

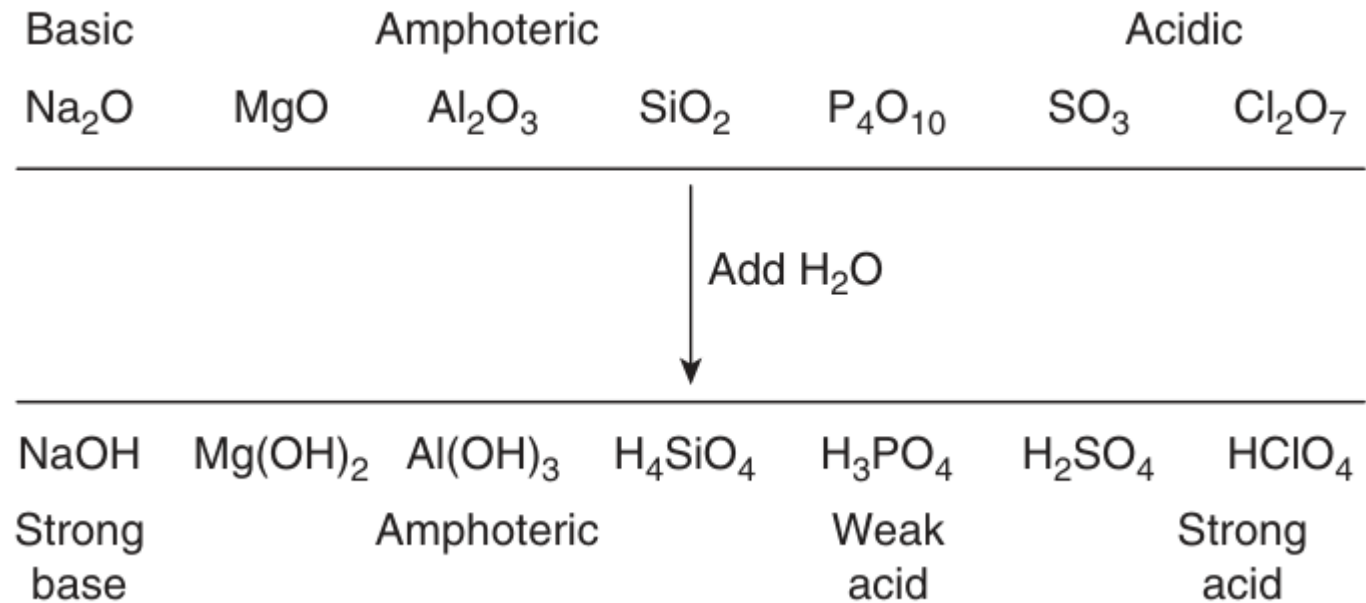
Reactividad de óxidos AB de Lux-Flood

Química Inorgánica I

Óxidos

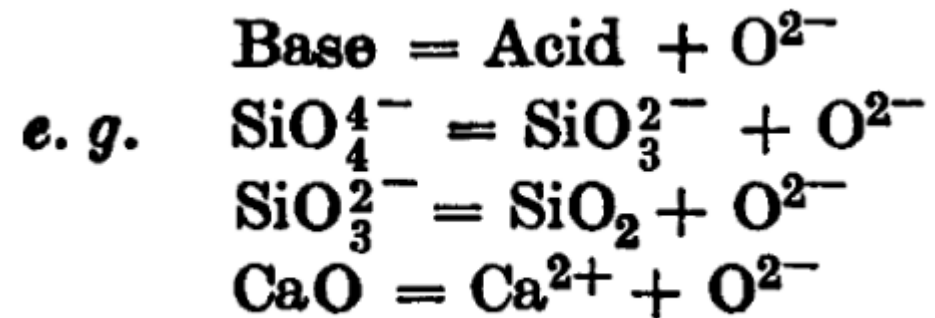
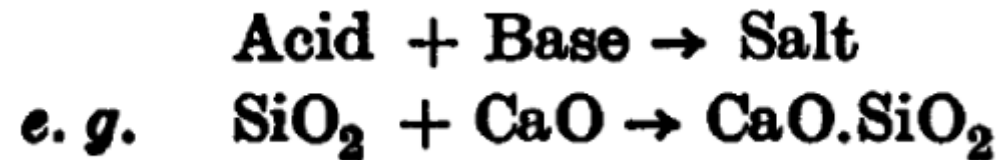
- Reactividad de óxidos.

Óxidos ácidos y óxidos básicos



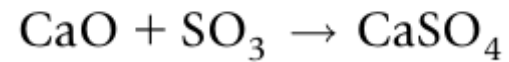
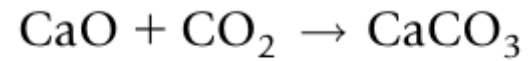
Reactividad de los óxidos

Según Flux:

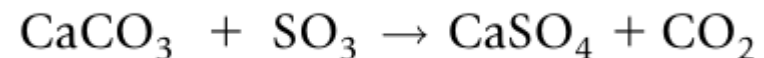


Reactividad de los óxidos

Óxidos ácidos pueden reaccionar con óxidos básicos para formar compuestos mixtos entre un oxoanión y un catión (no siempre)



También pueden llegar a sustituirse los óxidos



Teoría Ácido-Base de Lux-Flood

- Es posible ver al anión oxígeno como la especie que se intercambia en una reacción (pO^{2-})



$$K = \frac{a_{\text{acid}} \cdot a_{O^{2-}}}{a_{\text{base}}}$$

$$pO^{2-} = pK - \log \frac{a_{\text{ácido}}}{a_{\text{base}}}$$

Teoría Ácido-Base de Lux-Flood

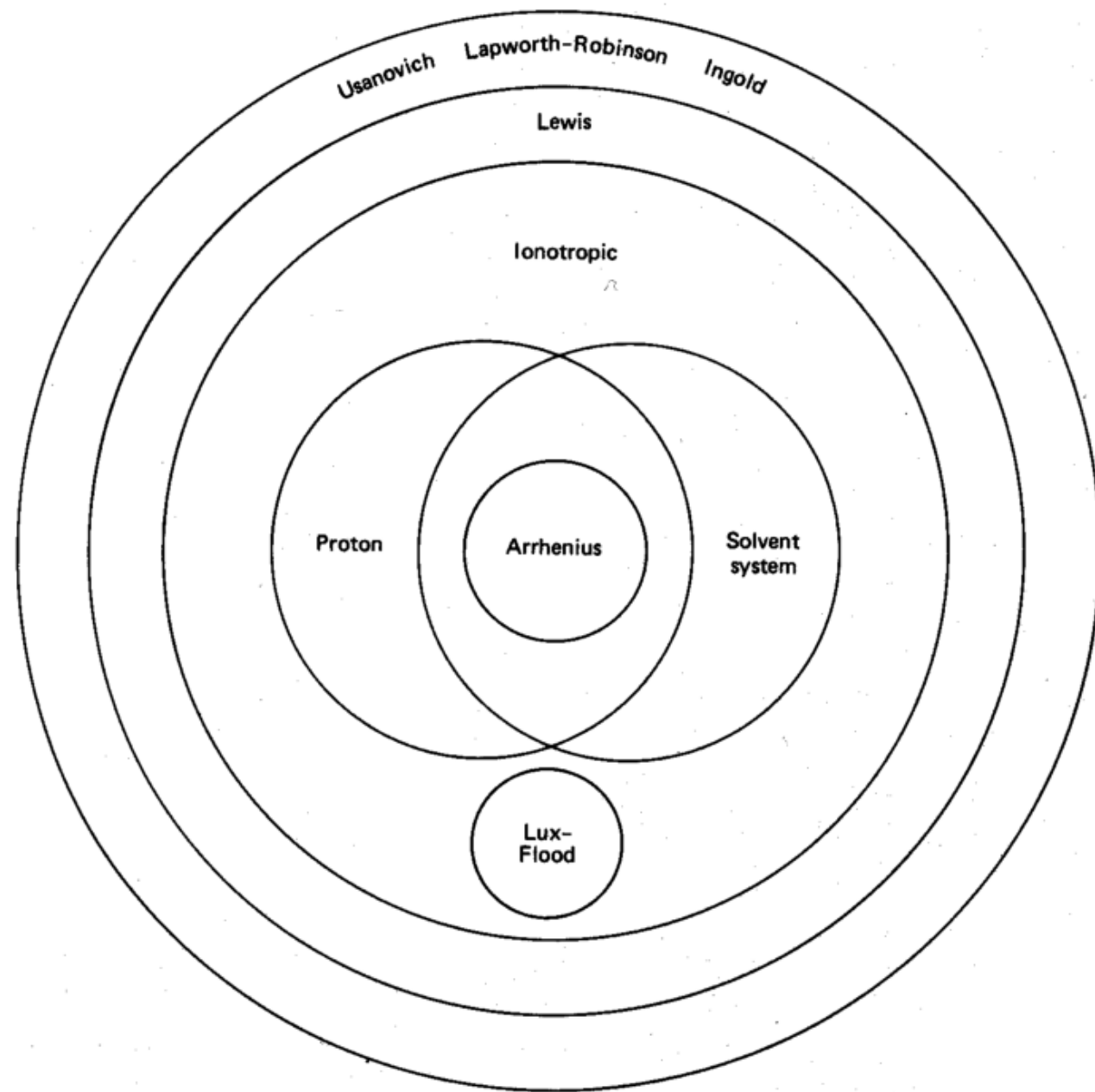
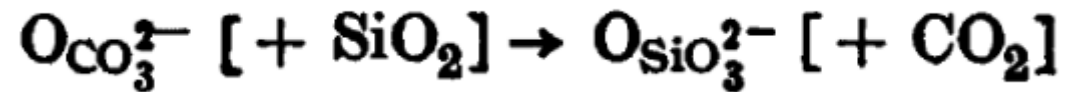


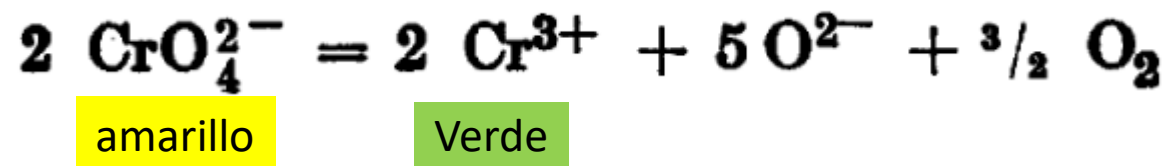
Figure 2.2 Venn diagram illustrating the interrelation of the various ionic and electronic acid-base definitions.

¿Donde tiene utilidad la teoría AB Lux-Flood?

- En la fabricación del vidrio
 - El contenido de óxido da lugar a diferentes especies que a su vez cambian la composición del vidrio y sus propiedades

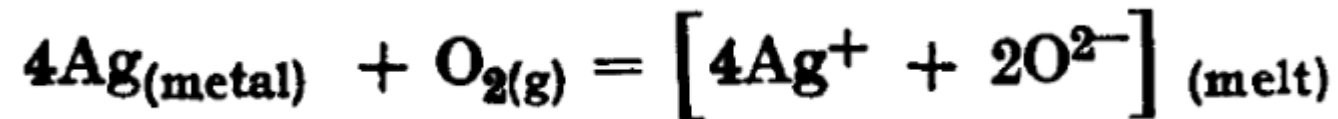


- Como indicadores de la acidez del vidrio

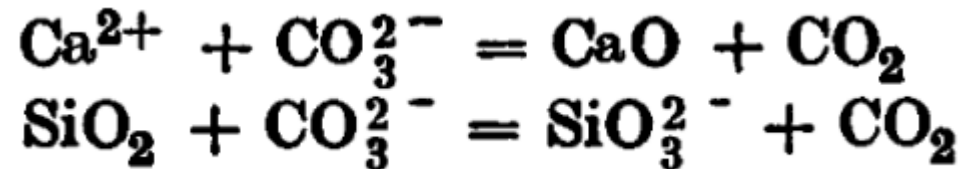


¿Donde tiene utilidad la teoría AB Lux-Flood?

- Sales fundidas en metalurgia



- Variación de la acidez en óxidos volátiles (descomposición de carbonatos).
Liberación de CO_2 , SO_3 , POCl_3 ...

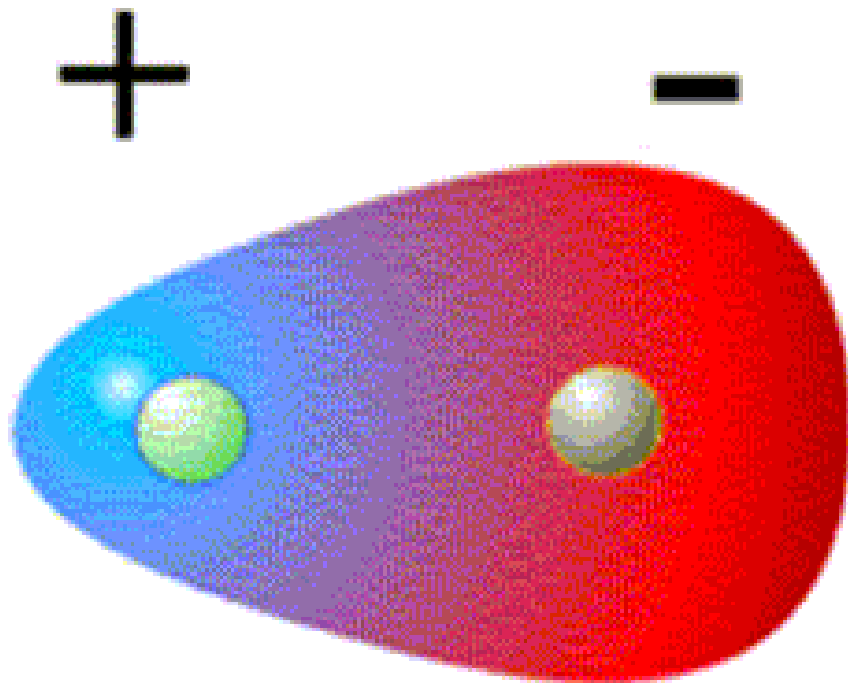


Acidos y Bases Duros y Blandos

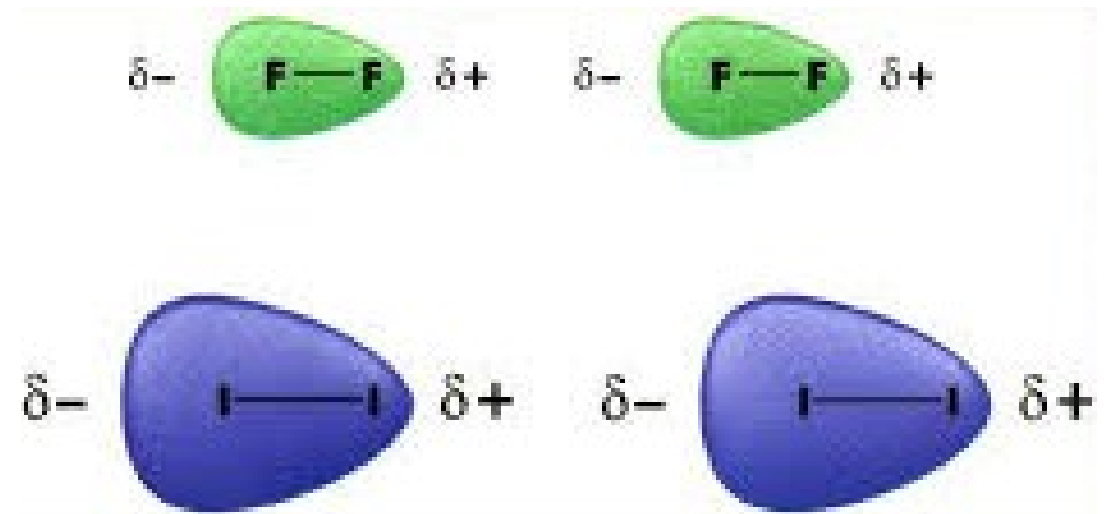
Química Inorgánica I

Polarizabilidad

- Capacidad de un átomo de deformar la nube electrónica



Punto de fusión	
F_2	-219 °C
I_2	114 °C



Estabilidad de las sales

Zona de estabilidad

Interacción electrostática

Mayor carácter iónico

Ley de coulomb

Zona de Inestabilidad

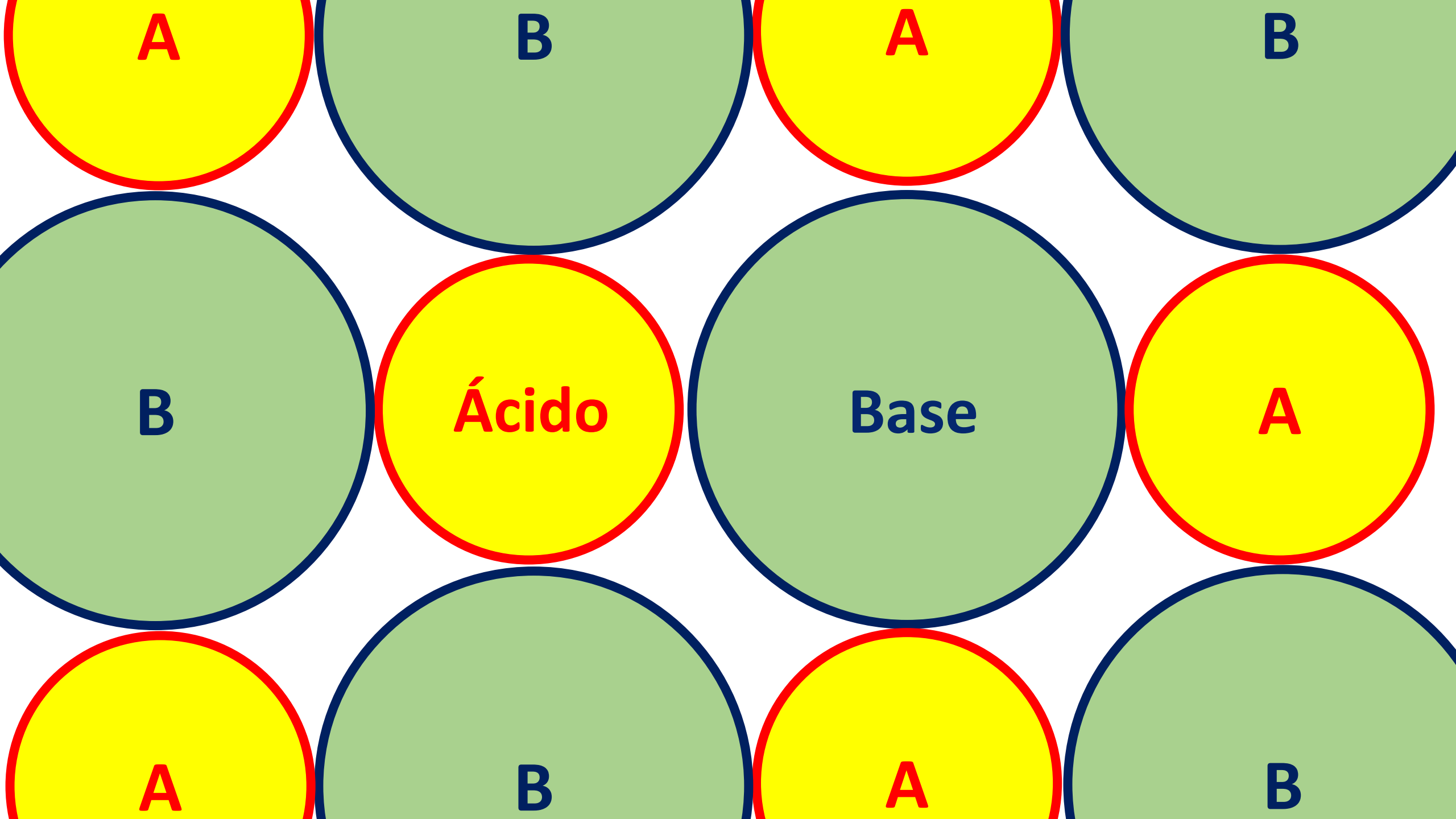
Combinación de interacciones iónicas y covalentes

Zona de estabilidad

Interacción por traslape de orbitales

Mayor carácter covalente

**Reglas de Fajans
Dureza de Pearson**



A

B

A

B

B

Ácido

Base

A

A

B

A

B

Interacción entre cationes y aniones



poco deformable

Ácido
Duro



Deformable

Ácido
Blando



poco deformable

Base
Dura



Deformable

Base
Blanda

Bases blandas | Bases duras

- Alta polarizabilidad
- Baja electronegatividad
- Fácilmente oxidables (Alta energía del HOMO)

- Baja polarizabilidad
- Alta electronegatividad
- Difícilmente oxidables (baja energía del HOMO)

Ácidos blandos | Ácidos duros

- Baja carga positiva
- Gran tamaño
- Buen aceptor de electrones (baja energía del LUMO)

- Alta carga positiva
- Tamaños pequeños
- Mal aceptor de electrones (alta energía del LUMO)

Estabilidad de las sales

Es una generalidad

Zona de
estabilidad

Interacción
electrostática

Ácido duro con
base dura

Zona de
Inestabilidad

Ácido duro con
base blanda

Ácido blando
con base dura

Zona de
estabilidad

Interacción por
traslape de
orbitales

Ácido blando
con base blanda

Bases duras y blandas

Hard	Soft
OH^- , H_2O , F^-	RS^- , RSH , R_2S
SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^-	I^- , SCN^- , CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$,
ClO_4^- , RO^- , ROH , R_2O	CO , H^- , R^-
NH_3 , RNH_2 , N_2H_4	R_3P , R_3As , C_2H_4
Borderline Bases	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, N_3^- , N_2 , Br^- , NO_2^- , SO_3^{2-}	

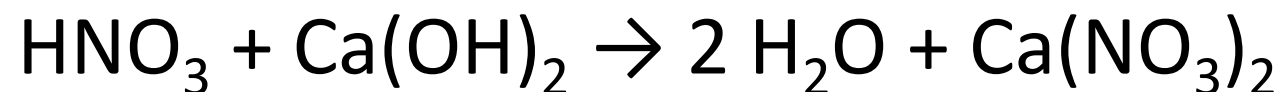
Ácidos duros y blandos

Table 9.5 Lewis Acids.

Hard	Soft
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Be ²⁺ , Mg ²⁺ ,	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Ru ⁺
Ca ²⁺ , Mn ²⁺ , Al ³⁺ , Sc ³⁺ , La ³⁺ , Cr ³⁺	Pd ²⁺ , Cd ²⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺
Co ³⁺ , Fe ³⁺ , Si ⁴⁺ , Ti ⁴⁺	GaCl ₃ , RS ⁺ , I ⁺ , Br ⁺
Be(CH ₃) ₂ , BF ₃ , HCl, AlCl ₃ , SO ₃	O, Cl, Br, I,
B(OR) ₃ , CO ₂ , RCO ⁺ , R ₂ O, RO ⁻	uncharged metals
Borderline Acids	
Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Sn ³⁺ , Rh ³⁺ , (BCH ₃) ₃ , Sb ³⁺ , SO ₂ , NO ⁺	

¿Qué reacción se encuentra favorecida?

(a)

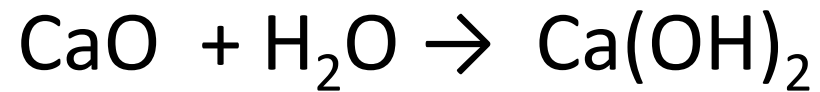


FAVORECIDA a PRODUCTOS

El protón es más duro que el calcio 2+

¿Qué reacción se encuentra favorecida?

(b)



FAVORECIDA a PRODUCTOS

El protón es más duro que el calcio 2+

¿Qué reacción se encuentra favorecida?

(c)



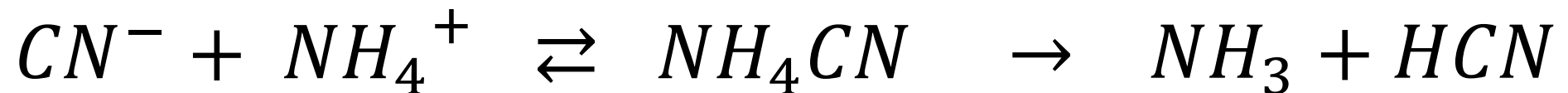
FAVORECIDA a REACTIVOS

La plata (ácido blando) prefiere quedarse con el yoduro (base blanda) que con el fluoruro (base dura)

Ejercicio de libro

El bromuro y el cianuro son aproximadamente del mismo tamaño.

Explique porque el bromuro de amonio es estable pero el cianuro de amonio no lo es.

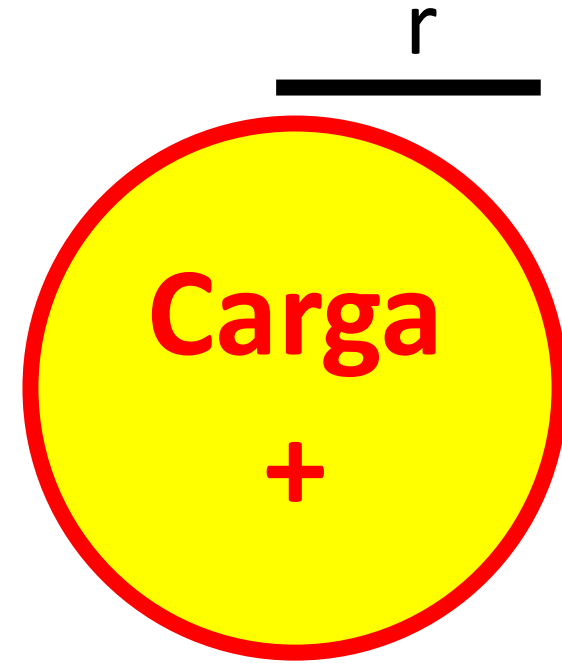


Reglas de Fajans

Kasimir Fajans en 1923.

(Carácter covalente de un enlace iónico)

- **Regla 1:** Cuanto más polarizante es el catión, mayor será el carácter covalente del enlace.



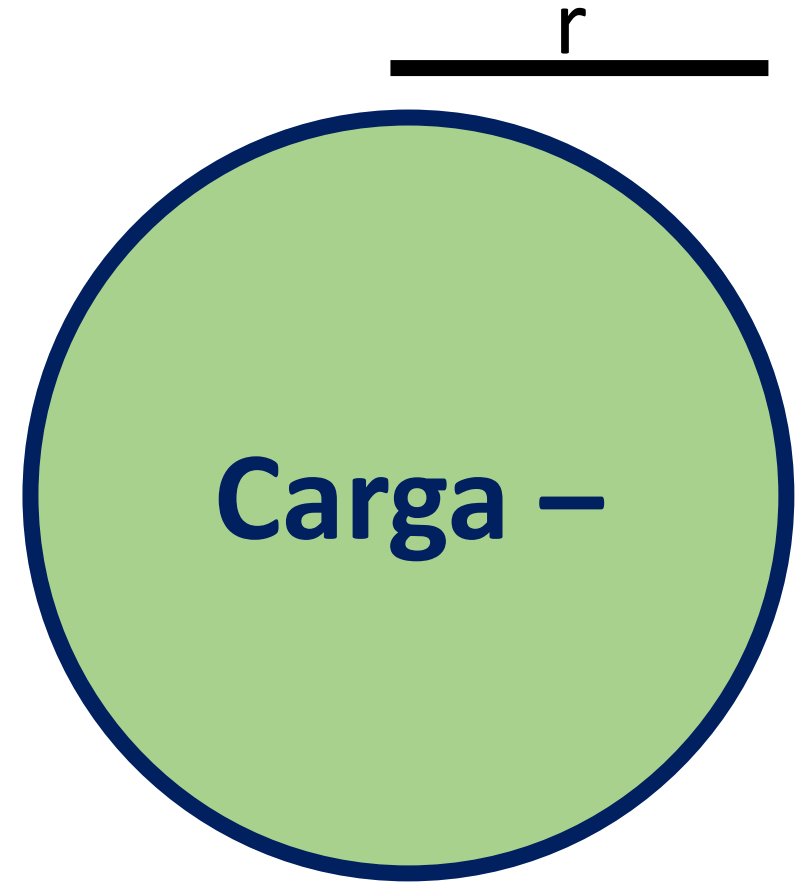
$$q^+/r = \text{Poder polarizante}$$

Reglas de Fajans

Kasimir Fajans en 1923.

(Carácter covalente de un enlace iónico)

- **Regla 2: Cuanto más polarizable es el anión, mayor será el carácter covalente del enlace.** La polarizabilidad del anión aumenta al aumentar el tamaño y la carga (facilidad para ser deformado).



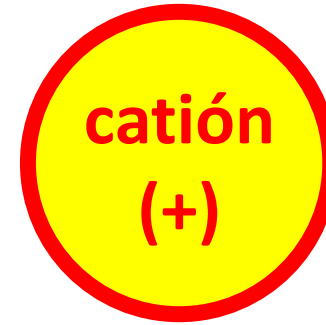
$$(q^-) * (r) = \text{Polarizabilidad}$$

Reglas de Fajans

Kasimir Fajans en 1923.

(Carácter covalente de un enlace iónico)

- *Regla 3:* La polarización del enlace aumenta cuando el catión no tiene configuración de gas noble.



Metales de transición

e⁻ en orbitales d

Tierras raras

e⁻ en orbitales f

Para interacciones covalentes:

Conviene un catión poco polarizante y un anión polarizable

**Un enlace no polar
fácilmente polarizable**

Para interacciones iónicas:

Conviene un catión muy polarizante y un anión poco polarizable (evitar la interacción covalente)

**Una interacción
electrostática**