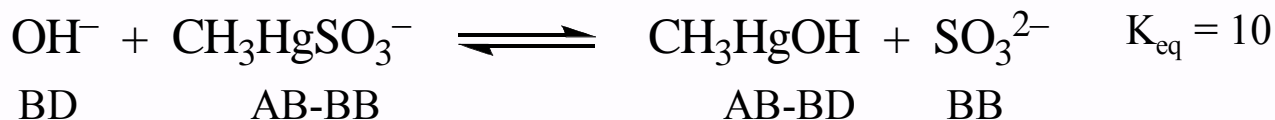
**Conceptos No Próticos de las Reacciones Acido-Base**

**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 blando.

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>”.

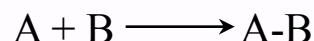
Bases blandas, fuertemente polarizables, unidas a ácidos polarizantes.

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  $C_A = 2$

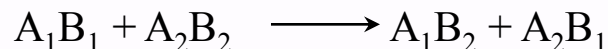
$E_B, C_B$  Son los parámetros de la base

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.

4.1.- Conceptos Acido-Base

Profesor: Rafael Aguado Bernal

Medida de la fortaleza Acido-Base

Ecuación de Drago-Wayland

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

Fig - 128

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

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

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

## Medida de la fortaleza Acido-Base

### Ecuación de Drago-Wayland

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

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



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

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

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

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

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

¿?

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

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

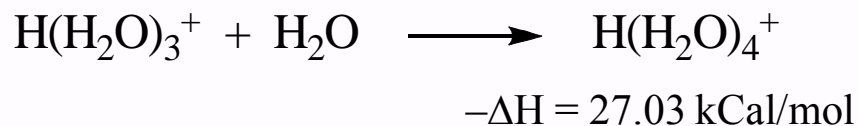
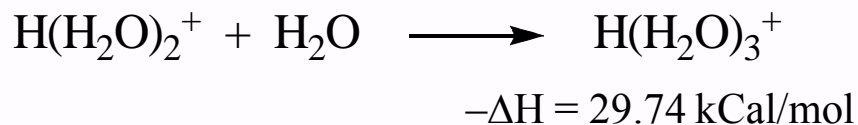
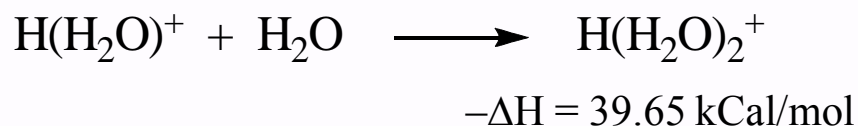
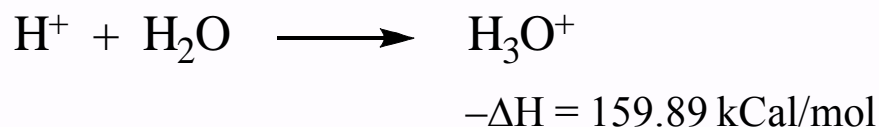
\* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 336.

## Medida de la fortaleza Acido-Base

### Ecuación de Drago-Wayland

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

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



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

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

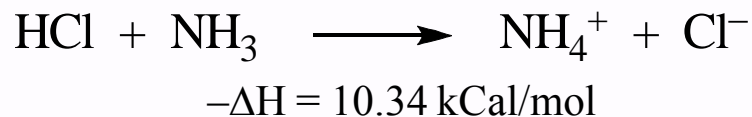
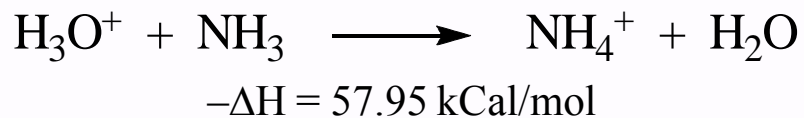
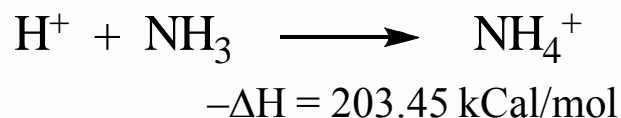
\* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 343.

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

## Medida de la fortaleza Acido-Base

### Ecuación de Drago-Wayland

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



**Para casa**

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

**Y si surge alguna duda ...**

**Preguntad !!!**

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

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