

Ácidos y bases duros y blandos

R.G. Pearson se inventó un método bastante eficaz para poder hacer una predicción de las reacciones, método conocido con el nombre de “**concepto de los ácidos y las bases duros y blandos**” (**ABDB**).

Esta teoría es meramente empírica pues Pearson se puso a hacer reaccionar una gran cantidad de ácidos con igual número de bases. Una vez que observó que reaccionaba con que propuso la idea de que los ácidos y las bases de Lewis podían ser clasificados como duros o blandos, creando categorías.

Así Pearson consiguió demostrar que generalmente una reacción suele ocurrir en la dirección que consigue aparear al ácido más blando con la base más blanda, o el ácido más duro con la base más dura

Categorías:

Ácidos

- Duros: Son iones metálicos de clase a, son la gran mayoría de los iones metálicos que encontramos en la tabla periódica. Están caracterizados por tener baja electronegatividad y en algunos casos, también por la alta densidad de carga. A veces la densidad de carga es el mejor indicativo para saber la dureza, ya que clasificamos los iones H^+ , B^{3+} y C^{4+} , como si fuesen ácidos duros, y éstos poseen una densidad de carga demasiado grande, aunque los átomos tienen una electronegatividad muy baja.
- Blandos: Son iones metálicos de clase b, que son los iones que se encuentran en la parte derecha, en el segmento inferior de los elementos metálicos de la tabla periódica. Son ácidos con bajas densidades de carga, y son los elementos de más electronegatividad. Debido a la baja densidad con la que cuentan, son unos cationes que se polarizan con gran facilidad, por lo cual tienen tendencia a formar enlaces de tipo covalente. De estos ácidos, el más blando de todos es el oro.
- Intermedios: Los ácidos intermedios se encuentran entre los ácidos blandos y los duros, siendo intermedia también su densidad de carga. Es esencial saber su estado de oxidación para dar valor a su dureza. Por ejemplo, el cobre (I), el cual tiene una densidad de carga de unos $51 \text{ C}\cdot\text{mm}^{-3}$, se dice que es blando, y un ácido intermedio es el cobre (II), con una densidad de carga de $116 \text{ C}\cdot\text{mm}^{-3}$. En el grupo de los ácidos intermedios duros podemos destacar por ejemplo los iones de hierro (III), o el cobalto (III) hidratados.

Bases

- Duras: Son ligantes de clase a. Se trata de especies relacionadas con el flúor o el oxígeno, ya sea en forma de óxidos, nitratos, hidróxidos, fosfatos, carbonatos, sulfatos, etc. Los iones de este grupo tienen una densidad de carga grande relativamente. Por ejemplo, un duro intermedio es el cloruro.
- Blandas: Ligantes de clase b. Se trata de los no metales nos menor electronegatividad, como por ejemplo el carbono, el azufre, o el yodo entre otros. Dichos iones, son grandes y polarizables, tendiendo a favorecerse la formación de enlaces de tipo covalentes.
- Intermedias: Igual que los ácidos también hay bases intermedias, a pesar de que no podemos decir que estas categorías sean algo rígido e inamovible. Por ejemplo, los iones halogenuro forman series que van desde el fluoruro por ejemplo, el cual es considerado muy duro, hasta el cloruro, un ion intermedio, o el ion yodo, el cual es blando

Resumiendo:

- 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

El duro con el duro → pequeños → poco deformables → Interacción electrostática

Interacciones Acido duro – base dura son básicamente de tipo electrostático, “iónico”.

(Li⁺, Na⁺, K⁺) – (F⁻, OH⁻)

$$U_r = \frac{Z^+ \cdot Z^-}{r^+ + r^-}$$

Cuanto más pequeños sean los iones (más duros)
Mayor será la fuerza de interacción

El duro con el duro

El blando con el blando → grandes → polarización → Interacción covalente

Interacciones Acido blando – base blanda son básicamente de tipo covalente

(Ag⁺, Hg²⁺) – (Cl⁻, I⁻)

Acidos blandos, cationes de transición que NO tienen configuración de Gas Noble, luego son más polarizantes, muy en particular los cationes con configuración “d¹⁰”.

Bases blandas, fuertemente polarizables, unidas a ácidos polarizantes.

Una mayor polarización apoya la existencia de una interacción covalente.

Ejemplos

Table 7.5 Classification of hard and soft acids and bases

<i>Hard Acids</i>	<i>Borderline Acids</i>	<i>Soft Acids</i>
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺	B(CH ₃) ₃	(BH ₃) ₂
BF ₃ , Al ³⁺ , AlCl ₃ , Al(CH ₃) ₃	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺	GaCl ₃ , GaBr ₃ , GaI ₃
Mn ²⁺ , Cr ³⁺ , Cr ^{VI} , Mn ^{VII} , Mo ^{VI} , W ^{VI}	Ru ²⁺ , Rh ²⁺ , Sn ²⁺ , Sb ³⁺	Cu ⁺ , Co(CN) ₅ ³⁻ , Ag ⁺ , Cd ²⁺
Sc ³⁺ , La ³⁺ , Ce ³⁺ , Lu ³⁺ , Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Hf ⁴⁺	Rh ³⁺ , Ir ³⁺ , Pb ²⁺ , Bi ³⁺	Pt ²⁺ , Pt ⁴⁺ , Au ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Hg ²⁺ , Tl ⁺
VO ²⁺ , UO ₂ ⁺ , Th ⁴⁺ , Pu ⁴⁺		M ⁰
CO ₂ , SO ₃		
<i>Hard Bases</i>	<i>Borderline Bases</i>	<i>Soft Bases</i>
O ²⁻ , OH ⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , CH ₃ CO ₂ ⁻	C ₅ H ₅ ⁻ , N ₂ , :NO ₂ ⁻	H ⁻ , R ⁻ , CN ⁻ , I ⁻
PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻	C ₆ H ₅ NH ₂ , N ₃ ⁻ , :SO ₃ ²⁻ , Br ⁻	C ₂ H ₄ , RNC, CO
H ₂ O, ROH, RO ⁻ , R ₂ O	SCN ⁻ (N donor)	R ₃ P, (RO) ₃ P, R ₃ As, RSH, R ₂ S
NH ₃ , RNH ₂ , N ₂ H ₄		RS ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , :SCN ⁻ (S donor)

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3^a Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 342. **Fig - 126**

Li⁺, Na⁺, K⁺, ... son ácidos duros
Na⁺ es más duro que K⁺, pero más blando que Li⁺

Mas ejemplos

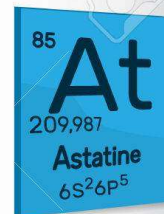
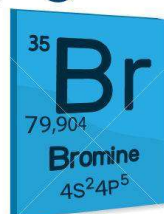
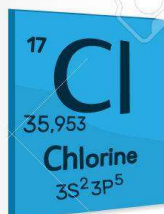
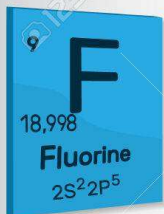
Bases
Hard bases
NH ₃ , RNH ₂ , N ₂ H ₄ H ₂ O, OH ⁻ , O ²⁻ , ROH, RO ⁻ , R ₂ O CH ₃ COO ⁻ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ F ⁻ (Cl ⁻)
Borderline bases
C ₆ H ₅ NH ₂ , C ₃ H ₅ N, N ₃ ⁻ , N ₂ NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ Br ⁻
Soft bases
H ⁻ R ⁻ , C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆ , CN ⁻ , RNC, CO SCN ⁻ , R ₃ P, (RO) ₃ P, R ₃ As R ₂ S, RSH, RS ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ I ⁻

Acids
Hard acids
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ (Rb ⁺ , Cs ⁺) Be ²⁺ , Be(CH ₃) ₂ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ (Ba ²⁺) Sc ³⁺ , La ³⁺ , Ce ⁴⁺ , Gd ³⁺ , Lu ³⁺ , Th ⁴⁺ , U ⁴⁺ , UO ₂ ²⁺ , Pu ⁴⁺ Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Hf ⁴⁺ , VO ²⁺ , Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺ , MoO ³⁺ , WO ⁶⁺ , Mn ²⁺ , Mn ⁷⁺ , Fe ³⁺ , Co ³⁺ BF ₃ , BCl ₃ , B(OR) ₃ , Al ³⁺ , Al(CH ₃) ₃ , AlCl ₃ , AlH ₃ , Ga ³⁺ , In ³⁺ CO ₂ , RCO ⁺ , NC ⁺ , Si ⁴⁺ , Sn ⁴⁺ , CH ₃ Sn ³⁺ , (CH ₃) ₂ Sn ²⁺ N ³⁺ , RPO ₂ ⁺ , ROPO ₂ ⁺ , As ³⁺ SO ₃ , RSO ₂ ⁺ , ROSO ₂ ⁺ Cl ³⁺ , Cl ⁷⁺ , I ⁵⁺ , I ⁷⁺ HX (hydrogen bonding molecules)
Borderline acids
Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ Rh ³⁺ , Ir ³⁺ , Ru ³⁺ , Os ²⁺ B(CH ₃) ₃ , GaH ₃ R ₂ C ⁺ , C ₆ H ₄ ⁺ , Sn ²⁺ , Pb ²⁺ NO ⁺ , Sb ³⁺ , Bi ³⁺ SO ₂
Soft acids
Co(CN) ₅ ³⁻ , Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Pt ⁴⁺ Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Cd ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺ BH ₃ , Ga(CH ₃) ₃ , GaCl ₃ , GaBr ₃ , GaI ₃ , Tl ⁺ , Tl(CH ₃) ₃ CH ₂ , carbenes π-acceptors: trinitrobenzene, chloroanil, quinones, tetracyanoethylene, etc. HO ⁺ , RO ⁺ , RS ⁺ , RSe ⁺ , Te ⁴⁺ , RTe ⁺ Br ₂ , Br ⁺ , I ₂ , I ⁺ , ICN, etc. O, Cl, Br, I, N, RO ⁺ , RO ₂ ⁺ M ⁰ (metal atoms) and bulk metals

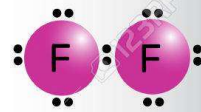
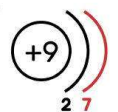
Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4^a Ed., Harper Collins, 1993, pp 347.

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

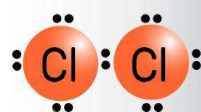
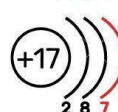
Halogenos



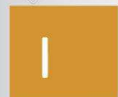
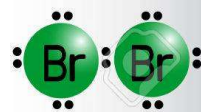
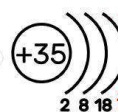
Fluorine



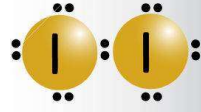
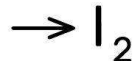
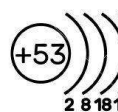
Chlorine



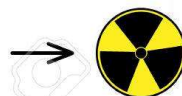
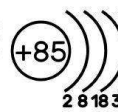
Bromine



Iodine



Astatine



En el F⁻, la carga está mucho más fuertemente atraída al núcleo que en el I⁻.

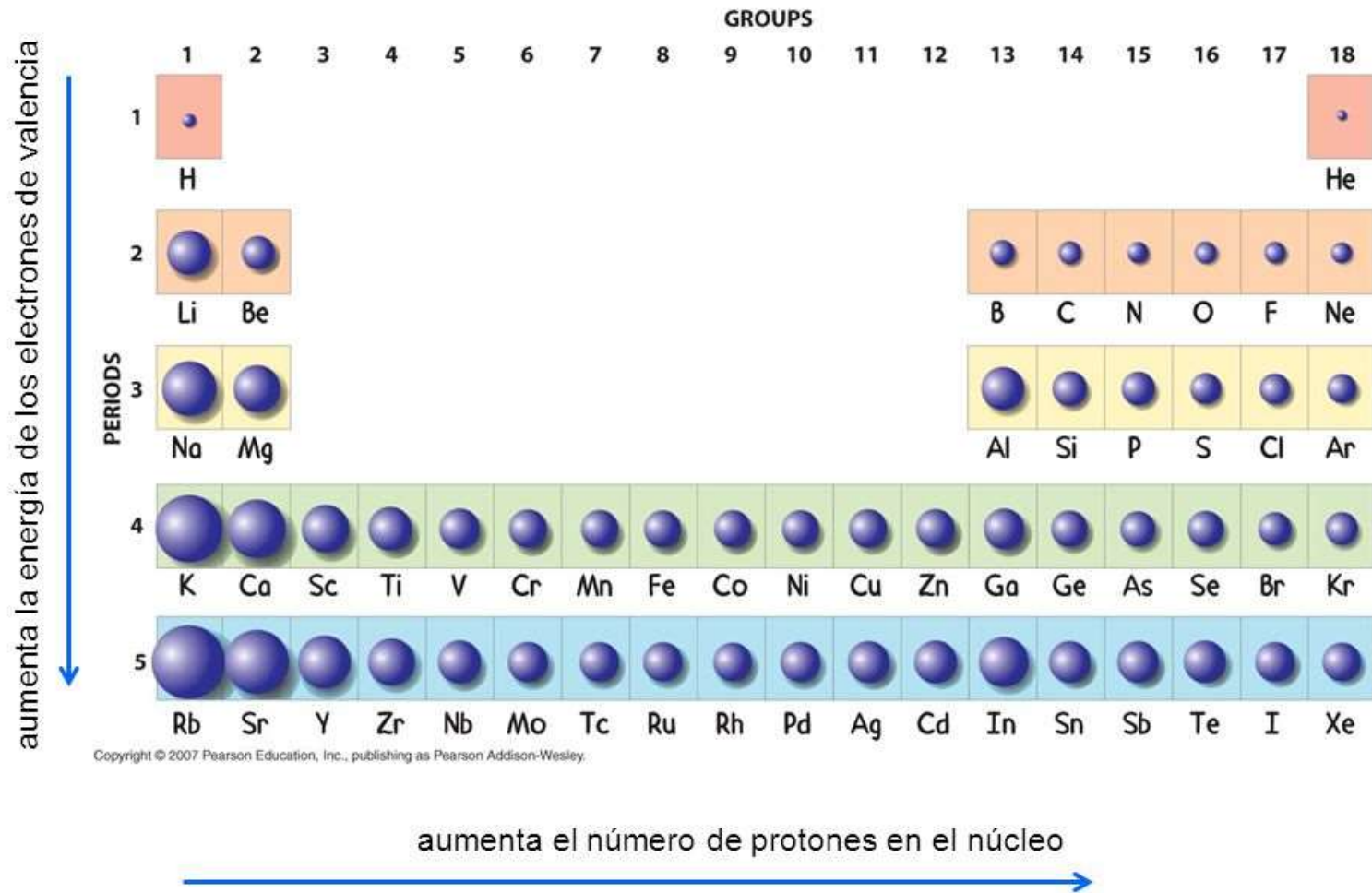
Por lo tanto la nube electrónica del yoduro es mucho más fácil de deformarse ante la cercanía de otra carga: a esta deformación se le conoce como polarización. Decimos entonces que el yoduro es una especie muy polarizable.

En el fluoruro en cambio, debido a la mayor fuerza con la que el núcleo sujeta a la carga electrónica, no se polariza fácilmente al acercársele alguna carga (poco polarizable).

Esta propiedad de polarizabilidad ha sido asociada con la idea mecánica de la tendencia o resistencia a la deformación, es decir a la dureza (o blandura). Así, al fluoruro se le ha llamado una base "dura", mientras que al yoduro se le ha llamado una base "blanda".

Los radios atómicos en la tabla periódica

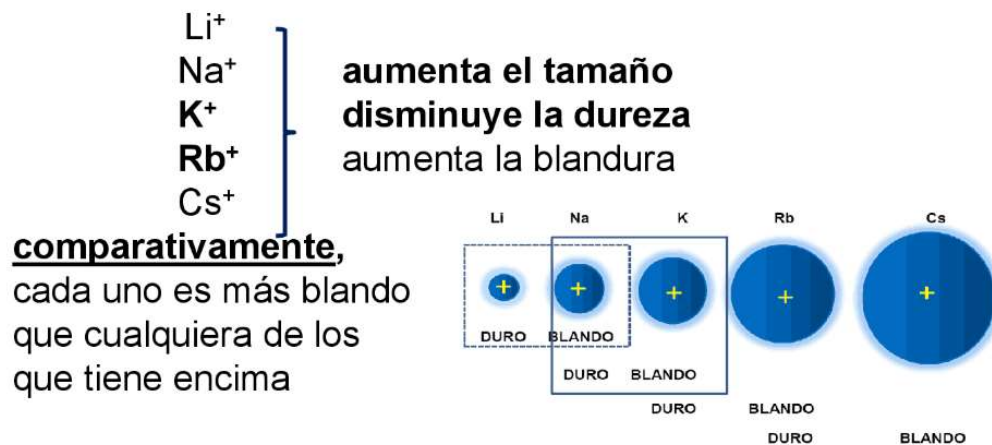
El mismo concepto aplica para la acidez:
 Por ejemplo: El Ion Cesio es mas grande, mas polarizante pero es mas blando que el Litio



En los ácidos es mas difícil establecen una escala, entre los metales blandos, el carácter es tanto menos blando/mas duro cuanto mas alejado este del Au.

En la tablas periódica se considera al oro como el ácido mas blando

Tendencias en los ácidos al descender en el grupo



Resultados

	Li ⁺	Mg ⁺²	Sr ⁺²	Ca ⁺²	Ni ⁺²	Pb ⁺²	Ag ⁺	Hg ⁺²
¿Reacciona con F ⁻ ?	X	X	X	X		X		
¿Reacciona con I ⁻ ?						X	X	X
Clasificación Duro o Blando								

Pregunta: De acuerdo a los resultados experimentales , clasifica los cationes como ácidos duros, blandos o intermedios

Experimento 2

Ion	Mg ⁺²	Ni ⁺²	Pb ⁺²	Ag ⁺	Hg ⁺²
Aspecto del producto					

Se preparan dos series de tubos con los cationes de la tabla

En la primera serie se adiciona una solución que proviene de un frasco que dice Na₂S

En la segunda serie se adiciona una solución de NaOH

- **Pregunta:**
 - El Sulfuro es una base muy polarizable?
 - El sulfuro es una base dura o blanda?

Solución Na₂S

Ion	Mg ⁺²	Ni ⁺²	Pb ⁺²	Ag ⁺	Hg ⁺²
Aspecto del producto	pp blanco	pp negro	pp negro	pp café obscuro	pp blanco

Que otra base esta presente en el frasco que dice "Na₂S"

Para responder debemos conocer la reacción de hidrólisis del Sulfuro de Sodio



Entonces? Cuales son las dos bases que se encuentran en la solución de sulfuro de sodio

Esa otra base ¿es mas o menos polarizable que el S^{2-} ?

Esta otra base es dura o blanda?

Solución NaOH

Ion	Mg ⁺²	Ni ⁺²	Pb ⁺²	Ag ⁺	Hg ⁺²
Aspecto del producto	pp blanco	Solución azul turbia	pp blanco	pp café	pp amarillo

El objetivo de este experimento es que sean capaces de determinar con cual de las bases presentes en la solución de Na₂S reacciono el catión en función de la apariencia del precipitado

Sabemos que hay dos bases presentes, y tienen como referencia la apariencia del precipitado con NaOH, pueden discernir con cual de las bases presente en el frasco que dice "Na₂S" reaccionaron los cationes en la primera parte del experimento y con ello llenar la siguiente tabla

Ion	Mg ⁺²	Ni ⁺²	Pb ⁺²	Ag ⁺	Hg ⁺²
Producto de la reacción del catión con la base correspondiente en la disolución de S ⁻²					

Por último
clasifiquen los
siguientes
cationes como
duros, blandos o
intermedios

Catión	Duro, Blando o Intermedio
Ba ⁺²	
K ⁺	
Co ⁺²	
Zn ⁺²	
Tl ⁺	
Pt ⁺²	
Li ⁺	
Mg ⁺²	
Sr ⁺²	
Ca ⁺²	
Ni ⁺²	
Pb ⁺²	
Ag ⁺	
Hg ⁺²	

El siguiente video, puede servirles si les quedo duda sobre la teoría de ácidos y bases duros y blandos

- <https://www.youtube.com/watch?v=2iQTEjpviiU>