



$$pK_a + pK_b = pK_w$$

## Tema 6: Ácidos y Bases

... aspectos más importantes desde el punto de vista de la química inorgánica...

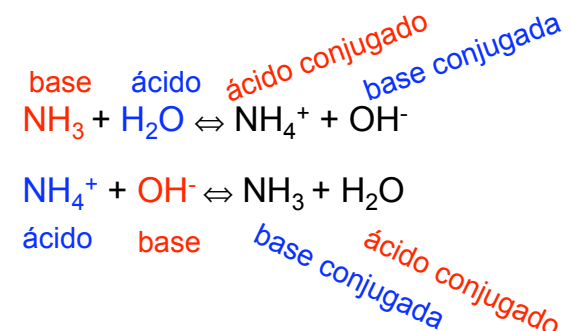
En este tema nos centraremos en los aspectos estructurales y teóricos del comportamiento de ácidos y bases. Se revisarán las definiciones de ácido y base de Brönsted-Lowry y de Lewis. Se introducirá el concepto de ácidos y bases duros y blandos.

## Contenido

- Ácidos y bases de Brönsted-Lowry
  - Constantes de disociación
  - Autoionización del agua
  - pH y pOH
  - Ácidos y bases fuertes y débiles
  - Especies ácidas
    - ácidos binarios
    - oxoácidos
    - ácidos polipróticos
    - cationes metálicos hidratados
  - Especies básicas
- Naturaleza ácido-base de los óxidos
- Ácidos y bases de Lewis
- Definición de Lux-Flood
- Ácidos y bases duros y blandos. Principio HSAB

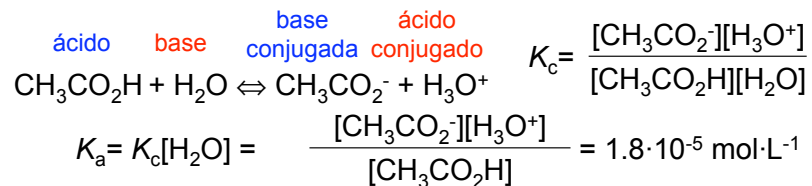
## Tª de Brönsted-Lowry

- En 1923 Brönsted y Lowry definieron:
  - Ácido como *un dador de protones*, H<sup>+</sup>.
  - Base como *un aceptor de protones*.
- Las especies que difieren en su composición sólo en un protón se denominan **conjugadas**

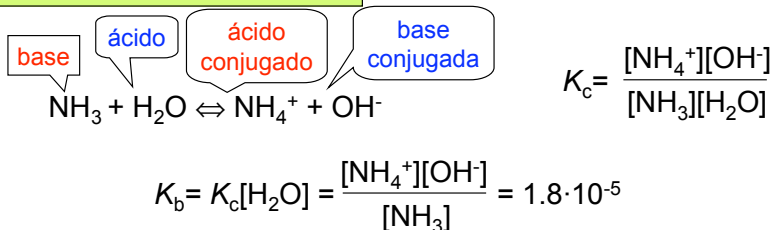


## Constantes de ionización

### Constante de ionización ácida



### Constante de ionización básica



## Fuerza relativa de ácidos y bases

- Una limitación de la definición de Brønsted-Lowry es que la fuerza de una sustancia como ácido o base depende del disolvente.
- Tabla de fuerzas de ácidos y bases en medio acuoso:

↑	Perchloric acid	HClO <sub>4</sub>	Perchlorate ion	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	↓
	Hydroiodic acid	HI	Iodide ion	I <sup>-</sup>	
	Hydrobromic acid	HBr	Bromide ion	Br <sup>-</sup>	
	Hydrochloric acid	HCl	Chloride ion	Cl <sup>-</sup>	
	Sulfuric acid	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Hydrogen sulfate ion	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
	Nitric acid	HNO <sub>3</sub>	Nitrate ion	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
	Hydronium ion <sup>a</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Water <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> O	
	Hydrogen sulfate ion	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Sulfate ion	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
	Nitrous acid	HNO <sub>2</sub>	Nitrite ion	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
	Acetic acid	HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Acetate ion	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
	Carbonic acid	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Hydrogen carbonate ion	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
	Ammonium ion	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ammonia	NH <sub>3</sub>	
	Hydrogen carbonate ion	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Carbonate ion	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
	Water	H <sub>2</sub> O	Hydroxide ion	OH <sup>-</sup>	
	Methanol	CH <sub>3</sub> OH	Methoxide ion	CH <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	
	Ammonia	NH <sub>3</sub>	Amide ion	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	

## Ácidos y bases fuertes

- Para el químico inorgánico son importantes las tendencias en la fortaleza de los ácidos y las bases:
  - ácido fuerte  $K_a > 1$  ( $\text{p}K_a < 0$ ), ácido débil  $K_a < 1$  ( $\text{p}K_a > 0$ )
  - base fuerte  $K_b > 1$  ( $\text{p}K_b < 0$ ), ácido débil  $K_b < 1$  ( $\text{p}K_b > 0$ )
- En la tabla se muestran algunos de los ácidos y bases fuertes más comunes

$$\text{p}K_a = -\log(K_a)$$

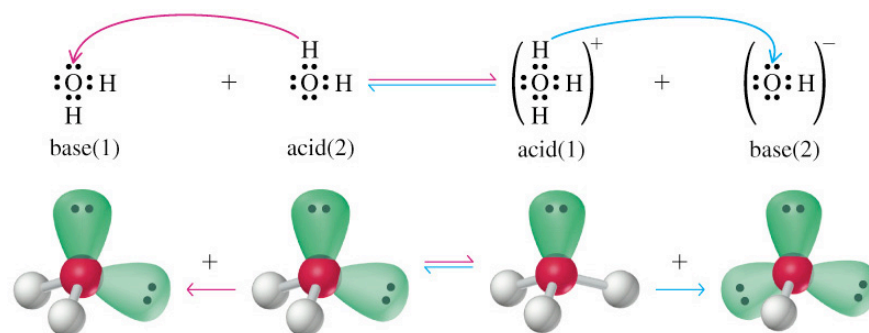
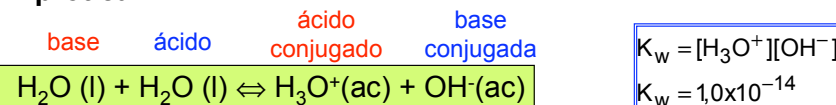
TABLE 17.2  
The Common Strong Acids and Strong Bases

Acids	Bases
HCl	LiOH
HBr	NaOH
HI	KOH
HClO <sub>4</sub>	RbOH
HNO <sub>3</sub>	CsOH
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>a</sup>	Mg(OH) <sub>2</sub>
	Ca(OH) <sub>2</sub>
	Sr(OH) <sub>2</sub>
	Ba(OH) <sub>2</sub>

<sup>a</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ionizes in two distinct steps. It is a strong acid only in its first ionization (see page 687).

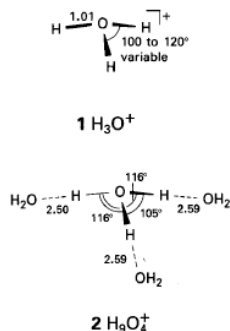
## La autoionización del agua

El agua se autoioniza en una reacción ácido-base. El agua es capaz de actuar como ácido y como base: **sustancia anfiprótica**.



## El protón en agua

- Denotar el protón en agua como  $\text{H}_3\text{O}^+$  es una simplificación:
  - en realidad esta especie está hidratada
  - Se pueden cristalizar sales conteniendo  $\text{H}_3\text{O}^+$  rodeado de 3 moléculas de agua



## Fuerza niveladora del disolvente

- El ácido más fuerte que puede existir en un disolvente dado es el ácido conjugado del disolvente en cuestión:
  - para el agua:  $\text{H}_3\text{O}^+$
  - para el amoníaco:  $\text{NH}_4^+$
  - para el ácido sulfúrico:  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$
- La base más fuerte que puede existir en un disolvente dado es la base conjugada del disolvente:
  - para el agua:  $\text{OH}^-$
  - para el amoníaco:  $\text{NH}_2^-$
  - para el ácido sulfúrico:  $\text{HSO}_4^-$

## pH y pOH

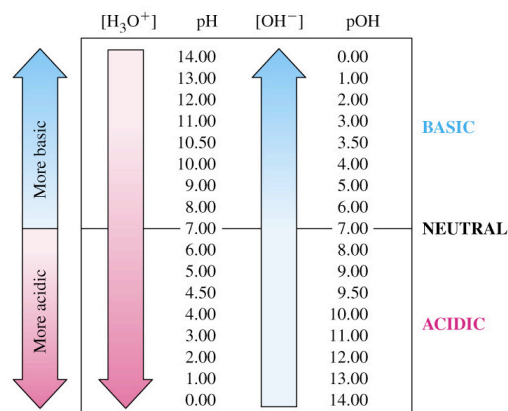
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14}$$

$$\text{p}K_W = \text{pH} + \text{pOH} = -(-14)$$

$$\text{p}K_W = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$



## Constantes de ionización para ácidos y bases débiles

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

Acid	Ionization Equilibrium	Ionization Constant $K_a$	pK <sub>a</sub>
Iodic acid	$\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{IO}_3^-$	$1.6 \times 10^{-1}$	0.80
Chlorous acid	$\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_2^-$	$1.1 \times 10^{-2}$	1.96
Chloroacetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2^-$	$1.4 \times 10^{-3}$	2.85
Nitrous acid	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^-$	$7.2 \times 10^{-4}$	3.14
Hydrofluoric acid	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$	$6.6 \times 10^{-4}$	3.18
Formic acid	$\text{HCHO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CHO}_2^-$	$1.8 \times 10^{-4}$	3.74
Benzoic acid	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$	$6.3 \times 10^{-5}$	4.20
Hydrazoic acid	$\text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{N}_3^-$	$1.9 \times 10^{-5}$	4.72
Acetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	$1.8 \times 10^{-5}$	4.74
Hypochlorous acid	$\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OCl}^-$	$2.9 \times 10^{-8}$	7.54
Hydrocyanic acid	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$	$6.2 \times 10^{-10}$	9.21
Phenol	$\text{HOC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	$1.0 \times 10^{-10}$	10.00
Hydrogen peroxide	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^-$	$1.8 \times 10^{-12}$	11.74

Base	Ionization Equilibrium	$K_b$	pK <sub>b</sub>
Diethylamine	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$6.9 \times 10^{-4}$	3.16
Ethylamine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$4.3 \times 10^{-4}$	3.37
Ammonia	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1.8 \times 10^{-5}$	4.74
Hydroxylamine	$\text{HONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HONH}_3^+ + \text{OH}^-$	$9.1 \times 10^{-9}$	8.04
Pyridine	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	$1.5 \times 10^{-9}$	8.82
Aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$7.4 \times 10^{-10}$	9.13

↑ Acid strength

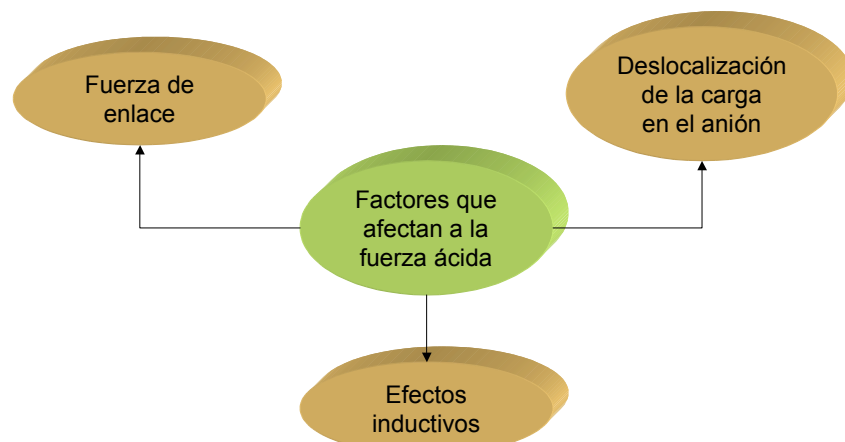
↑ Base strength

## Tipos de ácidos de Brønsted

- Ácidos binarios sencillos (hidrácidos):  $H_xE$
- Oxoácidos:  $O_mE(OH)_n$ 
  - $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ , etc
- Iones metálicos acuosos:
  - Muchos metales sufren reacciones de hidrólisis en disolución
  - $E(OH_2)_n(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons [E(OH_2)_{n-1}OH]^- (ac) + H_3O^+$

## Fortaleza relativa de oxoácidos e hidrácidos en agua

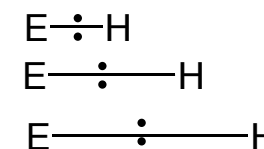
## Factores que afectan la fuerza ácida



## Ácidos hidrácidos, $EH_x$

$NH_3$	$H_2O$	$HF$
$PH_3$	$SH_2$	$HCl$
$AsH_3$	$SeH_2$	$HBr$
		$HI$

Aumento  
de la  
fuerza  
ácida

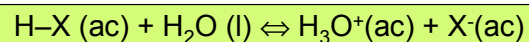


- A lo largo de un periodo aumenta la electronegatividad de E, el enlace H–E se hace mas polar y mas susceptible de ser atacado por el agua. Aumenta la acidez.
- En un grupo:
  - disminuye la electronegatividad: lo que implica que disminuirá la acidez.
  - aumento significativo del tamaño de E; aumenta la distancia de enlace, debilita el enlace, facilitando la ionización. **Es el efecto dominante**


## Ácidos hidrácidos

¿Por qué el HCl es un ácido fuerte, mientras que el HF es un ácido débil?

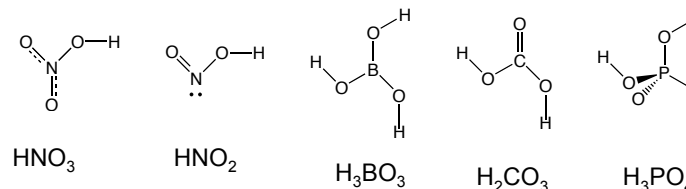
- Hay una relación entre la estructura molecular y la fuerza ácida.
- Las energías de disociación de enlace se miden en fase gaseosa y no en disolución.
- Cuánto más fácilmente se pueda romper el enlace H-X más fuerte es el ácido binario. **Hay una relación entre fuerza de enlace y acidez.**



	HI	HBr	HCl	HF
Longitud de enlace (pm)	161	141	127	92
Energía de enlace (kJ·mol <sup>-1</sup> )	295	362	428	565
Fuerza ácida K <sub>a</sub> (pK <sub>a</sub> )	10 <sup>9</sup> (-10)	10 <sup>8</sup> (-9)	1,3·10 <sup>6</sup> (-7)	6,6·10 <sup>-4</sup> (3)

 Sin embargo no debemos olvidar que no es el único factor energético a tener en cuenta. Deberíamos considerar igualmente las entalpías y entropías de hidratación de los iones y las moléculas

## Oxoácidos



- Los oxoácidos son ácidos ternarios que contienen oxígeno.
  - El ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>)
  - Es mejor escribirlo como (HO)NO<sub>2</sub>

## Fortaleza de los oxoácidos

- La fuerza ácida es proporcional a la facilidad con la que se rompe el enlace O-H
  - Factores que ayudan a retirar densidad electrónica del enlace O-H:
    - Efectos inductivos: electronegatividad del átomo central
    - Número de enlaces de oxígeno no hidroxílicos (terminales) presentes
- La fuerza ácida depende del estado de oxidación del no metal

¿Por qué el CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H es un ácido más fuerte que el CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH?

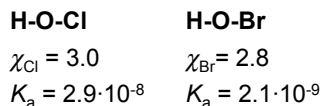
¿Por qué el HNO<sub>3</sub> es más ácido que el HNO<sub>2</sub>?

## ¿Qué es el efecto inductivo?

- Cuando un átomo o grupo de átomos se sustituye por otro, la distribución electrónica de la densidad de carga en la molécula se altera. Al efecto producido se le denomina **efecto inductivo**.
  - Si el nuevo átomo (sustituyente) es más electronegativo que el sustituido, atraerá sobre si densidad de carga
  - Si es menos electronegativo, inducirá un aumento de la densidad de carga en el resto de la molécula
- Los cambios en los sustituyentes pueden tener un profundo efecto en la acidez o basicidad de las moléculas

## Efecto inductivo y fuerza ácida de los oxoácidos

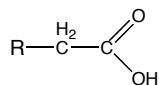
1) **Influencia de la electronegatividad:** la presencia de un elemento muy electronegativo induce la retirada de densidad electrónica sobre el enlace H–O favoreciendo la ruptura de este enlace y la ionización del protón



Aumento de la fuerza ácida ↑

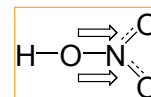
	pK <sub>a</sub>
Cl–OH	7,5
Br–OH	8,7
I–OH	10,7
HO–OH	11,8
H–OH	15,7
CH <sub>3</sub> –OH	16,6

	pK <sub>a</sub>
F–CH <sub>2</sub> C(O)–OH	2,7
Cl–CH <sub>2</sub> C(O)–OH	2,8
Br–CH <sub>2</sub> C(O)–OH	2,9
I–CH <sub>2</sub> C(O)–OH	3,0
H–CH <sub>2</sub> C(O)–OH	4,7
CH <sub>3</sub> –CH <sub>2</sub> C(O)–OH	4,9

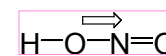


## Oxígenos terminales y fuerza de los oxoácidos

2) **Influencia del número de O terminales (O no hidroxílicos).** Contribuyen a deslocalizar de un modo eficiente la carga induciendo el debilitamiento del enlace H–O

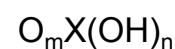


ácido nítrico



ácido nitroso

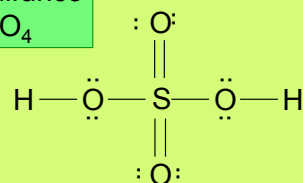
El ácido nítrico es más ácido que el nitroso por la presencia de 2 O terminales que retiran densidad electrónica del enlace H–O más eficientemente.



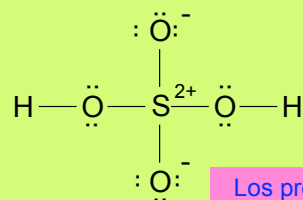
	valor previsto	Valor experimental
m	pK <sub>a</sub>	pK <sub>a</sub> (HClO <sub>n</sub> )
0	8	Cl(OH) = 7,53
1	2	ClO(OH) = 2,00
2	-1	ClO <sub>2</sub> (OH) = -1,2
3	-8	HClO <sub>3</sub> (OH) = -10

## Oxígenos terminales y fuerza de los oxoácidos

ácido sulfúrico  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

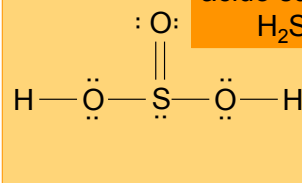


$$K_a = 10^3$$

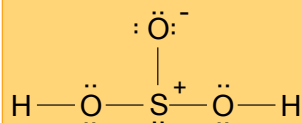


Los protones del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> son más fácilmente ionizables que los del ácido sulfuroso

ácido sulfuroso  
H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>



$$K_a = 1.3 \cdot 10^{-2}$$



## Relación entre acidez y estado de oxidación

- A mayor estado de oxidación, mayor acidez de la especie

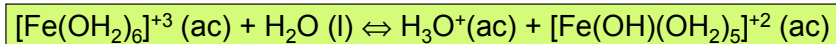
Especie	e.o.	acidez
HNO <sub>3</sub>	+5	ácido fuerte
HNO <sub>2</sub>	+3	ácido débil

Especie	e.o.	acidez
Cr(OH) <sub>3</sub>	+3	base
H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	+6	ácido fuerte*

\*el ácido cromico es una especie muy inestable que se descompone inmediatamente a CrO<sub>3</sub>

## Iones metálicos ácidos

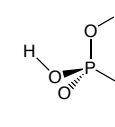
- Las disoluciones que contienen ciertos cationes metálicos, como Fe(III) o Al(III), son fuertemente ácidas
- Estas especies ácidas son cationes pequeños, fuertemente cargados y que, en disolución, se presentan como cationes hexahidratados:  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{+3}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{+3}$
- Los iones metálicos en disolución constituyen otro tipo de ácido.
- La acidez de la disolución depende del tamaño y de la carga de los iones



$$\text{p}K_a = 3.3$$

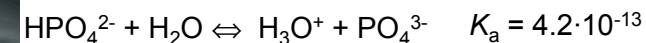
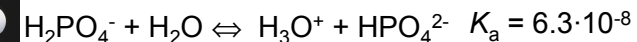
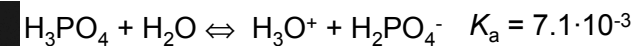
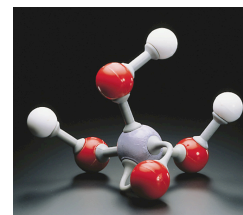
Catástrofe de Aznalcollar: la acidez de los lodos esparcidos era debida, en gran medida, a la presencia de cationes metálicos.

## Ácidos polipróticos



- Tienen más de un átomo de H ionizable:

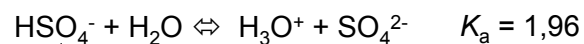
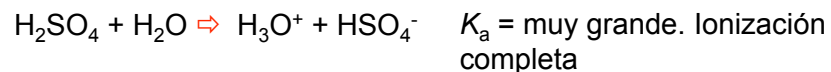
**Ácido fosfórico:** ácido triprótico



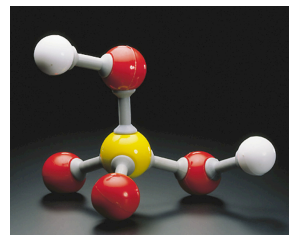
- $K_{a1} \gg K_{a2}$ 
  - prácticamente todo el  $\text{H}_3\text{O}^+$  se forma en la primera ionización
- $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  prácticamente no se ioniza más

## Ácidos polipróticos

**Ácido sulfúrico:** un ácido diprótico



hidrogenosulfato

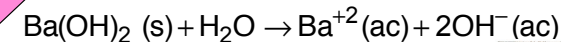
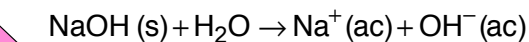


## Bases fuertes

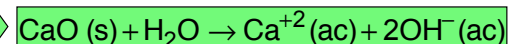
- Las bases de Brønsted producen  $\text{OH}^-$  en disolución acuosa
- Base fuerte:** aquella que se ioniza completamente en disolución

Algunas bases fuertes:

hidróxidos



óxidos

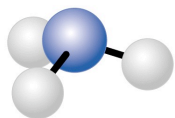


un agricultor utilizando CaO para disminuir la acidez del suelo

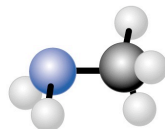


## Bases débiles

- **Base débil:** aquella que no está completamente disociada
- Dos ejemplos de bases débiles:



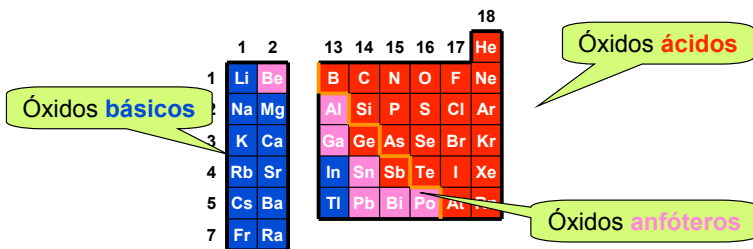
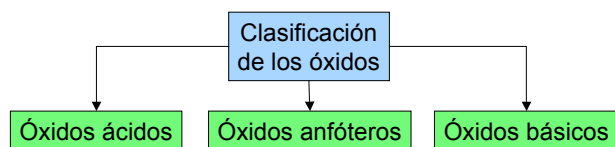
6 Ammonia, NH<sub>3</sub>



8 Methylamine, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>

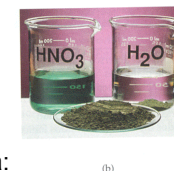
## Comportamiento ácido-base de los óxidos

## Clasificación de los óxidos

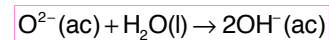


## Óxidos básicos

- **Óxidos básicos:** formados por la mayoría de los óxidos de metales.
  - Ejemplos: CaO, MgO, CuO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ...
- Características:
  - Compuestos iónicos: sólidos
  - Los que se disuelven en agua, reaccionan para formar hidróxidos metálicos:
    - Óxido metálico + agua ⇌ hidróxido metálico
    - Li<sub>2</sub>O(s) + H<sub>2</sub>O(l) ⇌ 2 Li<sup>+</sup>(ac) + 2 OH<sup>-</sup>(ac)
    - Na<sub>2</sub>O(s) + H<sub>2</sub>O(l) ⇌ 2 Na<sup>+</sup>(ac) + 2 OH<sup>-</sup>(ac)
    - CaO(s) + H<sub>2</sub>O(l) ⇌ Ca<sup>+2</sup>(ac) + 2 OH<sup>-</sup>(ac)
  - Se disuelven en ácidos para formar sales y agua:
    - NiO + 2HCl(ac) ⇌ NiCl<sub>2</sub>(ac) + H<sub>2</sub>O(l)



► Figura 7.15 (a) Óxido de níquel (NiO), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) y agua. (b) el NiO es insoluble en agua, pero reacciona con el HNO<sub>3</sub> para dar una disolución verde de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.





## Óxidos básicos

Aumento del carácter iónico y básico

Li <sub>2</sub> O → LiOH				
Na <sub>2</sub> O → NaOH	MgO → Mg(OH) <sub>2</sub>			
K <sub>2</sub> O → KOH	CaO → Ca(OH) <sub>2</sub>			
Rb <sub>2</sub> O → RbOH	SrO → Sr(OH) <sub>2</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → In(OH) <sub>3</sub>		
Cs <sub>2</sub> O → CsOH	BaO → Ba(OH) <sub>2</sub>	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → Tl(OH) <sub>3</sub>		

Aumento del carácter iónico y básico

## Óxidos ácidos

- Óxidos **ácidos**: formados por la mayoría de los óxidos de no metales.

– Ejemplos: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ...

- Características:

- Compuestos moleculares discretos: gases y líquidos
- Los que se disuelven en agua reaccionan para formar ácidos (**oxoácidos**):

- **Óxido no metálico + agua** ⇌ **oxoácido**

- SO<sub>2</sub> (g) + H<sub>2</sub>O(l) ⇌ H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(ac)

- CO<sub>2</sub>(g) + H<sub>2</sub>O(l) ⇌ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(ac)

- P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (s) + 6 H<sub>2</sub>O(l) ⇌ 4H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(ac)

- Se disuelven en bases para formar sales

- **Óxido de no metal + base** ⇌ **sal + agua**

- CO<sub>2</sub>(g) + 2NaOH(l) ⇌ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(ac) + H<sub>2</sub>O

- SiO<sub>2</sub> se disuelve en bases fuertes.

- atención a las disol. fuertemente alcalinas en botellas de vidrio



◀ Figura 7.17 La reacción de CO<sub>2</sub> con agua. (a) El agua se ha hecho ligeramente alcalina y contiene unas cuantas gotas de azul de bromotimol, un indicador ácido-base que es azul en disolución básica. (b) Cuando se agrega hielo seco, CO<sub>2</sub>(s), el color cambia a amarillo, lo que indica una disolución ácida. El "humo" se debe a gotitas de agua que se condensan del aire por lo frío del CO<sub>2</sub> gaseoso.

## Óxidos ácidos

2º P e r i o d o	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	óxido ácido ácido resultante
	B(OH) <sub>3</sub> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	CO(OH) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NO(OH) HNO <sub>2</sub>	
	ácido bórico	ácido carbónico	ácido nitroso	
3 e r P e r i o d o			N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
			NO <sub>2</sub> (OH) HNO <sub>3</sub>	
			ácido nítrico	
	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	
	Si(OH) <sub>4</sub> H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	HPO(OH) <sub>2</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	SO(OH) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	
	ácido silícico	ácido fosforoso	ácido sulfuroso	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>		
	PO(OH) <sub>3</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	SO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
	ácido fosfórico	ácido sulfúrico		

## Óxidos anfóteros

- Óxidos **anfóteros**

– Generalmente son óxidos de semimetales.

– Ejemplos: ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- Características:

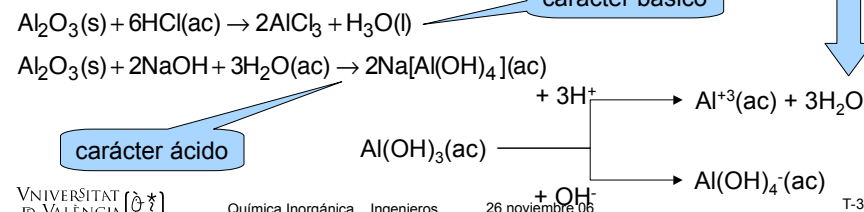
– Compuestos poliméricos, covalentes, sólidos

– Tienen propiedades tanto de óxido ácido como de óxido básico

– A menudo son insolubles en agua

- Se pueden disolver tanto en disoluciones fuertemente ácidas como fuertemente básicas

– Sus hidróxidos pueden actuar como ácidos y como bases:



## El grupo E–O–H

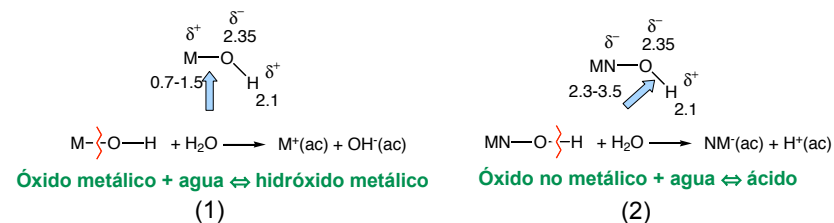
- Tanto los óxidos metálicos como los no metálicos reaccionan con agua para producir compuestos con el grupo E–O–H.
  - Si E es un metal (M), el grupo E–O–H actúa como base, liberando iones hidroxilo en disolución
  - Si E es un no metal (NM), el grupo E–O–H actúa como ácido, liberando cationes hidrónico en disolución

• Óxido metálico + agua  $\Leftrightarrow$  hidróxido metálico

• Óxido no metálico + agua  $\Leftrightarrow$  ácido

## ¿Acidez o basicidad? Ruptura del grupo E–O–H

- El enlace más polar es atacado por las moléculas de agua:
  - Si E es un metal (M) (poco electronegativo), el enlace M–O es el más susceptible a ser atacado por el agua produciendo (1).
  - Si E es un no metal (NM), el enlace O–H es el más polar; el ataque del agua produce (2)
  - Si E es un semimetal, los dos enlaces del grupo E–O–H son aproximadamente de la misma polaridad. Cualquiera se puede romper. Comportamiento anfótero



## Tendencia periódica

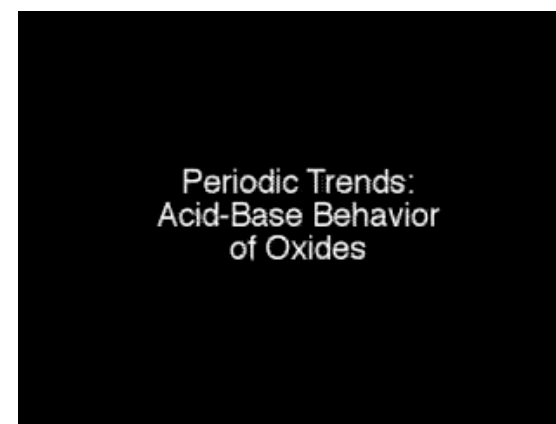
																		18	
	1	2		13	14	15	16	17											
	1	2		13	14	15	16	17											
	2	3		4	5	6	7												
	3	4		5	6	7													
	4	5		6	7														
	5	6		7															
	6	7																	
	7																		

ácidos

anfóteros

básicos

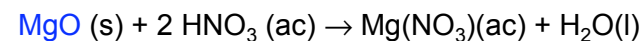
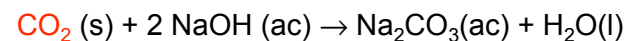
## Tendencia periódica



## Fortaleza ácido-base de los óxidos. Estado de oxidación

- Dependencia de la acidez con el estado de oxidación:
  - la acidez del óxido aumenta con el estado de oxidación del no metal; el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es más ácido que el H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>
    - S<sup>IV</sup>O<sub>2</sub> (g) + H<sub>2</sub>O (l) → H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (ac)
    - S<sup>VI</sup>O<sub>3</sub> (g) + H<sub>2</sub>O (l) → H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ac)

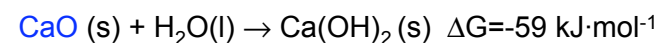
## Fortaleza ácido-base de los óxidos. Criterio termodinámico



Criterio para establecer el orden de acidez de diversos óxidos



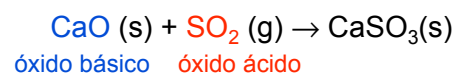
Criterio termodinámico ΔG



El Na<sub>2</sub>O es el que manifiesta un mayor carácter básico



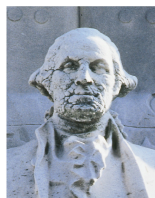
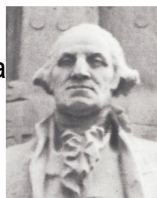
## Reacciones ácido-base de los óxidos



- La reacción anterior es un método para la **eliminación industrial del SO<sub>2</sub>**
  - El SO<sub>2</sub> es un gas que se libera a la atmósfera como resultado de la combustión de combustibles fósiles. En la atmósfera reacciona con el agua contribuyendo a la lluvia ácida. Por tanto hay que impedir que se libere a la misma.
  - El sulfito cálcico se convierte finalmente en sulfato cálcico



El CaO se obtiene *in situ* aprovechando la alta temperatura a la que se emiten los gases de SO<sub>2</sub>



## Ácidos y bases de Lewis

## Teoría ácido-base de Lewis

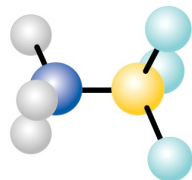
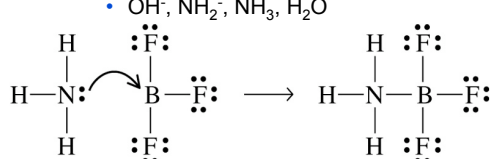
- Lewis desarrolló una definición de ácido y base independiente de la presencia de protones y que, por tanto, **no necesita de la presencia de un disolvente hidrogenado**

### – Ácido de Lewis

- Especie (átomo, ion o molécula) que se comporta como un aceptor de pares de electrones.
- $H^+$ ,  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $ICl_3$

### – Base de Lewis

- Especie que se comporta como un dador de pares de electrones.
- $OH^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$

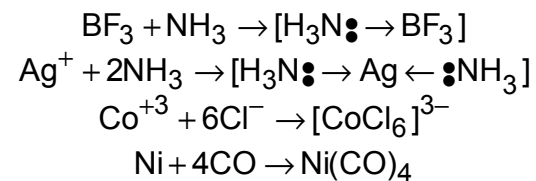


41  $NH_3BF_3$

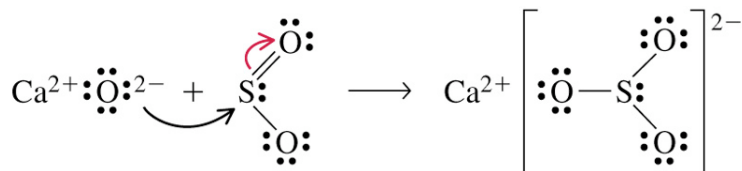
## Puntualizaciones sobre ácidos y bases de Lewis

- Muchas sustancias que no se consideran como ácidos según la definición de Brønsted-Lowry se comportan como ácidos de Lewis
- No define una escala de fuerza ácida o básica
- A la luz de esta definición, casi todas las reacciones pueden ser consideradas como reacciones ácido-base (puesto que suponen una transferencia de electrones de la especie ácida a la básica)

Ejemplos



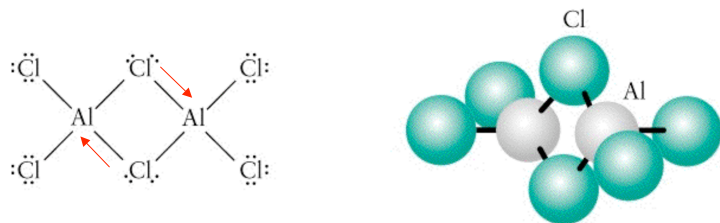
## Reaccion ácido-base de Lewis



## Ácidos de Lewis

- Su reconocimiento no es tan sencillo como el de las bases
- Son ácidos de Lewis:
  - especies cargadas positivamente como  $H^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Ga^+$ ,  $Fe^{3+}$  ya que pueden aceptar electrones en los orbitales  $s$  o  $d$  vacíos
  - especies neutras como  $CO_2$ ,  $SnCl_2$ ,  $SO_3$ . Los átomos terminales muy electronegativos retiran densidad de carga del átomo central dejándolo en disposición de aceptar densidad de carga proveniente de una base
  - moléculas hipovalentes como  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $PF_3$  con una carga formal positiva asociada al átomo central

## AlCl<sub>3</sub>



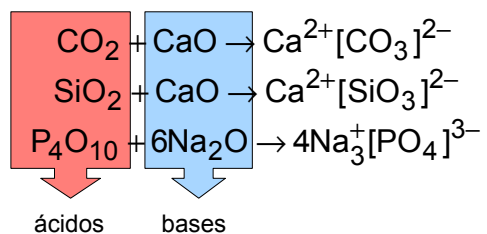
43 Aluminum chloride, Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>

## Otras definiciones de ácido y base

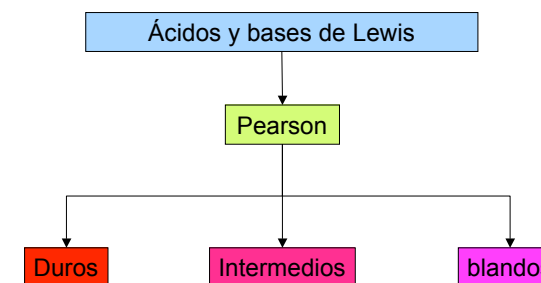
Lux-Flood  
Pearson

## Definición de Lux-Flood

- Definición:
  - Ácido es todo óxido que acepta oxígeno
  - Base es todo óxido que dona oxígeno
- Es una definición útil para interpretar las reacciones **entre óxidos** en medios anhidros como que se dan en mezclas fundidas de óxidos: Metalurgia y Cerámica



## Definición HSAB de Pearson



## Ácidos de Pearson duros

- **Ácidos duros (HA):** Son aquellos caracterizados por una baja electronegatividad (0,7–1,6), relativo pequeño tamaño, relativa alta carga ( $\geq 3+$ ) del átomo aceptor. **Alta densidad de carga.** Muy polarizantes (y poco polarizables).
  - La mayoría de los metales de la TP
  - Metales más pequeños de los grupos 1 y 2
  - Metales de transición situados a la izquierda en los estados de oxidación más altos
  - Cationes con C.E. de gas noble son muy ácidos
  - Especies teóricas como  $H^+$ ,  $B^{3+}$ ,  $C^{4+}$

## Ácidos de Pearson

- **Ácidos blandos (SA):** El átomo aceptor tiene electronegatividad media-alta (1.9–2.5), mayor tamaño y baja carga (+1, +2). Tienen baja densidad de carga y poco polarizantes.
  - Son los metales de transición situados más a la derecha de la TP, así como complejos de metales de transición con bajos estados de oxidación.
  - El ácido más blando conocido es el  $Au(I)$
- **Ácidos intermedios** entre ácidos duros y ácidos blandos: tienen cargas menores y tamaños mayores que los ácidos duros y cargas mayores y tamaños menores que los ácidos blandos:  $Fe^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  y  $Zn^{+2}$

## Bases de Pearson

- **Bases duras (HB):** se caracterizan por alta electronegatividad del átomo dador (3.4–4) y relativo pequeño tamaño. Son ligandos que contienen al F o al O (los más electronegativos):  $F^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ . Son especies poco polarizables
- **Bases blandas (SB):** son ligandos caracterizados por un átomo dador de una electronegatividad intermedia-alta (2.1–3.0). Son especies grandes y muy polarizables
- **Bases intermedias:** bases intermedias entre bases duras y blandas: tienden a ser mas grandes y menos electronegativos que las bases duras y más pequeños y mas electronegativos que las bases blandas. Ejemplos: ligandos con átomos dadores N O Cl ( $NH_3$ ,  $Cl^-$ )

## Comportamiento dual

- Hay ligandos que se pueden comportar dualmente:  $SCN^-$  (ligando ambidentado):
  - Si se enlaza a través del N: se comporta como una base intermedia
  - Si se enlaza a través del S: se comporta como una base blanda

## Ácidos y bases duros y blandos

### Clasificación de algunas especies en duras, blandas o intermedias

Especie	características	clasificación
Fe <sup>3+</sup>	carga positiva elevada	ácido duro
I <sup>-</sup>	anión voluminoso con baja electronegatividad y baja carga	base blanda
CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	por su naturaleza aniónica es probable que sea una base. El átomo dador (C) tiene baja electronegatividad y relativa baja carga	base blanda
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	anión con oxígenos como potenciales átomos dadores	base dura
Cu <sup>+</sup>	cation de metal de transición con baja carga	ácido blando
Cl <sup>-</sup>	anión de electronegatividad no muy alta y tamaño algo grande	intermedio

## Clasificación de especies duras y blandas

Ácidos duros	Ácidos blandos	Ácidos intermedios
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> Al <sup>3+</sup> , BF <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> Sc <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup> , VO <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> CO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub>	Pd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Pb <sup>2+</sup> [Fe(CO) <sub>5</sub> ] <sup>3+</sup> , [Co(CN) <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup>	Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>
Bases duras	Bases blandas	Bases intermedias
F <sup>-</sup> , O <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O, ROH, CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	I <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , P <sup>3-</sup> , H <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , CO, SCN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup> , N <sup>3-</sup> , NCS <sup>-</sup>

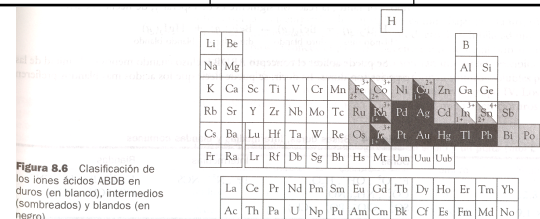


Figura 8.6 Clasificación de los ácidos y bases duros, blandos e intermedios (sombreados y blandos en negro).

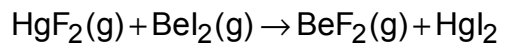
## Principio HSAB

Definición HSAB: Diccionario de términos de la IUPAC  
<http://www.iupac.org/reports/1999/7110minkin/html>

Los ácidos blandos reaccionan más rápidamente formando enlaces más fuertes con bases blandas, mientras que los ácidos duros lo hacen con bases duras

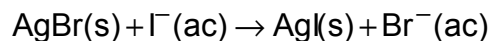
Las bases duras tienen una alta afinidad por los ácidos duros y las bases blandas por los ácidos blandos

Se pueden hacer predicciones sobre las reacciones químicas de desplazamiento

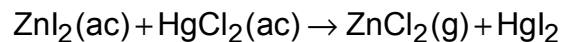


blando-duro      duro-blando      duro-duro      blando-blando

equilibrio desplazado hacia la derecha puesto que se aparean especies duro-duro y blando-blando



blando-intermedio      blando      blando-blando



intermedio-blando      blando-intermedio      intermedio-intermedio      blando-blando

## Geoquímica y principio HSAB

- Podemos aplicar el principio HSAB a la **geoquímica de los elementos** (los compuestos en los que se encuentran mayoritariamente los elementos químicos: mineralogía):
  - Metales que sean **ácidos duros** tienden a encontrarse como **óxidos, fluoruros, silicatos o carbonatos**
  - Metales que sean **ácidos blandos** tienden a encontrarse como **sulfuros, seleniuros o telururos o como elementos libres**
  - Metales **intermedios** suelen encontrarse como **sulfuros**

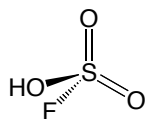
	especies duro-duro		especies blando-blando
Si(IV)	SiO <sub>2</sub> (cuarzo)	Zn(II)	ZnS (esfalerita, wurtzita)
Al(III)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (bauxita)	Hg(II)	HgS (cinabrio)
Ca(II)	CaCO <sub>3</sub> (carbonato cálcico)	Pb(II)	PbS (galena)
Fe(III)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hematita)	Fe(II)	FeS <sub>2</sub> (pirita)
Sn(IV)	SnO <sub>2</sub> (casierita)		

Cu(I) (ácido blando): se conoce el CuI pero no el CuF  
 Cu(II) (ácido intermedio): CuF<sub>2</sub> es un sólido muy estable mientras que el Cu<sub>2</sub> no se conoce.

## Superácidos

- **Definición:** un ácido más fuerte que el sulfúrico 100%
- Se pueden clasificar en cuatro categorías: de Brønsted-Lowry (B-L), de Lewis, conjugados de Brønsted-Lewis y sólidos:
  - $\text{HClO}_4$ , es un ácido B-L común, más fuerte que el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  
$$\text{HClO}_4(\text{H}_2\text{SO}_4) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SO}_4^+(\text{H}_2\text{SO}_4) + \text{ClO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)$$
  - $\text{HSO}_3\text{F}$  (fluorosulfúrico) es el superácido de B-L más fuerte que se conoce: 1000 veces más fuerte que el  $\text{H}_2\text{SO}_4$
  - Un superácido de **Brønsted-Lewis** es una mezcla de un ácido de Lewis y un ácido de B-L muy fuerte:

- 10%  $\text{SbF}_5$  en  $\text{HSO}_3\text{F}$ : Denominado **Ácido Mágico**®. Capaz de reaccionar con hidrocarburos de cadena larga. Se utiliza en la industria petrolífera para la conversión de hidrocarburos de cadena lineal en hidrocarburos en cadena ramificada (gasolinas de alto octanaje)



## Algunas reacciones químicas

- Ejemplo de un ion metálico actuando como ácido:  
$$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+3}(\text{ac}) \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+(\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$$
- El catión amonio es ácido:  
$$\text{NH}_4^+(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) + \text{NH}_3(\text{ac})$$
- El ácido nítrico puede oxidar el anión sulfuro a azufre elemental:  
$$2\text{S}^{2-}(\text{ac}) + 8\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{NO}_3^-(\text{ac}) \rightleftharpoons 3\text{S}(\text{s}) + 2\text{NO}(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$$
- El catión hidrogenosulfato es un ácido débil que puede ceder un protón al agua:  
$$\text{HSO}_4^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$$
- El anión carbonato es una base débil que puede aceptar un protón del agua  
$$\text{CO}_3^{2-}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{OH}^-(\text{ac}) + \text{HCO}_3^-(\text{ac})$$
- El carbonato reacciona con ácidos para dar  $\text{CO}_2$ :  
$$\text{CO}_3^{2-}(\text{ac}) + 2\text{HCl}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-(\text{ac})$$