



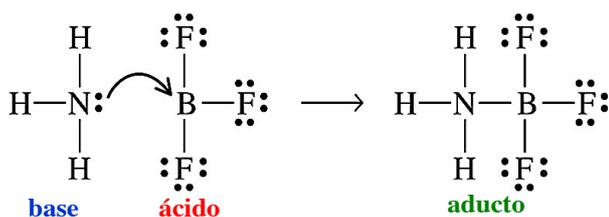
Facultat
de Química

$$pK_a + pK_b = pK_w$$

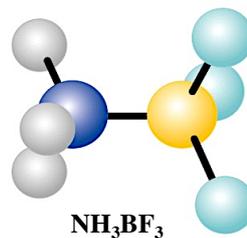


(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

Tema 3A. Reactividad Acido-Base



(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)



(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4th ed, W. H. Freeman and Co, 2000)

Prof. Responsable: José María Moratal Mascarell, Catedrático de Química Inorgánica (jose.m.moratal@uv.es)



Facultat
de Química

Tema 3A. Reactividad Acido-Base

Índice

- 1. Definiciones ácido-base
- 2. Ácidos y bases de Brønsted-Lowry
 - 1.- Revisando conceptos
 - 2.- Fuerza relativa de los ácidos y bases
 - 3.- Factores responsables de la fuerza ácida
 - ácidos inorgánicos
- 3. Ácidos y bases de Lewis
- 4. Ácidos y bases duros y blandos
 - 1.- Regla de Pearson
 - 2.- Aplicaciones de la regla HSAB

• 1) definición de Arrhenius

- **ácido:** *sustancia que en agua se disocia dando protones H⁺ (catión característico del disolvente)*
- **base:** *sustancia que en agua se disocia dando hidroxilos OH⁻ (anión característico del disolvente)*

• 2) definición de Brønsted–Lowry

- implica transferencia de protones
- **ácido:** *dador de protones*
- **base:** *aceptor de protones*

• 3) definición del sistema disolvente (Cady y Elsey)

- **ácido:** *especie que aumenta la concentración del catión característico del disolvente*
- **base:** *especie que aumenta la concentración del anión característico del disolvente*
- se puede considerar una generalización de la definición de Arrhenius
- válida para cualquier disolvente que presente autoionización



• 4) definición de Lewis

- implica transferencia de electrones
- **ácido:** *aceptor de pares electrónicos*
- **base:** *dador de pares electrónicos*
- **precisando ideas... :** *¿teorías ácido–base? → pregunta incorrecta*
 - son *definiciones* de lo que se considera un ácido o una base
- **¿qué definición es más correcta? → pregunta incorrecta**
 - *la correcta* ¿cual es más útil en una situación dada?

• 1.- Definición de Brønsted-Lowry

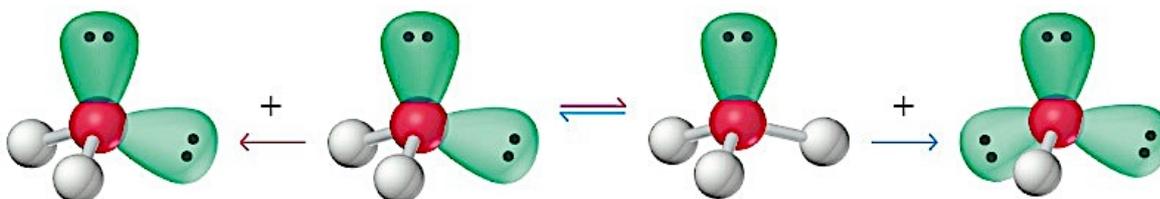
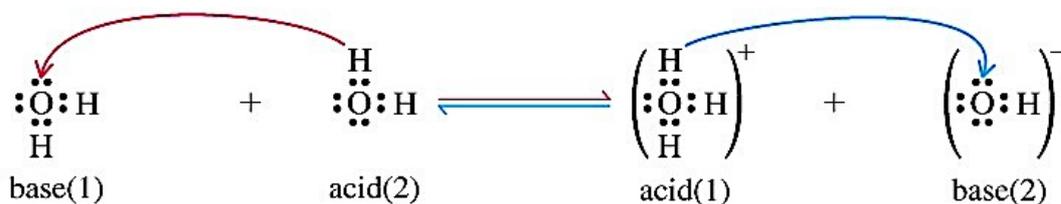
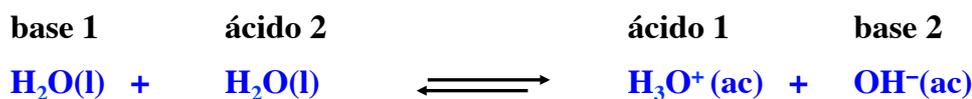
- **ácido:** *dador de protones;* **base:** *ceptor de protones*
 - ¿hidróxidos alcalinos, *excluidos* como bases?
- en medio acuoso difiere poco de la definición de Arrhenius
- *pero de mayor utilidad* → aplicable a cualquier disolvente protónico
- disolvente NH₃(l) NH₄⁺(*solv*) + NH₂⁻(*solv*) → 2 NH₃(l)

ácido base producto neutralización
- disolvente H₂SO₄(l) H₃SO₄⁺(*solv*) + HSO₄⁻(*solv*) → 2 H₂SO₄(l)

ácido base producto neutralización
- *reformulación en medio acuoso*
 - **ácido:** cualquier sustancia que aumente la concentración de H₃O⁺ por encima de la debida a la autoionización del agua
 - **base:** cualquier sustancia que disminuya la concentración de H₃O⁺
 - *permite incluir a los importantes hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos*

• 2.- Autoionización del agua

- agua se autoioniza → reacción ácido-base
- agua es capaz de actuar como ácido y como base → sustancia *anfiprótica*



(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]; \quad K_w = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ (a } 25^\circ\text{C)}$$

- 5.- Poder nivelador del disolvente

- ejemplo en medio acuoso

- ¿qué ocurrirá si un óxido iónico se disuelve en $\text{H}_2\text{O}(l)$?

- » ión óxido $\text{O}^{2-} \rightarrow$ base más fuerte que el OH^-

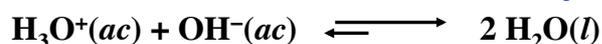
- » no puede existir en agua (*)



- neutralización:

- reacción entre un ácido fuerte y una base fuerte

- se puede representar como la reacción entre H_3O^+ y OH^-



- esta reacción ocurre totalmente (a efectos prácticos)

- » es la contraria a la *autoionización*

(*) si un óxido iónico se disuelve en $\text{H}_2\text{O}(l)$ no existiría como tal ya que se formaría el hidróxido

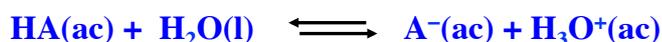
9

2. Fuerza relativa de los ácidos y las bases

- 1.- Fuerza de un ácido: constantes de equilibrio ácido-base

- medida de la facilidad con que puede ceder el ión hidrógeno al H_2O

- viene dado por la constante del equilibrio de ionización K_a



$$K_a = [\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HA}] ; \text{p}K_a = -\log K_a$$

- cuanto más fuerte es el ácido más negativo es el $\text{p}K_a$

Constantes de acidez de ácidos inorgánicos				
Acido	HA	A^-	K_a (25°C)	$\text{p}K_a$
ácido perclórico	HClO_4	ClO_4^-	10^{10}	-10
ácido clorhídrico	HCl	Cl^-	10^2	-2
ácido sulfúrico	H_2SO_4	HSO_4^-	10^2	-2
ión hidrogenosulfato	HSO_4^-	SO_4^{2-}	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,96
ácido fluorhídrico	HF	F^-	$3,5 \cdot 10^{-4}$	3,45
ión amonio	NH_4^+	NH_3	$5,5 \cdot 10^{-10}$	9,26

10

2. Fuerza relativa de los ácidos y las bases

• 1.- Equilibrio ácido-base

- *campo de existencia de las especies ácido/base conjugadas*



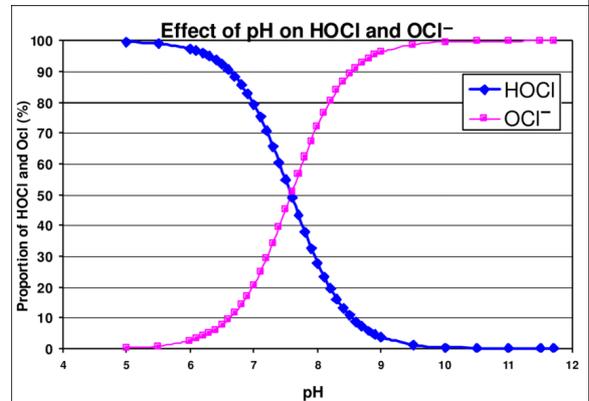
$$K_a = [\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HA}]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot [\text{HA}] / [\text{A}^-] ;$$

$$\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \log K_a + \log \{[\text{HA}] / [\text{A}^-]\} ;$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \{[\text{A}^-] / [\text{HA}]\} ;$$

- si $\text{pH} = \text{p}K_a \rightarrow [\text{A}^-] = [\text{HA}]$
- si $\text{pH} = \text{p}K_a + 2 \rightarrow [\text{A}^-] = 100 [\text{HA}]$



(adaptada de: ResearchGate)

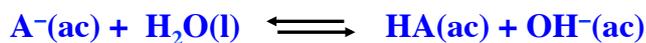
- si $\text{pH} = \text{p}K_a - 2 \rightarrow [\text{A}^-] = 0,01 [\text{HA}] ; [\text{HA}] = 100 [\text{A}^-]$
- *ejemplo 1:* ácido hipocloroso, HClO ($\text{p}K_a = 7,5$)
- *ejemplo 2:* H_3PO_4 ($\text{p}K_{a1} = 2,1 ; \text{p}K_{a2} = 7,1 ; \text{p}K_{a3} = 12,4$)
- sistema H_3PO_4 : posibles especies $\rightarrow [\text{H}_3\text{PO}_4] , [\text{H}_2\text{PO}_4^-] , [\text{HPO}_4^{2-}] , [\text{PO}_4^{3-}]$

11

2. Ácidos y bases de Brønsted-Lowry

• 2.- Fuerza de una base: constantes de equilibrio ácido-base

- *medida de la facilidad con que puede aceptar el ión hidrógeno del H_2O*
- viene dado por la constante de equilibrio K_b



$$K_b = [\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{A}^-] ; \text{p}K_b = -\log K_b$$

- cuanto más fuerte es una base más negativo es el $\text{p}K_b$

Constantes de basicidad de bases inorgánicas				
Base	A^-	HA	K_b (25°C)	$\text{p}K_b$
Ión fosfato	PO_4^{3-}	HPO_4^{2-}	$4,7 \cdot 10^{-2}$	1,33
Amoníaco	NH_3	NH_4^+	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
Hidracina	N_2H_4	N_2H_5^+	$8,5 \cdot 10^{-7}$	6,07
Ión fluoruro	F^-	HF	$2,8 \cdot 10^{-11}$	10,55
Ión sulfato	SO_4^{2-}	HSO_4^-	$9,1 \cdot 10^{-13}$	12,04

12

2. Fuerza relativa de los ácidos y las bases

• 3.- Fuerza relativa de las especies conjugadas

- si un ácido es fuerte, la base conjugada será débil

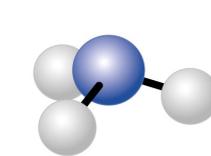
$$K_a \cdot K_b = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \cdot \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_w$$

$$K_w = K_a \cdot K_b \longrightarrow pK_w = pK_a + pK_b = 14,00 \text{ (25°C)}$$

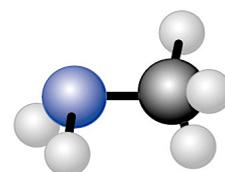
- cuanto más fuerte es una base, más débil será su ácido conjugado

Fuerza relativa de los pares conjugados ácido-base

Par HA/A ⁻	pK _a	pK _b
HPO ₄ ²⁻ / PO ₄ ³⁻	12,67	1,33
NH ₄ ⁺ / NH ₃	9,26	4,74
HF / F ⁻	3,45	10,55
HSO ₄ ⁻ / SO ₄ ²⁻	1,96	12,04



Amoníaco NH₃



Methylamine, CH₃NH₂

(adaptadas de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4th ed, W. H. Freeman and Co, 2000)

2. Ácidos y bases de Brønsted-Lowry

Pares conjugados ácido-base

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

(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

Constantes de ionización de ácidos y bases moderados/débiles

	Ionization Equilibrium	Ionization Constant K	pK	
Acid		$K_a =$	$pK_a =$	
Iodic acid	$\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{IO}_3^-$	1.6×10^{-1}	0.80	
Chlorous acid	$\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_2^-$	1.1×10^{-2}	1.96	
Chloroacetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2^-$	1.4×10^{-3}	2.85	
Nitrous acid	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^-$	7.2×10^{-4}	3.14	
Hydrofluoric acid	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$	6.6×10^{-4}	3.18	
Formic acid	$\text{HCHO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CHO}_2^-$	1.8×10^{-4}	3.74	
Benzoic acid	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$	6.3×10^{-5}	4.20	
Hydrazoic acid	$\text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{N}_3^-$	1.9×10^{-5}	4.72	
Acetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	1.8×10^{-5}	4.74	
Hypochlorous acid	$\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OCl}^-$	2.9×10^{-8}	7.54	
Hydrocyanic acid	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$	6.2×10^{-10}	9.21	
Phenol	$\text{HOC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	1.0×10^{-10}	10.00	
Hydrogen peroxide	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^-$	1.8×10^{-12}	11.74	
Base		$K_b =$	$pK_b =$	
Diethylamine	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ + \text{OH}^-$	6.9×10^{-4}	3.16	
Ethylamine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	4.3×10^{-4}	3.37	
Ammonia	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	1.8×10^{-5}	4.74	
Hydroxylamine	$\text{HONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HONH}_3^+ + \text{OH}^-$	9.1×10^{-9}	8.04	
Pyridine	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	1.5×10^{-9}	8.82	
Aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	7.4×10^{-10}	9.13	

(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

15

2. Ácidos y bases de Brønsted-Lowry

• 4.- Fuerza relativa de los ácidos y bases

- **ácido fuerte:** $K_a > 1$ ($pK_a < 0$)
 - ácidos HClO_4 , HNO_3 , HCl , H_2SO_4
- **ácido débil:** $K_a < 1$ ($pK_a > 0$)
 - ácidos HSO_4^- , HNO_2 , HF
- **base fuerte:** $K_b > 1$ ($pK_b < 0$)
 - hidróxidos de: sodio, potasio, calcio
- **base débil:** $K_b < 1$ ($pK_b > 0$)
 - amoníaco, ión fluoruro, ión fosfato, ...

• en $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ todos los ácidos fuertes *parecen* igual de fuertes

- se ionizan casi al 100%
- efecto nivelador del disolvente agua
- ¿cómo diferenciarlos?

TABLE 17.2
The Common Strong Acids and Strong Bases

Acids	Bases
HCl	LiOH
HBr	NaOH
HI	KOH
HClO_4	RbOH
HNO_3	CsOH
H_2SO_4^a	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
	$\text{Sr}(\text{OH})_2$
	$\text{Ba}(\text{OH})_2$

^a H_2SO_4 ionizes in two distinct steps. It is a strong acid only in its first ionization (see page 687).

(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

16

- 4.- Fuerza relativa de los Ácidos

- ¿cómo diferenciar los ácidos fuertes?

- usar como disolvente un aceptor más débil que el H₂O

- » p. ej. un ácido débil puro

- disoluciones de HClO₄ en HF(l) puro



- el ácido más débil HF, actúa ahora como aceptor de protones (base) frente al HClO₄

- como el HF es un aceptor más débil que el agua, el equilibrio *no está* totalmente desplazado a la derecha

- si se repite con otros ácidos fuertes

- el más fuerte será el que desplace el equilibrio más hacia la derecha

- de los ácidos comunes, el perclórico es el más fuerte

3. Factores responsables de la fuerza ácida

- 1.- Tipos de ácidos inorgánicos de Brønsted

- Ácidos binarios H_nX

- HCl, HF, H₂S, ...

- Oxoácidos (OH)_nXO_m

- H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, ...

- Iones metálicos en medio acuoso

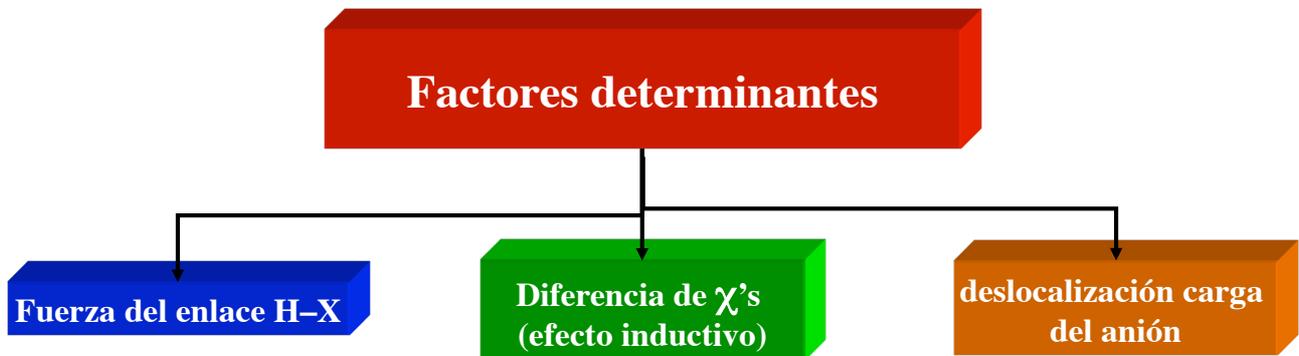
- muchos iones metálicos sufren reacciones de hidrólisis ácida



- ejemplo: disolución acuosa FeCl₃ 0,1 M → pH ~ 1,7

3. Factores responsables de la fuerza ácida

- 2.- Factores que determinan la fuerza ácida de H_nX y $(OH)_nXO_m$



- cualquier efecto que debilite/polarice el enlace O-H (o X-H) aumentará la acidez

- 3.- Ácidos binarios H_nX

Valores aproximados de pK_a para los compuestos H_nX en agua			
grupo 14	15	16	17
CH_4 , +58	NH_3 , +35	H_2O , +15,7	HF , +3
	PH_3 , +27	H_2S , +7	HCl , -7
		H_2Se , +4	HBr , -9
		H_2Te , +3	HI , -10

fuerza ácida creciente



- La fuerza ácida aumenta en un período al aumentar la χ del átomo X
 - al aumentar la electronegatividad de X, el enlace H-X se hace más polar y más susceptible de ser atacado por el agua (*)
- ¿porqué al descender en un grupo (menor χ), aumenta la fuerza ácida?

(*) en un período cuanto más polarizado esté el enlace X-H más fuerte será el ácido

• 3.- Ácidos binarios H_nX

- ¿porqué el HCl es más fuerte que el HF a pesar de la mayor χ del F?



- principales cambios: ruptura enlace X – H y formación de un enlace O – H

- ¿factor determinante? (*)

– enlace H–X se debilita al descender en el grupo facilitando la ionización

Correlación entre la fuerza de los ácidos halohídricos y energías de enlace halógeno–H (kJ/mol)				
Acido	HA	pK _a	energía enlace	distancia X–H (pm)
ácido fluorhídrico	HF(ac)	+3	565	92
ácido clorhídrico	HCl(ac)	–7	428	127
ácido bromhídrico	HBr(ac)	–9	362	141
ácido yodhídrico	HI(ac)	–10	295	161

(*) a partir de un ciclo termoquímico se concluye que el determinante es la fuerza de enlace X–H 21

• 4.- Oxoácidos $(OH)_nXO_m$

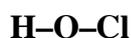
- fuerza ácida relacionada con la facilidad ruptura del enlace O – H
- ¿qué factores ayudan a debilitar (polarizar) el enlace O–H?

– a) electronegatividad del átomo central X,

– b) número “m” de oxígenos terminales (no hidroxílicos)

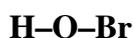
- a) Efecto de la electronegatividad de X

– al aumentar la electronegatividad de X
mayor polarización del enlace O – H



$$\chi_{Cl} = 3,0$$

$$K_a = 2,9 \cdot 10^{-8}$$



$$\chi_{Br} = 2,8$$

$$K_a = 2,1 \cdot 10^{-9}$$

ácido	pK _a
Cl–OH	7,5
Br–OH	8,7
I–OH	10,7
H–OH	15,7

- 4.- Oxoácidos $(\text{OH})_n\text{XO}_m$

- b) número “m” de oxígenos terminales (no hidroxílicos)

- serie de oxoácidos de un mismo elemento X

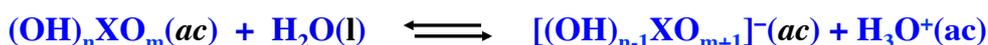
- » buena correlación entre fuerza del ácido y n° de oxígenos terminales

- acidez aumenta con el número “m” ¿por qué?

$(\text{OH})_n\text{XO}_m$	m	$\text{pK}_{\text{a}(\text{exp})}$	$\text{pK}_{\text{a}(\text{estimado})}$
(HO)Cl	0	7,53	8
(HO)ClO	1	2,0	2
(HO)ClO ₂	2	-1,2	-1
(HO)ClO ₃	3	(-10)	-8

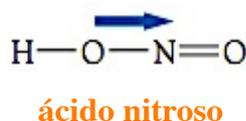
- 4.- Oxoácidos $(\text{OH})_n\text{XO}_m$

- acidez aumenta con “m” (n° de oxígenos terminales no hidroxílicos)



- efectos a considerar

- i) a mayor número de oxígenos terminales unidos a X, mayor deficiencia electrónica sobre X y éste más polarizará el enlace O–H



(adaptadas de: G. Rayner-Canham, T. Overton, *Descriptive Inorganic Chemistry*, 5th ed, W. H. Freeman and Co, 2010)

- ii) además, a mayor n° de átomos de oxígeno no protonados, mayor facilidad para deslocalizar la carga del anión resultante (*)

- » mayor estabilidad del anión formado

- » reacción ionización más desplazada hacia la derecha

(*) $\text{NO}_2^- \rightarrow 2$ formas resonantes ; $\text{NO}_3^- \rightarrow 3$ formas resonantes

• 4.- Oxoácidos $(OH)_nXO_m$

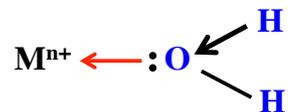
- oxoácidos con igual m se clasifican en el mismo grupo de acidez
 - presentan valores de pK_a semejantes ($\Delta pK \sim 2$ unidades)
 - el valor de “ n ” es poco importante en la acidez
 - regla de Bell: $pK_{a1} = 8 - 5m$ (*)

Acidez de los oxoácidos según valor de m , [junto con m se indican los pK_{est}^*]					
$m = 0$ (8)		$m = 1$ (3)		$m = 2$ (-2)	
Acido	pK_a	Acido	pK_a	Acido	pK_a
(HO)Cl	7,5	(HO)ClO	2,0	(HO)ClO ₂	-1,2
(HO)I	10,7	(HO) ₅ IO	1,6	(HO)IO ₂	0,8
		“(HO) ₂ SO”	1,9	(HO) ₂ SO ₂	(-3)
(HO) ₆ Te	8,8	(HO) ₂ SeO	2,6	(HO) ₂ SeO ₂	(-3)
		(HO) ₂ TeO	2,7		
		(HO)NO	3,3	(HO)NO ₂	-1,4
(HO) ₃ As	9,2	(HO) ₂ HPO	1,8		
(HO) ₃ Sb	11,0	(HO) ₃ AsO	2,3		
		(HO) ₂ CO	3,9		
(HO) ₃ B	9,2				

25

• 5.- Acidez de los iones metálicos en medio acuoso

- cationes pequeños y muy cargados presentan hidrólisis ácida
- elevada densidad de carga del catión ayuda a polarizar enlace O–H de la molécula H₂O coordinada al catión
- disoluciones acuosas iones $M(H_2O)_6^{3+} \rightarrow$ ácidas
- $Fe(H_2O)_6^{3+}$



- procesos de hidrólisis del $Fe(OH)_2^{3+} \rightarrow$ bastante complicados
 - » dependiendo del pH se pueden formar incluso especies polímeras
 - » en último término se forma un precipitado de $Fe_2O_3 \cdot nH_2O(s)$

- ion $Al^{3+}(ac)$ se encuentra como $Al(OH_2)_6^{3+}(ac)$

– experimenta proceso de hidrólisis ácida



Nombrar la especie $[Al(OH_2)_5(OH)]^{2+} \rightarrow$ catión pentaacuohidroxoaluminio(III)

26

• **5.- Acidez de los iones metálicos en medio acuoso**



pK _a acuoiiones $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$							
Sc	Ti	Cr	Fe				
4,3	2,2	4,0	2,2				
pK _a acuoiiones $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$							
	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	10,0	10,6	9,5	9,6	9,9	8,0	9,0

Ión	Densidad de carga (C·mm ⁻³)	χ
Be ²⁺	1100	1,5
Mg ²⁺	120	1,2
Fe ³⁺	232	1,64
Al ³⁺	364	1,61

▪ **otros factores que aumentan el poder polarizante del catión:**

- existencia de electrones de valencia d o f, ya que son menos apantallantes
- electronegatividad: cuando es mayor de 1,5
- aunque el Al³⁺ tiene mayor densidad de carga, el Fe³⁺ es más polarizante (existencia electrones 3d)

1. Conceptos

• **Lewis desarrolló una definición de ácido y base independiente de la presencia de protones**

- no se requiere la presencia de un disolvente protónico

• **definición de Lewis**

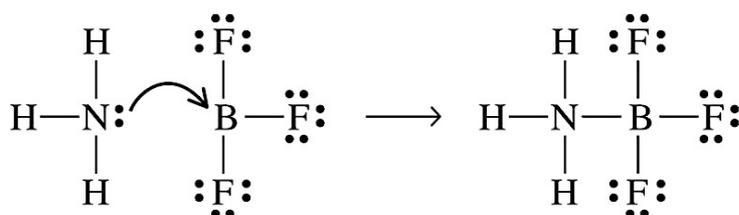
- **ácido:** especie (átomo, ión o molécula) *ceptor de pares electrónicos*

– H⁺, BF₃, AlCl₃, ICl₃

- **base:** *dador de pares electrónicos*

– OH⁻, NH₂⁻, NH₃, H₂O

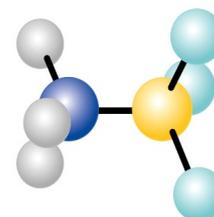
¿geometría alrededor del N en el aducto? ¿y del B?



base

ácido

aducto



NH₃BF₃

(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4th ed, W. H. Freeman and Co, 2000)

(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

1. Conceptos

3. Ácidos y bases de Lewis

- no define una escala de fuerza ácida o básica
 - lo hará Pearson cualitativamente
- la definición de Lewis es muy amplia
 - casi todas las reacciones se pueden considerar ácido–base de Lewis, al menos en alguna de sus etapas
 - formación de aductos moleculares
 - formación de compuestos de coordinación
 - » $\text{Ag}^+(\text{ac}) + 2 \text{NH}_3(\text{ac}) \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{ac})$
 - reacciones de disolución y precipitación
 - » $\text{MgCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{ac}) + \text{Mg}^{2+}(\text{ac})$
 - » $\text{Mg}^{2+} \text{Cl}^- \text{Cl}^-(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{Cl}^-(\text{ac})$
 - » *ácido-base* *base-ácido* *ácido-base* *base-ácido*
 - » el agua puede actuar como ácido con los aniones mediante *enlace–H*

29

1. Conceptos

3. Ácidos y bases de Lewis

- reacciones de protólisis, hidrólisis, etc
 - » $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 - » HA es un complejo ácido-base de Lewis
 - » A^- base de Lewis
 - » H^+ ácido de Lewis
 - » reacción de desplazamiento de la base A^- por la base H_2O
- muchas reacciones redox en alguna de sus etapas
- “Denominaciones Equivalentes”
 - ácido de Lewis \equiv *aceptor electrónico* \equiv *reactivo electrofílico*
 - base de Lewis \equiv *dador electrónico* \equiv *ligando* \equiv *reactivo nucleofílico*

2. Identificación de los ácidos y bases de Lewis

- todas las bases de Brønsted son bases de Lewis
- ácidos menos fáciles de reconocer que las bases

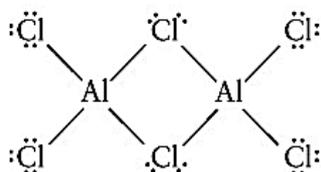
30

2. Identificación de los ácidos y bases de Lewis

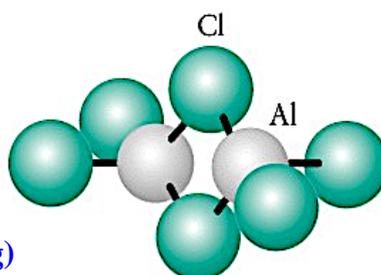
3. Ácidos y bases de Lewis

- son ácidos de Lewis:

- especies cargadas positivamente como H^+ , Ga^+ , Fe^{3+} (y todos los iones metálicos M^{n+})
 - ya que pueden aceptar electrones en los orbitales vacíos (s, d, \dots)
- especies neutras como CO_2 , $SnCl_2$, SO_3 , H_2O
 - átomos terminales muy electronegativos generan cierta *deficiencia electrónica* sobre átomo central
 - » átomo central puede aceptar densidad de carga de una base
 - el agua puede actuar como ácido con los aniones mediante *enlace-H*
- moléculas hipovalentes como BF_3 , $AlCl_3$



$Al_2Cl_6(g)$

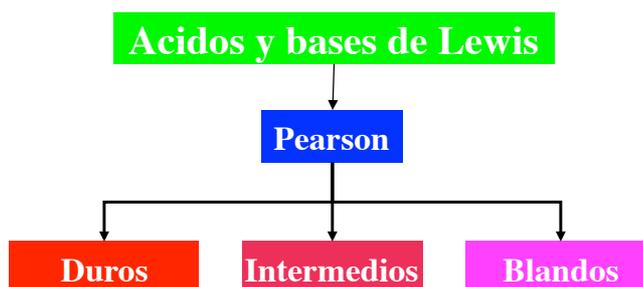


(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4th ed, W. H. Freeman and Co, 2000)

4. Ácidos y bases duros y blandos

1. Conceptos y Regla de Pearson

- R. G. Pearson clasifica los ácidos y bases de Lewis como *duros/blandos*



- Pearson introduce un enfoque empírico cualitativo para la predicción de reacciones ácido-base de Lewis → *sistematiza* las reacciones ácido-base de Lewis
 - Regla de Pearson de ácidos y bases duros y blandos (HSAB)
- Regla de Pearson
 - *Una reacción ocurre en la dirección en que se unan el ácido más blando con la base más blanda y el ácido más duro con la base más dura*

1. Ácidos duros

- Incluye la mayor parte de los iones metálicos de la tabla periódica
 - también llamados *iones metálicos de la clase a*
- se caracterizan por una baja electronegatividad (0,7–1,6) y/o **alta densidad de carga**
 - carga elevada, pequeño tamaño del átomo aceptor,
 - polarizantes (poco polarizables)
 - iones metálicos de los grupos 1 y 2
 - iones metálicos de transición situados a la izquierda en sus EO's más altos
 - » (iones metálicos de los grupos 3 al 7)
 - » cationes con configuración electrónica de gas noble son muy ácidos
 - especies *hipotéticas* como H^+ , B^{3+} , C^{4+}

2. Ácidos blandos

- también llamados *iones metálicos de la clase b*
- incluye los iones metálicos de transición situados más a la derecha del S.P.
- se caracterizan por una electronegatividad media (1,9–2,5) y **baja densidad de carga**
 - baja carga, mayor tamaño del átomo aceptor
 - poco polarizantes
 - fácilmente polarizables
 - tienden a formar enlaces covalentes
 - el ácido más blando es el Au(I)

3. Ácidos intermedios

- entre ácidos duros y blandos
- tienen valores intermedios de densidad de carga
 - tienen carga menor y tamaño mayor que los ácidos duros, y carga mayor y menor tamaño que los ácidos blandos
 - Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+}
- estado de oxidación → clave en la determinación de la dureza
 - Cu^{I} , densidad de carga = $51 \text{ C}\cdot\text{mm}^{-3}$ → ácido blando
 - Cu^{II} , densidad de carga = $116 \text{ C}\cdot\text{mm}^{-3}$ → ácido intermedio
 - iones Fe^{II} y Co^{II} con densidades de carga $\sim 100 \text{ C}\cdot\text{mm}^{-3}$ → se clasifican como ácidos intermedios
 - iones Fe^{III} y Co^{III} , con densidades de carga $> 200 \text{ C}\cdot\text{mm}^{-3}$ se consideran duros

35

													H															
Li	Be											B																
Na	Mg											Al	Si															
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe ³⁺ 2+	Co ³⁺ 2+	Ni	Cu ²⁺ 1+	Zn	Ga	Ge															
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru ³⁺ 1+	Rh ³⁺ 1+	Pd	Ag	Cd	In ³⁺ 1+	Sn ⁴⁺ 2+	Sb														
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os ³⁺ 1+	Ir ³⁺ 1+	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po													
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub																	
															La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
															Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

clasificación de los iones ácidos: **duros** (fondo blanco), **blandos** (fondo negro) e **intermedios** (sombreado)

36

4. Bases duras

- también llamadas *ligandos de la clase a*
- se caracterizan por alta electronegatividad del átomo dador (3–4) y relativo pequeño tamaño
 - átomo dador es un elemento muy electronegativo del primer período corto F, O, N, de pequeño tamaño y poco polarizable
 - F^- , O^{2-} , OH^- , NO_3^- , NH_3 , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , ClO_4^-

5. Bases blandas

- también llamadas *ligandos de la clase b*
- ligandos caracterizados por átomo dador de electronegatividad media–alta (2,1–2,7) como C, S, P, I
 - son especies de baja densidad de carga
 - gran tamaño y polarizables
 - I^- , H^- , S^{2-} , CN^- , CO , $S_2O_3^{2-}$, P^{3-}
- estos aniones grandes y polarizables tienden a formar enlaces covalentes

37

6. Bases intermedias

- bases intermedias entre duras y blandas
 - átomo dador más grande y menos electronegativo que las bases duras
 - pero más pequeño y más electronegativo que las bases blandas
 - ligandos con átomos dadores N, Br $\rightarrow N_3^-$, NCS^- , Br^-

7. Ligandos ambidentados

- ligandos que se pueden unir a los ácidos de Lewis por medio de dos átomos diferentes: anión tiocianato NCS^-
 - si se une por N ($-NCS$) se clasifica como una base intermedia
 - si se une por S ($-SCN$) se clasifica como una base blanda

Precisiones

- no todos los ácidos duros son igual de duros
 - los iones alcalinos son duros, pero el Cs^+ será el menos duro
- las bases con átomo dador N, (NH_3), suelen ser duras pero la presencia de sustituyentes polarizables disminuye su dureza
 - bases intermedias: $C_6H_5NH_2$, C_5H_5N , N_3^- , N_2 , NO_2^-

38

Clasificación de algunas especies en duras, blandas e intermedias

Especie	características	clasificación
Fe^{3+}	carga positiva elevada	ácido duro
I^-	anión voluminoso con moderada electronegatividad y baja carga	base blanda
CO_3^{2-}	anión con oxígenos como potenciales átomos dadores	base dura
Cu^+	cation de metal de transición con baja carga	ácido blando
Cu^{2+}	cation de metal de transición con carga moderada	ácido intermedio
Cl^-	anión de electronegatividad alta pero tamaño algo grande	base dura/ intermedia

Clasificación de especies en duras, blandas e intermedias

<p>Ácidos duros</p> <p>H^+ $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, (\text{Rb}^+, \text{Cs}^+)$ $\text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ $\text{Al}^{3+}, \text{BF}_3, \text{AlCl}_3$ $\text{Sc}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{VO}^{2+}, \text{Cr}^{3+},$ $\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+},$ CO_2, SO_3</p>	<p>Ácidos blandos</p> <p>$\text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Cu}^+, \text{Ag}^+,$ $\text{Au}^+, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+},$ $\text{Hg}^{2+}, \text{CH}_3\text{-Hg}^+,$ $\text{Tl}^+, \text{Pb}^{2+}$ $[\text{Fe}(\text{CO})_3]^{3+},$ $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$</p>	<p>Ácidos intermedios</p> <p>$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+},$ $\text{Rh}^{3+}, \text{Ir}^{3+}, \text{Ru}^{3+}, \text{Os}^{2+},$ $\text{Sn}^{2+},$ $\text{B}(\text{CH}_3)_3, \text{SO}_2$</p>
<p>Bases duras</p> <p>$\text{F}^-, (\text{Cl}^-), \text{O}^{2-}, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O},$ $\text{ROH}, \text{CO}_3^{2-}, \text{NH}_3, \text{NO}_3^-,$ $\text{SO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-, \text{PO}_4^{3-},$</p>	<p>Bases blandas</p> <p>$\text{I}^-, \text{S}^{2-}, \text{P}^{3-}, \text{H}^-, \text{CN}^-,$ $\text{CO}, \text{SCN}^-, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$</p>	<p>Bases intermedias</p> <p>$\text{Br}^-, \text{N}^{3-}, \text{NCS}^-$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{N}_3^-, \text{N}_2,$ $\text{NO}_2^-, \text{SO}_3^{2-}$</p>

8. Regla HSAB (*hard-soft-acid-base*)

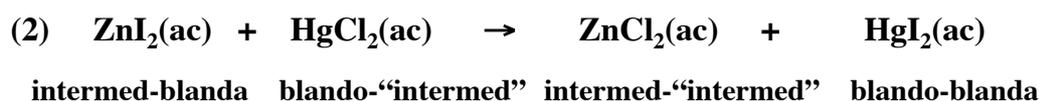
- “los ácidos duros prefieren unirse a las bases duras y los ácidos blandos a las bases blandas”
 - regla empírica de gran utilidad para correlacionar mucha información química

Se pueden hacer predicciones sobre las reacciones químicas de desplazamiento

- **Cuestión 1** ¿reaccionará en fase gas el HgF_2 con BeI_2 para dar BeF_2 y HgI_2 o al contrario?

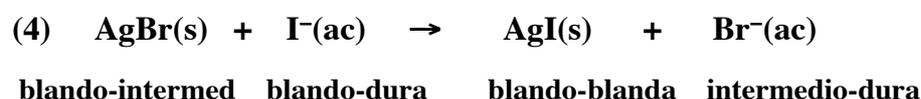


equilibrio desplazado hacia la derecha: se unen especies duro-duro y blando-blando

Cuestión 2**Cuestión 3**

- el mercurio, ácido más blando, prefiere la base más blanda seleniuro
- el ión cadmio, ácido menos blando, prefiere la base menos blanda sulfuro

Cuestión 4. La reacción: $\text{AgBr}(\text{s}) + \text{I}^-(\text{ac}) \rightarrow \text{AgI}(\text{s}) + \text{Br}^-(\text{ac})$ ¿estará desplazada hacia la derecha o al contrario? ¿ $K > 1$ o $K < 1$?



Aplicación de la regla HSAB a la Geoquímica de los elementos (Mineralogía)

- principio HSAB se puede aplicar a la *Mineralogía*

- iones metálicos que sean **ácidos duros** tienden a encontrarse como **óxidos, fluoruros, silicatos o carbonatos**
- iones metálicos que sean **ácidos blandos** tienden a encontrarse como **sulfuros, seleniuros o telururos o como elementos libres**
- iones metálicos **intermedios** suelen encontrarse como **sulfuros**

incumplimiento: PbSO₄ (anglesita) (blando-dura)

	especies duro-dura		especies blando-blanda
Si(IV)	SiO ₂ (cuarzo)	As(III)	As ₂ S ₃ (oropimente)
Al(III)	Al ₂ O ₃ (bauxita)	Hg(II)	HgS (cinabrio)
Ca(II)	CaCO ₃ (carbonato de calcio)	Zn(II)	ZnS (wurtzita) (interm-blando)
Fe(III)	Fe ₂ O ₃ (hematita)	Fe(II)	FeS ₂ (pirita) (intermedio-blando)
Sn(IV)	SnO ₂ (casierita)	Pb(II)	PbS (galena)

43

• **Ejemplos**

4. Ácidos y bases duros y blandos

- Hg → prefiere formar compuestos con el azufre (base blanda), HgS, y no con el O o el F (bases duras)
- elementos como Al o Si se encuentran en la naturaleza como óxidos (Al₂O₃, bauxita; SiO₂, sílice) y no como sulfuros
- Au (*blando*) → suele encontrarse libre; se conocen algunos minerales como AuTe₂ (calaverita), pero nunca formando óxidos o fluoruros
- Cu(I) (*blando*) → se conoce el CuI pero no el CuF
- Cu(II) (*intermedio*) → CuF₂ es un sólido muy estable mientras que el CuI₂ no se conoce

Limitaciones de la Regla HSAB

- regla empírica cualitativa de gran utilidad que funciona bastante bien cuando hay 4 especies
- todos los ácidos duros/blandos no son igual de duros/blandos y lo mismo ocurre con las bases

44