

## Química de los sistemas ácido-base

Los ácidos y las bases son fundamentales para la química inorgánica. Los temas relacionados de química de coordinación y redox, constituyen la base de la química inorgánica descriptiva. Por ser *tan* fundamentales se han efectuado muchas investigaciones (que con frecuencia han provocado disconformidad) con objeto de intentar encontrar la “mejor” manera de considerar este tema.

### Conceptos ácido-base

La primera consideración que debe tenerse en cuenta respecto a los ácidos y bases es que las llamadas “teorías” ácido-base son en realidad *definiciones* de lo que es un ácido o una base; no son teorías en el sentido de la del enlace de valencia o la de los orbitales moleculares. En cierto sentido, se puede considerar como ácido cualquier cosa que queramos; las diferencias entre los diversos conceptos ácido-base no se refieren a cuál es el “verdadero”, sino a cuál es el *más conveniente para emplearse en una situación particular*. Todas las definiciones actuales del comportamiento ácido-base son compatibles entre sí. De hecho, uno de los objetivos de la siguiente presentación de *muchas* definiciones es el destacar que básicamente son paralelas y, en consecuencia, hacer que el estudiante adopte una actitud cosmopolita hacia los ácidos y las bases, la cual lo pondrá en condiciones adecuadas para enfrentarse a los diversos problemas químicos, ya sea a los que se presentan en soluciones acuosas de iones, reacciones orgánicas, titulaciones no acuosas o en otras.

### Definición de Brønsted-Lowry

En 1923, J. N. Brønsted y T. M. Lowry<sup>1</sup>, de manera independiente, sugirieron que *los ácidos se pueden definir como donadores y las bases como receptores de protones*<sup>2</sup>. En el caso de soluciones

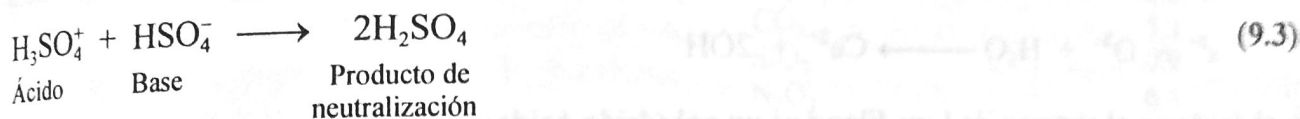
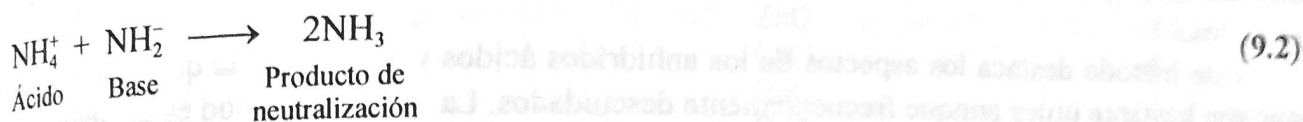
<sup>1</sup> J. N. Brønsted, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 42, 718-728 (1923); T. M. Lowry, *Chem. Ind. (Londres)*, 42, 43 (1923).

<sup>2</sup> Al estar a punto de entrar a prensa la presente obra, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada recomendó uti-

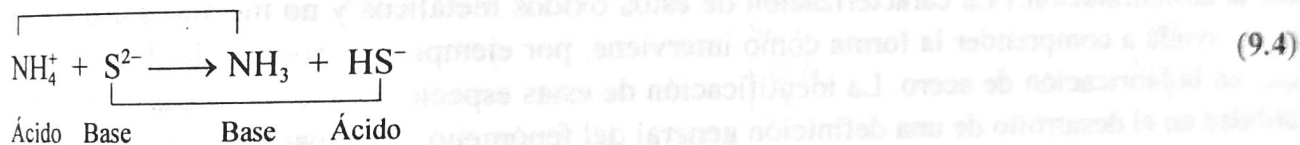
acuosas, la definición de Brønsted-Lowry no difiere considerablemente de la enunciada por Arrhenius de iones hidrógeno (ácidos) y de iones hidróxido (bases):



La utilidad de la definición de Brønsted-Lowry reside en la posibilidad de manejar cualquier disolvente protónico, como el amoníaco líquido o el ácido sulfúrico:



Además, otras reacciones de transferencia protónica que normalmente no se denominarían reacciones de neutralización, pero como obviamente presentan un carácter ácido-base, pueden ser tratadas con la misma facilidad:



Las especies químicas que difieren entre sí tan sólo en el protón transferido se denominan *conjugadas* (unidas por paréntesis rectangulares en la Ecuación 9.4). Las reacciones como la anterior se llevan a cabo en la dirección en la que se forman las especies más débiles. El ácido y la base más fuertes de cada par conjugado reaccionan para formar los ácidos y las bases más débiles. El énfasis que la definición de Brønsted-Lowry hace sobre la competencia por los protones es una de las ventajas de trabajar dentro de este contexto, pero también limita la flexibilidad del concepto. No obstante, mientras se esté trabajando con un sistema de disolvente protónico, la definición de Brønsted-Lowry resulta tan útil como cualquier otra. Las definiciones ácido-base que se representan posteriormente se formularon en un intento por ampliar los conceptos ácido-base a sistemas que no contienen protones.

## Definición de Lux-Flood

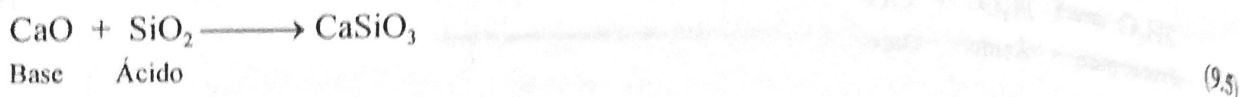
En contraposición con la teoría de Brønsted-Lowry que enfatiza en considerar al protón como la especie principal en las reacciones ácido-base, la definición propuesta por Lux y ampliada por Flood<sup>3</sup>, describe el fenómeno ácido-base, en función del ion óxido. Este concepto ácido-base se de-

lizar la palabra *protón* sólo para referirse al isótopo  $^1\text{H}$  y la palabra de tipo más general *hidrón* en los demás casos, como *donador de hidrones*. Véase el Apéndice I, Sección 8. No se efectuó el cambio de última hora de la palabra "protón" a la palabra "hidrón". Al igual que el Sistema de Unidades Internacionales, este cambio, si es aceptado por los químicos a nivel mundial, llevará cierto tiempo y el término "donador de protones" no desaparecerá pronto.

<sup>3</sup> H. Lux, *Z. Elektrochem.*, 45, 303 (1939); H. Flood y T. Förland, *Acta Chem. Scand.*, 1, 592-604, 781 (1947); H. Flood, T. Förland, y B. Roald, *Ibid.*, 1, 790-798 (1947).



sarrolló con objeto de abarcar los sistemas no protónicos, los cuales no se contemplan en la definición de Brønsted-Lowry. Por ejemplo, en fusiones inorgánicas a alta temperatura tienen lugar reacciones como la siguiente:



La base (CaO) es un *donador de óxido*, en tanto que el ácido (SiO<sub>2</sub>) es un *receptor del mismo*. La utilidad de la definición de Lux-Flood se limita prácticamente a sistemas como los de los óxidos fundidos.

Este método destaca los aspectos de los anhídridos ácidos y básicos de la química ácido-base, que son bastante útiles aunque frecuentemente descuidados. La base Lux-Flood es un anhídrido básico:



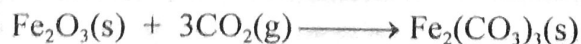
y el ácido en el sistema de Lux-Flood es un anhídrido ácido:



(Así representada, esta reacción es muy lenta y tiene mayor importancia la reacción inversa, es decir, la deshidratación.) La caracterización de estos óxidos metálicos y no metálicos como ácidos y bases ayuda a comprender la forma como interviene, por ejemplo, un convertidor básico de Bessemer en la fabricación de acero. La identificación de estas especies ácidas y básicas también será de utilidad en el desarrollo de una definición general del fenómeno ácido-base.

Se ha propuesto una escala de acidez en la cual la diferencia de los parámetros de acidez, ( $a_B - a_A$ ), de un óxido metálico y un óxido no metálico es la raíz cuadrada de la entalpía de la reacción del ácido y la base.<sup>4</sup> Así, para la reacción 9.5 la entalpía de reacción es  $-86 \text{ kJ mol}^{-1}$ , de manera que los valores de  $a$  para CaO y SiO<sub>2</sub> difieren aproximadamente 9 unidades. Se mencionan algunos valores en la Tabla 9.1. Aunque se basan en el concepto de Lux-Flood, evidentemente son de interés general. El óxido más básico, como era de esperarse, es el óxido de cesio; los óxidos anfóteros tienen valores cercanos a cero (se eligió al agua para calibrar la escala al valor de 0.0) y el óxido más ácido es Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, el anhídrido del ácido perclórico.

La descomposición de los carbonatos y sulfatos descrita previamente (Capítulo 4) puede considerarse como una tendencia de los cationes metálicos a comportarse como aceptores del ion óxido (ácidos de Lux-Flood) y el orden que se indica en la Figura 4.21 puede relacionarse con la medición del comportamiento ácido-básico de estos metales (por ejemplo, véase Tabla 9.3). La inexistencia del carbonato de hierro(III) en la Figura 4.21, por ejemplo, indica que el ion Fe<sup>3+</sup> es un ácido demasiado fuerte para poder coexistir con el carbonato; o en términos del parámetro  $a$  citado con anterioridad, la entalpía de la reacción para formar el carbonato de hierro(III) se espera que sea de tan sólo  $-(-1.7 - 5.5)^2$  o sea aproximadamente  $-52 \text{ kJ mol}^{-1}$ , lo que no es suficiente para sobrepasar el término  $T\Delta S$  del cambio de energía libre, que se debe en gran parte al dióxido de carbono gaseoso:



<sup>4</sup> D. W. Smith, *J. Chem. Educ.*, 64, 480-481 (1987).

TABLA 9.1 Algunos parámetros de acidez,  $a$ , para óxidos ácidos, básicos y anfotéricos<sup>a</sup>

Óxido	$a$	Óxido	$a$
	0.0	FeO	-3.4
H <sub>2</sub> O	-9.2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1.7
Li <sub>2</sub> O	-12.5	CoO	-3.8
Na <sub>2</sub> O	-14.6	NiO	-2.4
K <sub>2</sub> O	-15.0	Cu <sub>2</sub> O	-1.0
Rb <sub>2</sub> O	-15.2	CuO	-2.5
Cs <sub>2</sub> O	-2.2	Ag <sub>2</sub> O	-5.0
BeO	-4.5	ZnO	-3.2
MgO	-7.5	CdO	-4.4
CaO	-9.4	HgO	-3.5
SrO	-10.8	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5
BaO	-11.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-2.0
RaO	-6.5	CO <sub>2</sub>	5.5
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-6.1	SiO <sub>2</sub>	0.9
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-3.3	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.6
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9.3
TiO <sub>2</sub>	0.1	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	7.5
ZrO <sub>2</sub>	-3.8	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.4
ThO <sub>2</sub>	3.0	SO <sub>2</sub>	7.1
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.6	SO <sub>3</sub>	10.5
CrO <sub>3</sub>	5.2	SeO <sub>2</sub>	5.2
MoO <sub>3</sub>	4.7	SeO <sub>3</sub>	9.8
WO <sub>3</sub>	-4.8	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	11.5
MnO	9.6	I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.1
Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	9.6		
Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	9.0		
Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			

<sup>a</sup> Valores tomados de D. W. Smith, *J. Chem. Educ.*, 64, 480 (1987).

## Definición del sistema del disolvente

Muchos disolventes se autoionizan, dando lugar a la formación de una especie catiónica y una especie aniónica, como sucede con el agua:



Para el tratamiento de las reacciones ácido-base, especialmente las neutralizaciones, en general es conveniente definir un ácido como *una especie que incrementa la concentración del catión característico del disolvente* y una base como *una especie que incrementa la concentración del anión característico*. Las ventajas de este punto de vista son principalmente de tipo práctico. Es posible considerar a los disolventes no acuosos de forma análoga al agua. Por ejemplo:

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (9.13)$$

$$K_{AB} = [\text{A}^+][\text{B}^-] \quad (9.14)$$



TABLA 9.2 Productos iónicos, rangos de pH y puntos neutros de algunos disolventes<sup>a</sup>

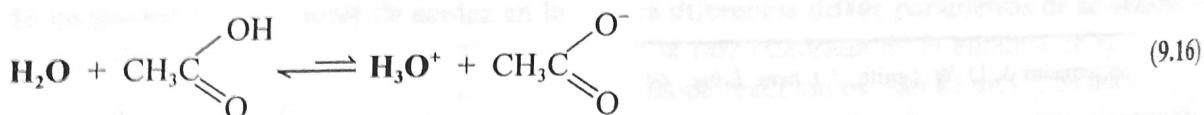
Disolvente	Producto iónico	Rango de pH	Punto neutro
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 <sup>-4</sup>	0-4	2
CH <sub>3</sub> COOH	10 <sup>-13</sup>	0-13	6.5
H <sub>2</sub> O	10 <sup>-14</sup>	0-14	7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	10 <sup>-20</sup>	0-20	10
NH <sub>3</sub>	10 <sup>-29</sup>	0-29	14.5

<sup>a</sup> Datos tomados de J. Jander; C. Lafrenze, *Ionizing Solvents*; Verlag Chemie GmbH: Weinheim, 1970.

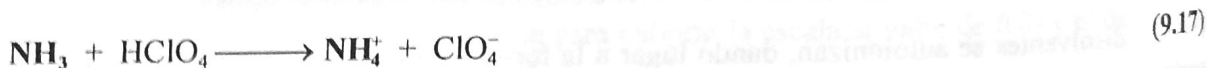
donde [A<sup>+</sup>] y [B<sup>-</sup>] son las concentraciones de las especies catiónica y aniónica, características de un disolvente en particular. Se pueden construir escalas análogas a la del pH del agua, siendo el punto de neutralización igual a  $-\frac{1}{2} \log K_{AB}$ , aunque, en la práctica, hasta este momento se han llevado a cabo pocos trabajos acerca de esto. Algunos ejemplos de datos de este tipo de disolventes no acuosos se enlistan en la Tabla 9.2. Sin embargo, el efecto "nivelador" se desprende de forma natural a partir de este punto de vista. Todos los ácidos y bases *más fuertes* que el catión y el anión característico del disolvente, serán "nivelados" respecto a este último. Los ácidos y las bases *más débiles* que las del sistema del disolvente, permanecerán en equilibrio con aquéllos. Por ejemplo:



pero



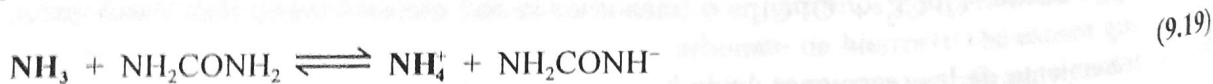
De forma similar,



y

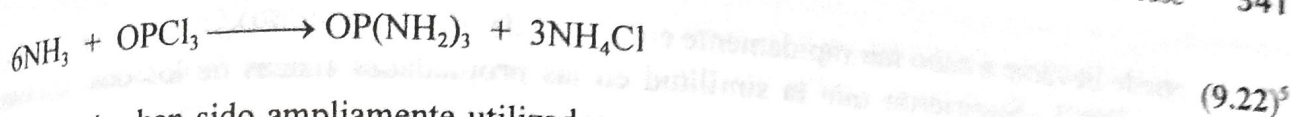


pero



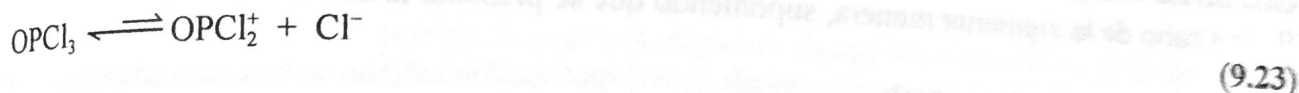
El concepto del sistema del disolvente se emplea extensamente como un método para clasificar las reacciones de solvólisis. Por ejemplo, uno puede comparar la hidrólisis de los halogenuros de los no metales con sus solvólisis mediante disolventes no acuosos:



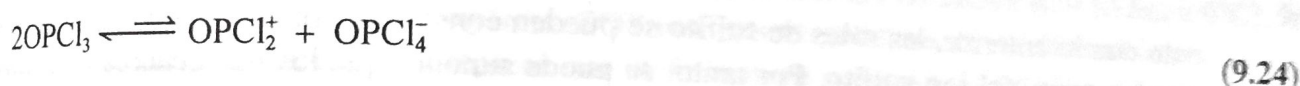


Estas analogías han sido ampliamente utilizadas, especialmente con respecto a compuestos de nitrógeno y su relación con el amoníaco líquido como un disolvente.<sup>6</sup>

Una crítica al sistema del disolvente es que hace demasiado hincapié en las reacciones iónicas en solución y en las *propiedades químicas* del disolvente, descuidando un poco las *propiedades físicas*. Por ejemplo, las reacciones en oxiclورو de fósforo (= cloruro de fosforilo) han sido presentadas en términos de la autoionización hipotética:



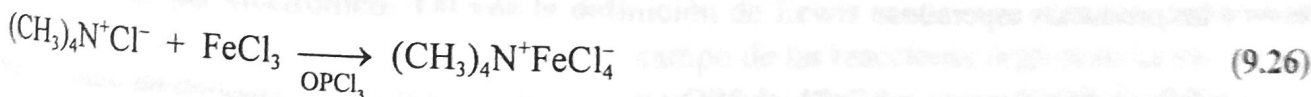
o bien



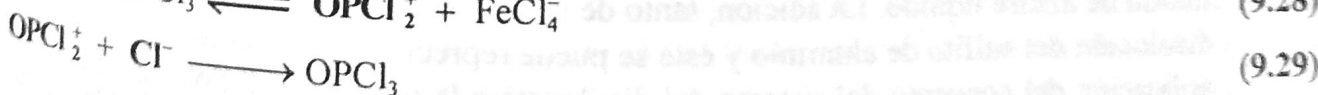
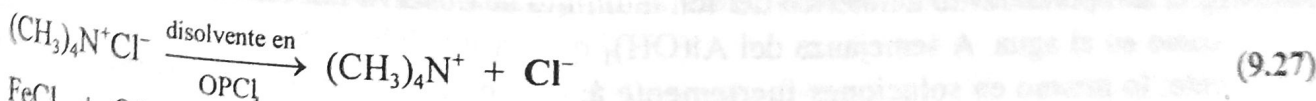
Las sustancias que incrementan la concentración del ion cloruro se pueden considerar como bases y las que disocian al ion cloruro del disolvente, dando lugar al ion diclorofosforilo, se pueden considerar como ácidos:



Gutmann, ha llevado a cabo extensos estudios sobre las reacciones entre donadores de iones cloruro (bases) y receptores de iones cloruro (ácidos)<sup>7</sup> y las ha interpretado en términos del equilibrio anteriormente presentado. Un ejemplo es la reacción entre el cloruro de tetrametilamonio y el cloruro de hierro(III), la cual se puede llevar a cabo como una titulación y cuyo curso se puede seguir de forma conductométrica:



la cual fue interpretada por Gutmann en términos de:



Meek y Drago<sup>8</sup> mostraron que la reacción entre el cloruro de tetrametilamonio y el cloruro de hierro(III)

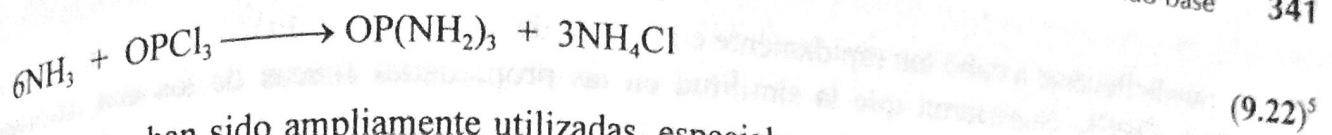
<sup>5</sup> Aunque esta reacción parece ser fundamentalmente diferente en lo que a estequiometría y los productos se refiere, la diferencia reside sólo en la basicidad relativa del H<sub>2</sub>O, ROH y NH<sub>3</sub>, y en la estabilidad de sus ácidos conjugados respecto a la disociación:  $\text{BH}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{B} + \text{HCl}\uparrow$ .

<sup>6</sup> L. F. Audrieth y J. Kleinberg, *Non-aqueous Solvents*; Wiley, Nueva York, 1953.

<sup>7</sup> V. Gutmann, *J. Phys. Chem.*, 63, 378-383 (1959); M. Baaz, V. Gutmann y L. Hübner, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 18, 276-285 (1961).

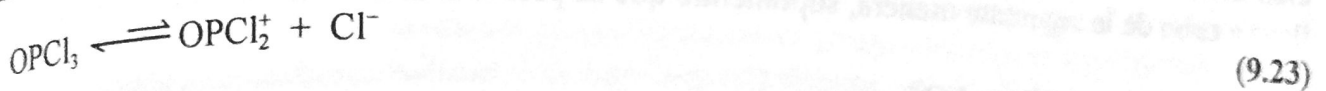
<sup>8</sup> D. W. Meek y R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 4322-4325 (1961). Para un estudio completo de este enfoque y una crítica al sistema del disolvente, véase R. S. Drago y K. F. Purcell, *Progr. Inorg. Chem.*, 6, 271-322 (1964).





Estas analogías han sido ampliamente utilizadas, especialmente con respecto a compuestos de nitrógeno y su relación con el amoníaco líquido como un disolvente.<sup>6</sup>

Una crítica al sistema del disolvente es que hace demasiado hincapié en las reacciones iónicas en solución y en las *propiedades químicas* del disolvente, descuidando un poco las *propiedades físicas*. Por ejemplo, las reacciones en oxiclورو de fósforo (= cloruro de fosforilo) han sido presentadas en términos de la autoionización hipotética:



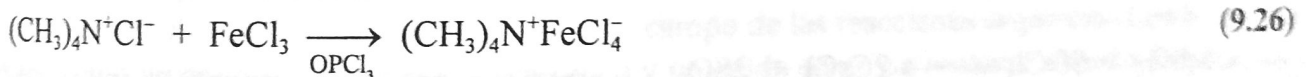
o bien



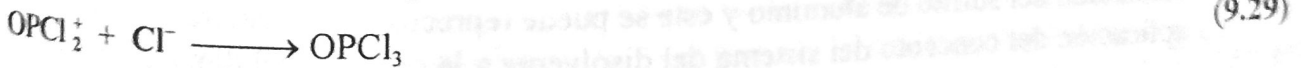
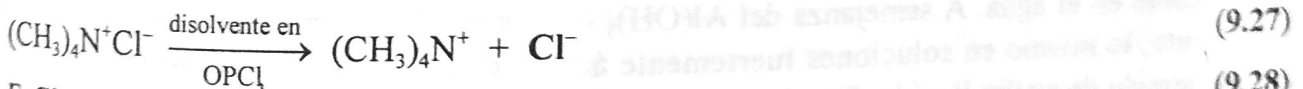
Las sustancias que incrementan la concentración del ion cloruro se pueden considerar como bases y las que disocian al ion cloruro del disolvente, dando lugar al ion diclorofosforilo, se pueden considerar como ácidos:



Gutmann, ha llevado a cabo extensos estudios sobre las reacciones entre donadores de iones cloruro (bases) y receptores de iones cloruro (ácidos)<sup>7</sup> y las ha interpretado en términos del equilibrio anteriormente presentado. Un ejemplo es la reacción entre el cloruro de tetrametilamonio y el cloruro de hierro(III), la cual se puede llevar a cabo como una titulación y cuyo curso se puede seguir de forma conductométrica:



la cual fue interpretada por Gutmann en términos de:



Meek y Drago<sup>8</sup> mostraron que la reacción entre el cloruro de tetrametilamonio y el cloruro de hie-

<sup>5</sup> Aunque esta reacción parece ser fundamentalmente diferente en lo que a estequiometría y los productos se refiere, la diferencia reside sólo en la basicidad relativa del H<sub>2</sub>O, ROH y NH<sub>3</sub>, y en la estabilidad de sus ácidos conjugados respecto a la disociación:  $\text{BH}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{B} + \text{HCl}\uparrow$ .

<sup>6</sup> L. F. Audrieth y J. Kleinberg, *Non-aqueous Solvents*; Wiley, Nueva York, 1953.

<sup>7</sup> V. Gutmann, *J. Phys. Chem.*, 63, 378-383 (1959); M. Baaz, V. Gutmann y L. Hübner, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 18, 276-285 (1961).

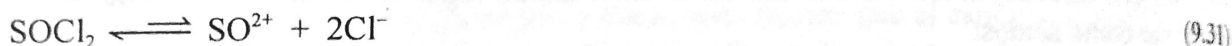
<sup>8</sup> D. W. Meek y R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 4322-4325 (1961). Para un estudio completo de este enfoque y una crítica al sistema del disolvente, véase R. S. Drago y K. F. Purcell, *Progr. Inorg. Chem.*, 6, 271-322 (1964).

ro(III) puede llevarse a cabo tan rápidamente en fosfato de trietilo,  $OP(OEt)_3$ , como en el oxiclورو de fósforo,  $OPCl_3$ . Sugirieron que la similitud en las propiedades físicas de los dos disolventes, principalmente la constante dieléctrica, es más importante en esta reacción que la diferencia en las propiedades químicas, fundamentalmente, la presencia o ausencia de la autoionización que da lugar a la formación de iones cloruro.<sup>9</sup>

Una de las principales dificultades que presenta el concepto del sistema del disolvente es que, en ausencia de datos, uno está tentado a seguir más adelante de lo justificable. Por ejemplo, la reacción de los halogenuros de tionilo con sulfitos en dióxido de azufre líquido se puede pensar que se lleva a cabo de la siguiente manera, suponiendo que se presenta la autoionización:



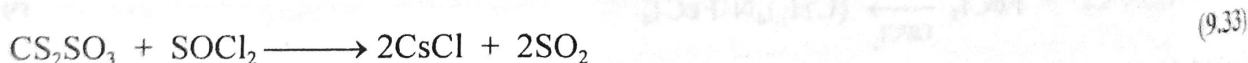
De acuerdo con lo anterior, las sales de sulfito se pueden considerar como bases, ya que incrementan la concentración del ion sulfito. Por tanto, se puede suponer que los halogenuros de tionilo se comportan como ácidos, debido a la disociación para formar iones tionilo e iones halogenuro:



La reacción entre el sulfito de cesio y el cloruro de tionilo puede considerarse como una reacción de neutralización, en la cual los iones tionilo y los iones sulfito se combinan para formar las moléculas de disolvente:



Ciertamente, las soluciones de sulfito de cesio y cloruro de tionilo en dióxido de azufre líquido dan lugar a los productos esperados:

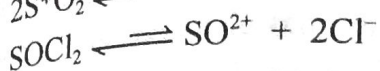
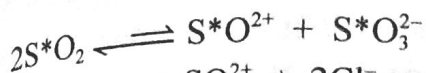


Además, el comportamiento anfotérico del ion aluminio se observa tan fácilmente en el dióxido de azufre como en el agua. A semejanza del  $Al(OH)_3$  que es insoluble en agua, pero que se disuelve fácilmente, lo mismo en soluciones fuertemente ácidas como en básicas, el  $Al_2(SO_3)_3$  es insoluble en dióxido de azufre líquido. La adición, tanto de una base ( $SO_3^{2-}$ ) como de un ácido ( $SO^{2+}$ ) produce la disolución del sulfito de aluminio y éste se puede reprecipitar por neutralización.

La aplicación del concepto del sistema del disolvente a la química del dióxido de azufre líquido facilita la explicación de reacciones, como las del sulfito de aluminio. Desafortunadamente, no existe una evidencia directa de la formación de  $SO^{2+}$  en soluciones de halogenuros de tionilo. De hecho, existen pruebas contrarias a dicha formación. Cuando se preparan soluciones de bromuro de tionilo o de cloruro de tionilo en dióxido de azufre, con azufre marcado  $^{35}S$  ( $S^*$ ), prácticamente no tiene lugar ningún intercambio. La vida media para el intercambio es de aproximadamente dos años o más. Si la ionización se efectuó:

<sup>9</sup> Véase el Capítulo 10 para un análisis más amplio de este punto.





(9.34)

(9.35)

uno esperaría, en los dos compuestos, una rápida mezcla del azufre marcado y el no marcado. La ausencia de dicho intercambio rápido, indica que la Ecuación 9.34 o 9.35 (o ambas) son incorrectas.

El hecho de que el bromuro de tionilo marcado se intercambie con el cloruro de tionilo indica que posiblemente la ionización mostrada en la Ecuación 9.35 en realidad se lleva a cabo como:<sup>10</sup>



(9.36)

En un disolvente con una baja constante dieléctrica como el dióxido de azufre ( $\epsilon = 15.6\epsilon_0$  a  $0^\circ C$ ), la formación de iones altamente cargados, como  $SO^{2+}$  resulta energéticamente desfavorable.

Cuando se conocen las especies iónicas que se forman en solución, el enfoque del sistema del disolvente puede ser útil. En disolventes que no favorecen la formación de iones y en los cuales no se sabe nada acerca de la naturaleza o inclusive de la existencia de iones, es necesario ser cauteloso. El conocimiento de soluciones acuosas de permisividad alta ( $\epsilon_{H_2O} = 81.7\epsilon_0$ ) caracterizado por las reacciones iónicas, tiende a inducir prejuicios hacia paralelismos en otros disolventes y, por tanto, provoca la tentación de extender de manera demasiado amplia el concepto del sistema de disolvente.

## Definición de Lewis

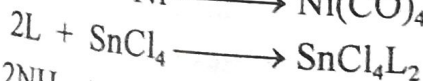
En 1923, G. N. Lewis<sup>11</sup> propuso una definición del fenómeno ácido-base en términos de recepción y donación de un par electrónico. Tal vez la definición de Lewis sea la más utilizada, debido a su simplicidad y amplia aplicación, en especial en el campo de las reacciones orgánicas. Lewis definió una base como *un donador de un par electrónico* y un ácido como *un receptor de un par electrónico*. Además de todas las reacciones estudiadas con anterioridad, la definición de Lewis incluye reacciones en las cuales no se forman iones y no se transfieren ni iones hidrógeno ni ningún otro ion.<sup>12</sup>



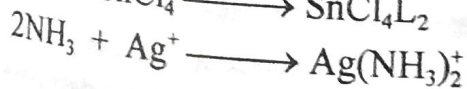
(9.37)



(9.38)



(9.39)



(9.40)

La definición de Lewis comprende a todas las reacciones en las que interviene un ion hidrógeno, un ion óxido, o las interacciones del disolvente, al igual que la formación de aductos ácido-base, como

<sup>10</sup> T. H. Norris, *J. Phys. Chem.* 63, 383 (1959).

<sup>11</sup> G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalogue: Nueva York, 1923. Véase también W. F. Luder y S. Zuffanti, *The Electronic Theory of Acids and Bases*, 2a ed. rev., Dover, Nueva York y R. S. Drago y N. A. Matwiyoff, *Acids and Bases*; Heath, Lexington, Mass., 1968.

<sup>12</sup> L = Ligante donador de un par electrónico, como la acetona, diversas aminas o los iones halogenuro.



uno esperaría, en los dos compuestos, una rápida mezcla del azufre marcado y el no marcado. La ausencia de dicho intercambio rápido, indica que la Ecuación 9.34 o 9.35 (o ambas) son incorrectas.

El hecho de que el bromuro de tionilo marcado se intercambie con el cloruro de tionilo indica que posiblemente la ionización mostrada en la Ecuación 9.35 en realidad se lleva a cabo como:<sup>10</sup>

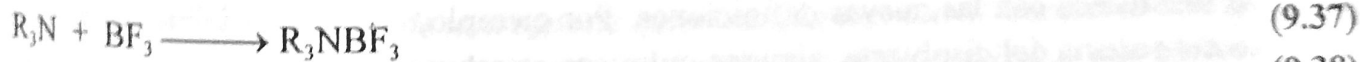


En un disolvente con una baja constante dieléctrica como el dióxido de azufre ( $\epsilon = 15.6\epsilon_0$  a  $0^\circ C$ ), la formación de iones altamente cargados, como  $SO^{2+}$  resulta energéticamente desfavorable.

Cuando se conocen las especies iónicas que se forman en solución, el enfoque del sistema del disolvente puede ser útil. En disolventes que no favorecen la formación de iones y en los cuales no se sabe nada acerca de la naturaleza o inclusive de la existencia de iones, es necesario ser cauteloso. El conocimiento de soluciones acuosas de permisividad alta ( $\epsilon_{H_2O} = 81.7\epsilon_0$ ) caracterizado por las reacciones iónicas, tiende a inducir prejuicios hacia paralelismos en otros disolventes y, por tanto, provoca la tentación de extender de manera demasiado amplia el concepto del sistema de disolvente.

## Definición de Lewis

En 1923, G. N. Lewis<sup>11</sup> propuso una definición del fenómeno ácido-base en términos de recepción y donación de un par electrónico. Tal vez la definición de Lewis sea la más utilizada, debido a su simplicidad y amplia aplicación, en especial en el campo de las reacciones orgánicas. Lewis definió una base como *un donador de un par electrónico* y un ácido como un *receptor de un par electrónico*. Además de todas las reacciones estudiadas con anterioridad, la definición de Lewis incluye reacciones en las cuales no se forman iones y no se transfieren ni iones hidrógeno ni ningún otro ion.<sup>12</sup>



La definición de Lewis comprende a todas las reacciones en las que interviene un ion hidrógeno, un ion óxido, o las interacciones del disolvente, al igual que la formación de aductos ácido-base, como

<sup>10</sup> T. H. Norris, *J. Phys. Chem.* 63, 383 (1959).

<sup>11</sup> G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalogue: Nueva York, 1923. Véase también W. F. Luder y S. Zuffanti, *The Electronic Theory of Acids and Bases*, 2a ed. rev., Dover, Nueva York y R. S. Drago y N. A. Matwiyoff, *Acids and Bases*; Heath, Lexington, Mass., 1968.

<sup>12</sup> L = Ligante donador de un par electrónico, como la acetona, diversas aminas o los iones halogenuro.



$R_3NBF_3$  y todos los compuestos de coordinación. El concepto de Lewis se aplica ampliamente tanto en química inorgánica como orgánica, por lo cual ya no se darán más ejemplos de momento, aunque se encontrarán muchos más en lo que resta del libro.<sup>13</sup>

## Definición de Usanovich

La definición de ácidos y bases de Usanovich<sup>14</sup> no ha sido muy empleada, probablemente debido a: 1) la relativa inaccesibilidad de la literatura original para los químicos que no comprenden el ruso y 2) la forma tan peculiar y compleja de dicha definición. En ésta se incluyen todas las reacciones de los ácidos y bases de Lewis y se amplía este concepto eliminando la restricción de que la donación o recepción de electrones ocurre en forma de pares compartidos. La definición completa es la siguiente: *Un ácido es cualquier especie química que reacciona con bases, cede cationes, o acepta aniones o electrones, y de forma inversa, una base es cualquier especie química que reacciona con ácidos, cede aniones o electrones, o se combina con cationes.* Aunque quizás innecesariamente complicada, esta definición simplemente incluye todas las reacciones ácido-base de Lewis, más las reacciones redox que comprenden la transferencia completa de uno o más electrones. Usanovich también destacó la insaturación que interviene en ciertas reacciones ácido-base:

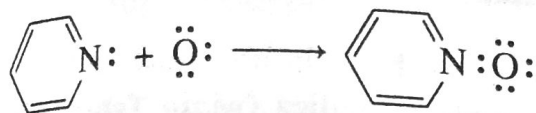


Por desgracia, la definición de Usanovich de ácidos y bases se descarta con frecuencia, curiosamente con la aseveración de que incluye "casi toda la química y el término 'reacción ácido-base' ya no es necesario, pues el de 'reacción' es suficiente". Si ciertas reacciones químicas se llamaran reacciones "ácido-base" simplemente para distinguirlas de otras reacciones que no son del tipo ácido-base la crítica sería válida. Sin embargo, la mayoría de los investigadores que gustan de hablar en términos de una o más definiciones ácido-base lo hacen debido al gran poder de sistematización que éstas proporcionan. Como un ejemplo, Pearson ha mostrado que la inclusión de muchas especies, aun compuestos orgánicos que normalmente no se consideran como ácidos o bases, dentro de su principio de los ácidos duros y blandos, ayuda a la comprensión de la naturaleza de las reacciones químicas (páginas 365-366). Desafortunadamente, los químicos muestran capricho y regionalismo en esta área. Cuando surge un nuevo concepto, debe enfrentarse con aquellos que no se muestran satisfechos con las nuevas definiciones. Por ejemplo, cuando inicialmente se propuso el concepto del sistema del disolvente, algunos químicos se rehusaron a nombrar a las especies comprendidas, ácidos y bases, pero insistieron en que eran "análogas de los ácidos" y "análogas de las bases" ¡Esto es semántica y no química! Una controversia semejante tuvo lugar cuando la definición de Lewis se comenzó a utilizar ampliamente, y después cuando el concepto de Usanovich se hizo popular. Puesto que este último incluye reacciones redox, la crítica de que incluye demasiados factores fue particularmente vehemente. En el siguiente ejemplo se puede ver que no existe una clara separación entre la donación-recepción de un par electrónico (definición de Lewis) y la oxidación-reducción (definición de Usanovich). El óxido de piridina,  $C_5H_5NO$ , se puede formar por la

<sup>13</sup> Un libro de gran utilidad que discute los diversos aspectos de la química de ácidos y bases en términos de la definición de Lewis es el de W. B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts: An Overview*, Wiley: New York, 1980.

<sup>14</sup> M. Usanovich, *Zhur. Obschei Khim.*, 9, 182 (1939). H. L. Finston; A. C. Rychtman, *A New View of Current Acid-Base Theories*, Wiley: Nueva York, 1982.

oxidación de dicho elemento. Puede considerarse como un aducto de Lewis de la piridina con el oxígeno atómico:



(9.42)

Sin embargo, nadie podría negar que ésta es una reacción redox, a pesar de que no se ha presentado transferencia electrónica entre especies iónicas.

Un ejemplo de los diferentes puntos de vista y gustos respecto a las definiciones de ácido-base fue dado al autor durante sus cursos de posgrado en las cátedras sobre ácidos y bases impartidas por dos profesores. Uno consideraba que el concepto del sistema del disolvente era muy útil, pero que el concepto de Lewis iba demasiado lejos, debido a que incluía las características químicas de coordinación. El segundo empleaba los conceptos de Lewis en todos los casos, pero no era partidario de la definición de Usanovich, pues ¡incluía a la química de óxido-reducción! Sin embargo, este último se daba cuenta que la separación era artificial y sugirió el ejemplo presentado anteriormente del óxido de piridina.

Como existe una gran cantidad de definiciones, uno bien podría preguntar cuál es la "mejor". Cada concepto, usado en forma apropiada tiene sus puntos a favor y en contra. No se puede hacer nada mejor que citar las conclusiones de uno de los mejores análisis de los conceptos ácido-base:<sup>15</sup> "Realmente cada enfoque es correcto, hasta donde sea válido el conocimiento de los fundamentos de todos ellos es esencial".

## Un concepto ácido-base universal

Una razón para justificar el estudio de un gran número de definiciones ácido-base, incluyendo algunas que actualmente son muy poco empleadas, es con el fin de mostrar sus similitudes fundamentales.<sup>16</sup> Todas definen al *ácido* en términos de *donación de una especie positiva* (un ion hidrógeno o un catión del disolvente) o en términos de *recepción de una especie negativa* (un ion óxido, un par electrónico, etc.). Una *base* se define como una entidad *donadora de una especie negativa* (un par electrónico, un ion óxido, un anión del disolvente) o, en términos de *la recepción de una especie positiva* (ion hidrógeno). Es posible generalizar todas estas definiciones, considerando la *acidez como un carácter positivo de una especie química, que decrece al reaccionar con una base*; de forma similar, la *basicidad es un carácter negativo de una especie química, que decrece por la reacción con un ácido*. Las ventajas de dicha generalización son dos: 1) Incorpora la información contenida en las otras definiciones de ácido-base; 2) proporciona un criterio útil para correlacionar la fuerza ácido-base con la densidad electrónica y la estructura molecular. Algunos ejemplos pue-

<sup>15</sup> T. Moeller, *Inorganic Chemistry*; Wiley: Nueva York, 1952; p. 330. Véase también T. Moeller, *Inorganic Chemistry, A Modern Introduction*; Wiley: Nueva York, 1982; pp. 585-603. Otras dos discusiones excelentes que dan puntos de vista distintos son: B. E. Douglas; D. H. McDaniel y J. J. Alexander, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, 2a. ed.; Wiley: Nueva York, 1983; pp. 511-553; W. W. Porterfield, *Inorganic Chemistry: A Unified Approach*; Addison-Wesley: Reading, MA, 1984; pp. 292-324.

<sup>16</sup> J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*; Harper & Row: Nueva York, 1972; pp. 213-216. Véase también H. L. Finston y A. C. Rychman, *A New View of Current Acid-Base Theories*; Wiley: Nueva York, 1982; Capítulo 5.

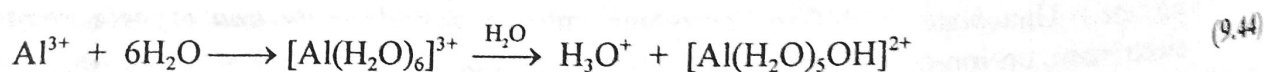


den ser útiles para ilustrar este enfoque. Se debe recordar que los conceptos ácido-base no explican las propiedades observadas; éstas se encuentran en los principios de estructura y enlace. Los conceptos ácido-base no ayudan a *correlacionar* las observaciones empíricas.

1. *Basicidad de los óxidos metálicos.* En un grupo periódico dado, la basicidad de los óxidos tiende a incrementarse conforme se desciende en la tabla periódica (véase Tabla 9-1). Por ejemplo, en el grupo IIA (2), el BeO es anfotérico, pero los óxidos más pesados (MgO, CaO, SrO, BaO) son básicos. En este caso, la carga en el ion metálico es la misma en todas las especies, pero en el ion Be<sup>2+</sup> se encuentra situada en un volumen mucho más pequeño, por lo cual su efecto es más pronunciado. Como consecuencia, el BeO es más ácido y menos básico que los óxidos de los metales más voluminosos. En este caso, la "positividad" es una función del tamaño y carga del catión. Por supuesto, esto se relaciona estrechamente con la capacidad polarizante de Fajans (Capítulo 4).
2. *Acidez de óxidos no metálicos.* Al incrementarse la covalencia, los óxidos se hacen menos básicos y más ácidos. Los óxidos no metálicos son anhídridos ácidos. Este efecto se observa en diversos óxidos de metales y no metales (véase Tabla 9.1). Puede demostrarse que estas acidez y basicidades se relacionan directamente con las electronegatividades de los metales y no metales que participan.<sup>17</sup>
3. *Reacciones de hidratación e hidrólisis.* Se ha visto (Capítulos 4 y 8) que las relaciones carga-tamaño grandes para los cationes dan lugar a un incremento en la energía de hidratación. Estrechamente relacionado con la hidratación y, de hecho, inseparable de ellas, excepto en su importancia, está el fenómeno de la hidrólisis. En general, hablamos de hidratación si no sucede una reacción más allá de la coordinación de las moléculas de agua con el catión:

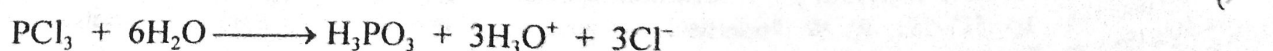


En el caso de las reacciones de hidrólisis, la acidez del catión (relación carga-tamaño) es tan grande que causa la rotura de los enlaces H—O con ionización del hidrato y producción de iones hidronio:



Los cationes hidrolizantes son los que son pequeños (por ejemplo, Be<sup>2+</sup>) o tienen una carga alta (por ejemplo, Fe<sup>3+</sup>, Sn<sup>4+</sup>) o ambos, esto es, que presentan una alta densidad carga/tamaño. En la Tabla 9.3 se comparan los valores de pK<sub>h</sub> (log negativo de la constante de hidrólisis) con la relación (carga)<sup>2</sup>/(tamaño).<sup>18</sup> La correlación es buena para los elementos representativos y La<sup>3+</sup>, pero no lo es tanto para los metales de transición, especialmente los más pesados. La razón del comportamiento aparentemente anómalo de los iones metálicos, como Hg<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup> y Pb<sup>2+</sup> no es totalmente clara, pero se puede relacionar con su "blandura" (véase página 366).

El concepto de hidrólisis se puede ampliar al fenómeno estrechamente relacionado de la reacción de los halogenuros de los no metales con el agua:



<sup>17</sup> S. G. Bratsch, *J. Chem. Educ.*, 65, 877-878 (1988).

<sup>18</sup> En este caso se empleó Z<sup>n</sup>/r, pero cualquiera de las funciones Z<sup>n</sup>/r<sup>m</sup> daría resultados similares. Véase Capítulo 4.