

**Universidad Nacional Autónoma de México**

**Facultad de Química**

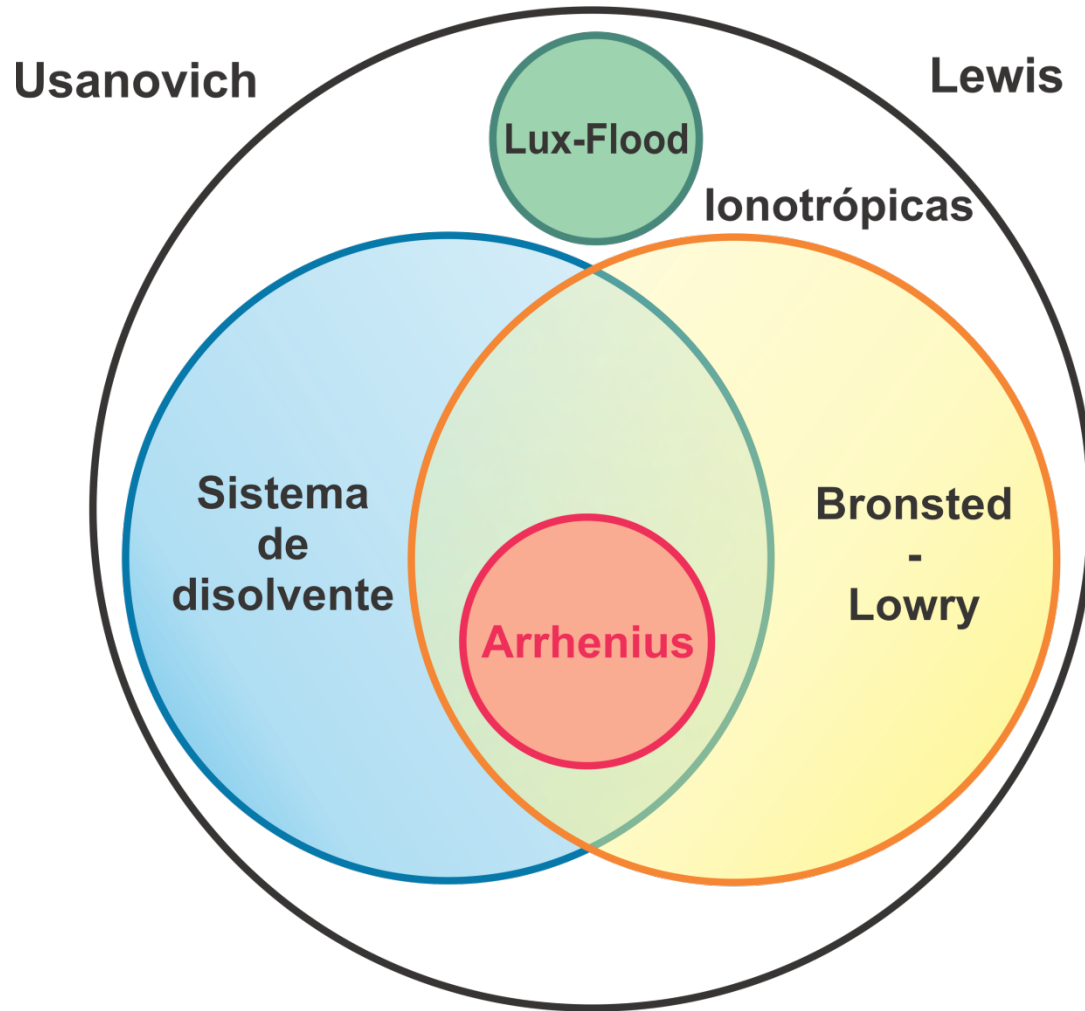


## **QUÍMICA INORGÁNICA I**

### **ÁCIDOS Y BASES**

**Víctor Fabián Ruiz Ruiz.**

Propuesta	Fecha	Definiciones			
		Ácido	Base		
Lavoisier	1770	Óxidos de N, P y S	Reacciona con ácidos		
Liebig	1838	H reemplazable por M	Reacciona con ácidos		
Arrhenius	1894	Forma $H^+$	Forma $OH^-$		
Bronsted-Lowry	1923	Donador de $H^+$	Aceptor de $H^+$		
Lewis	1923	Aceptor de <b>par e-</b>	Donador de <b>par e-</b>		
Ingold-Robinson	1932	Electrófilo	Nucleófilo		
Lux-Flood	1939	Aceptor de $O^{2-}$	Donador de $O^{2-}$		
Usanovich	1939	Aceptor de <b>1 e-</b>	Donador de <b>1 e-</b>		
Sistema de disolvente	1950's	Catión del disolvente	Anión del disolvente		
Orbitales	1960's	LUMO del aceptor	HOMO del donador		



# DEFINICIONES DE LEWIS

Aunque la formulación original de los conceptos de ácido-base de Lewis sigue siendo bastante útil, a partir de los años 40 del s. XX surgió una creciente necesidad de traducirla al idioma de la mecánica cuántica.

Los trabajos de Mulliken amplían sustancialmente la visión de los conceptos originales de Lewis.

Traducidos al idioma de la **teoría de OM**, las definiciones de Lewis:

Una base es una **especie** con un **orbital doblemente ocupado** al **inicio de una reacción**.

Un ácido es una **especie** que emplea un **orbital vacío** al **inicio de una reacción**.

## ESPECIE

- Moléculas discretas
- Iones
- Sólidos

Los **átomos libres** rara vez actúan como ácidos o bases de Lewis. Generalmente sus reacciones se consideran como radicales libres.

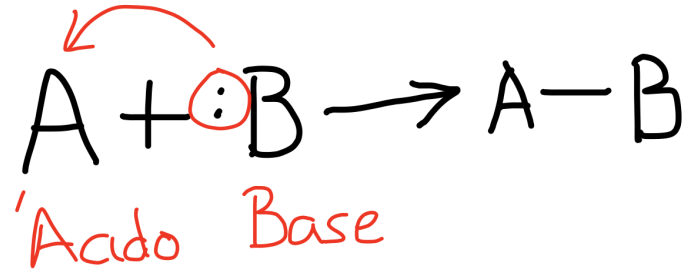
## ORBITAL

- OM discreto
- Banda
  
- OA

El **orbital donador** en la **base** es, generalmente el Orbital Molecular más alto ocupado → **HOMO**

El **orbital aceptor** en el **ácido** es, generalmente el Orbital Molecular más bajo desocupado → **LUMO**

## Ácidos y Bases de Lewis



## Cationes metálicos como ácidos de Lewis



# Ácidos y Bases de Bronsted-Lowry



Ácido Base

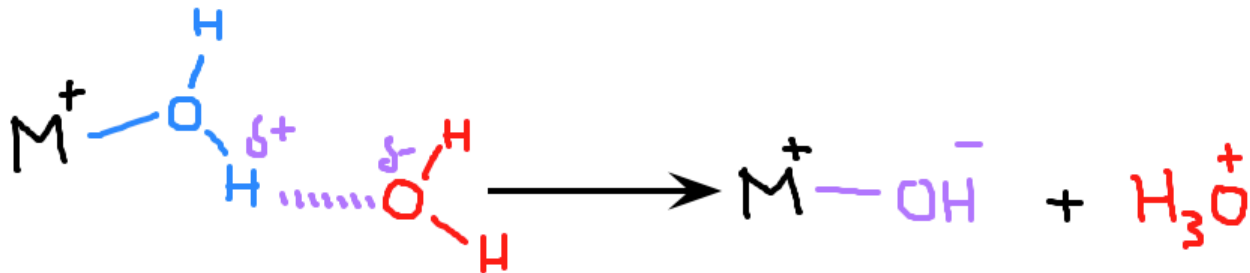
$$K_a = \frac{[\text{BH}][\text{A}^-]}{[\text{AH}][\text{B}^-]}$$

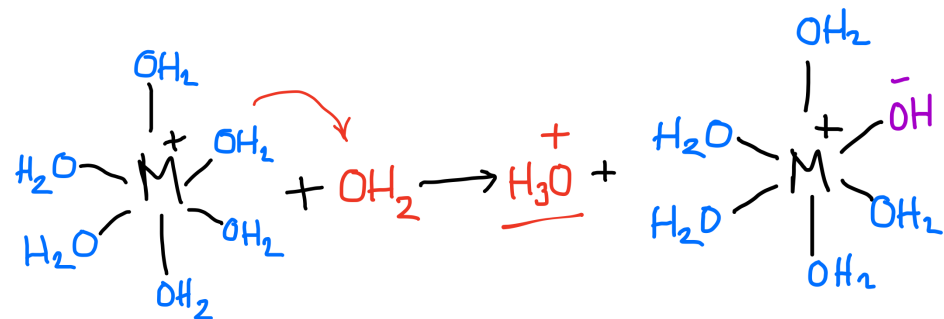
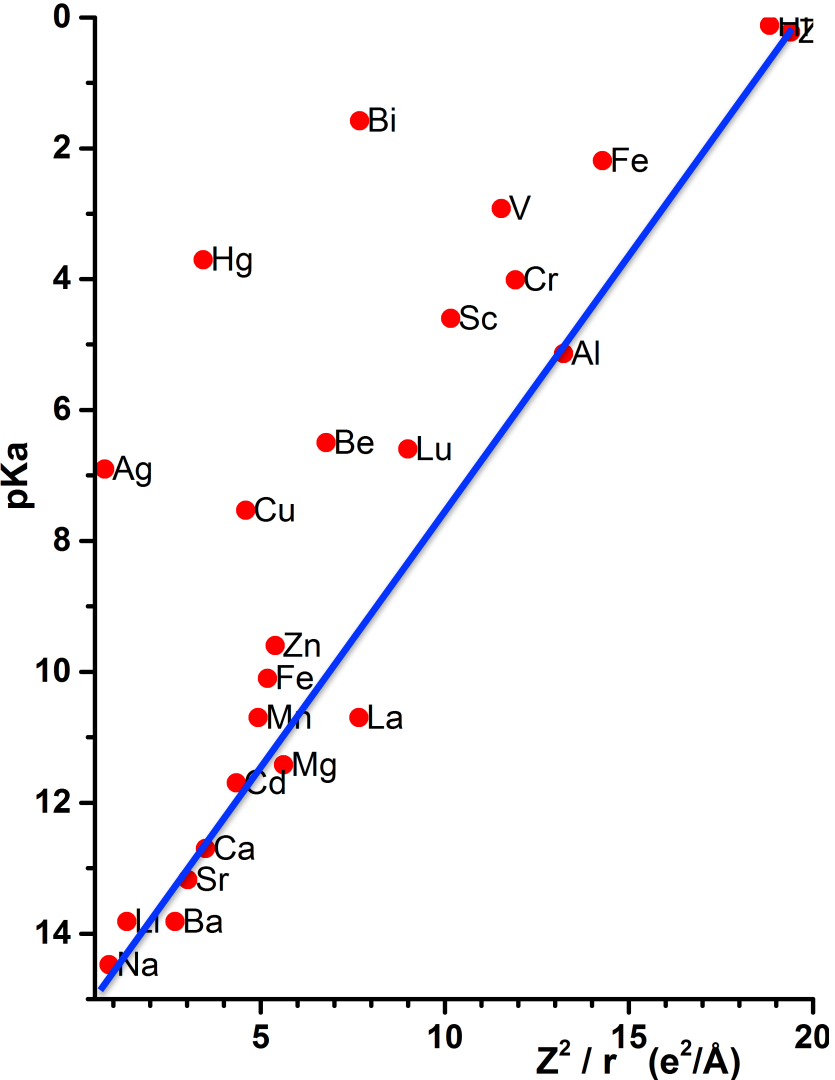
$$K_a > 1$$

pKa < 1  
"pequeño"

$$K_a < 1$$

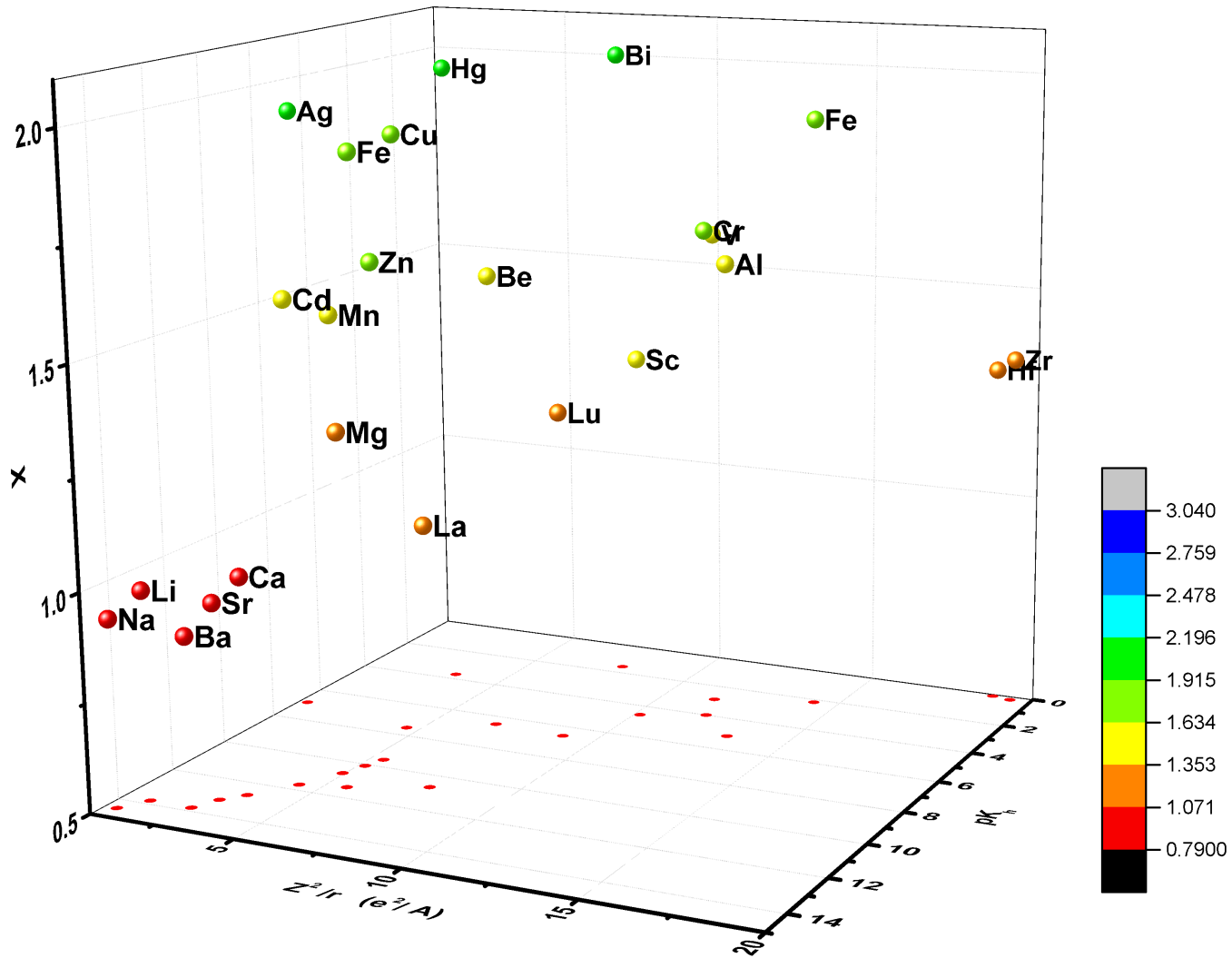
pKa > 1  
"grande"





$$K_a = \frac{[BH][A^-]}{[AH][B^-]}$$

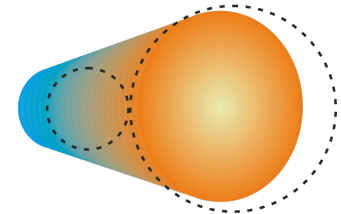
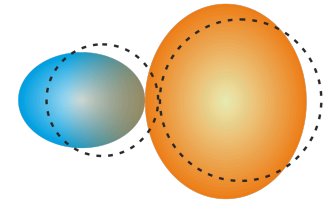
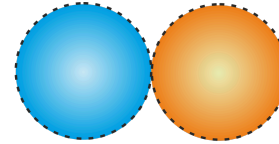






## BASES

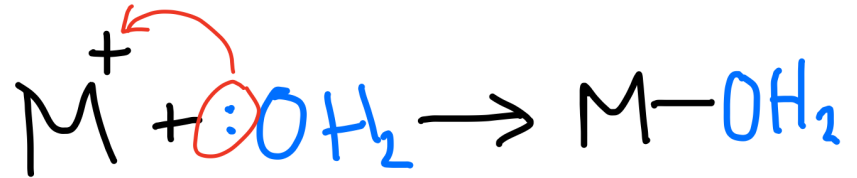
- Las **bases duras** o “**ligantes tipo A**” son aniones **poco polarizables**, aniones con **O** ó **F** (elementos muy electronegativos) como átomos enlazantes.
- Las **bases intermedias** son aniones con elementos poco electronegativos pero relativamente poco polarizables.
- Las **bases blandas** o “**ligantes tipo B**” son aniones relativamente **muy polarizables**, aniones con elementos no metálicos poco electronegativos.



## Cationes metálicos como Ácidos de Lewis



## El agua como Base de Lewis:



## Equilibrio de precipitación y ABDB:



$$\text{pKps} = -\log ([\text{M}^+][\text{B}^-])$$

Algunos resultados (valores de pKps):

	<b>Li<sup>+</sup></b>	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>Sr<sup>2+</sup></b>	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>Ni<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Ag<sup>+</sup></b>	<b>Hg<sup>2+</sup></b>
<b>F<sup>-</sup></b>	2.77	8.13	8.58	10.50	-	7.48	-	-
<b>I<sup>-</sup></b>	-	-	-	-	-	8.10	16.08	28.54

Algunos resultados (valores de pKps):

	<b>Li<sup>+</sup></b>	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>Sr<sup>2+</sup></b>	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>Ni<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Ag<sup>+</sup></b>	<b>Hg<sup>2+</sup></b>
<b>OH<sup>-</sup></b>	-	11.25	3.4	5.19	15.20	15.00	15.42	25.44
<b>S<sup>2-</sup></b>	-	-	-	-	19.40	6.52	29.22	51.00

## En conclusión:

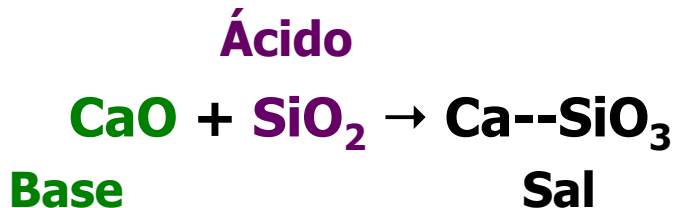
Duros	Intermedios	Blandos
<b>Ácidos</b>		
$H^+, Li^+, Na^+, K^+$	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$	$Cu^+, Au^+, Ag^+, Tl^+, Hg_2^{2+}$
$Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}$	$Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}$	$Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+}$
$Cr^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}$	$SO_2, BBr_3$	$BH_3$
$SO_3, BF_3$		
<b>Bases</b>		
$F^-, OH^-, H_2O, NH_3$	$NO_2^-, SO_3^{2-}, Br^-$	$H^-, R^-, \underline{C}N^-, CO, I^-$
$CO_3^{2-}, NO_3^-, O^{2-}$	$N_3^-, N_2$	$\underline{S}CN^-, R_3P, C_6H_5$
$SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, ClO_4^-$	$C_6H_5N, \underline{S}CN^-$	$R_2S$

# DEFINICIÓN DE LUX-FLOOD



La definición propuesta por **Hermann Lux** y ampliada por **H. Flood** describe el fenómeno ácido-base en función de la transferencia del ion óxido, **O<sup>2-</sup>**.

Este sistema se pensó con el objetivo de estudiar a los sistemas **no protónicos**, los cuales no se contemplan en la definición de Bronsted-Lowry. Así por ejemplo, la siguiente reacción puede verse como un proceso ácido base o de transferencia de **O<sup>2-</sup>**:



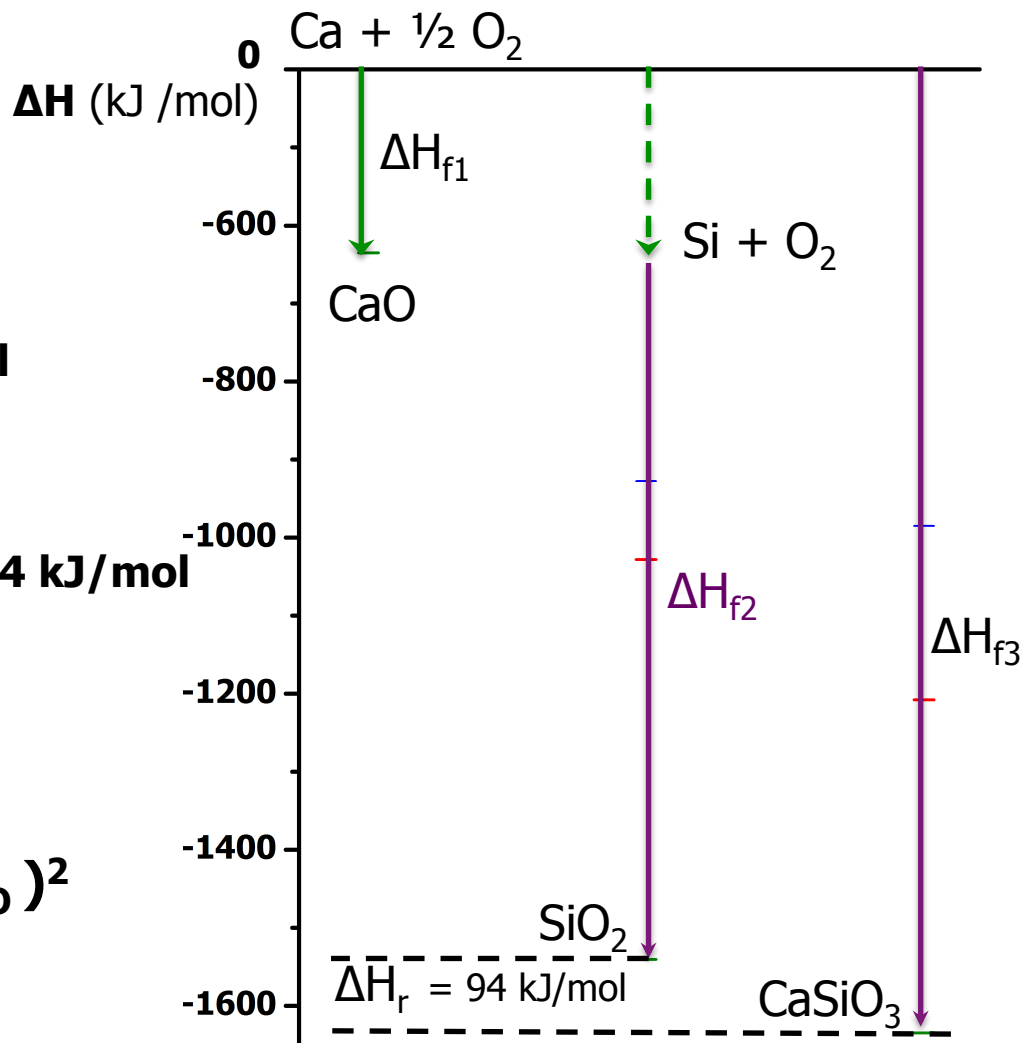
Óxido A    Óxido B



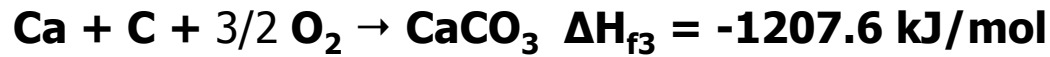
$$\Delta H_r = (a_B - a_A)^2$$

$$\Delta H_r = 94 \text{ kJ/mol} = (a_{\text{SiO}_2} - a_{\text{CaO}})^2$$

$$9.7 = a_{\text{SiO}_2} - a_{\text{CaO}}$$



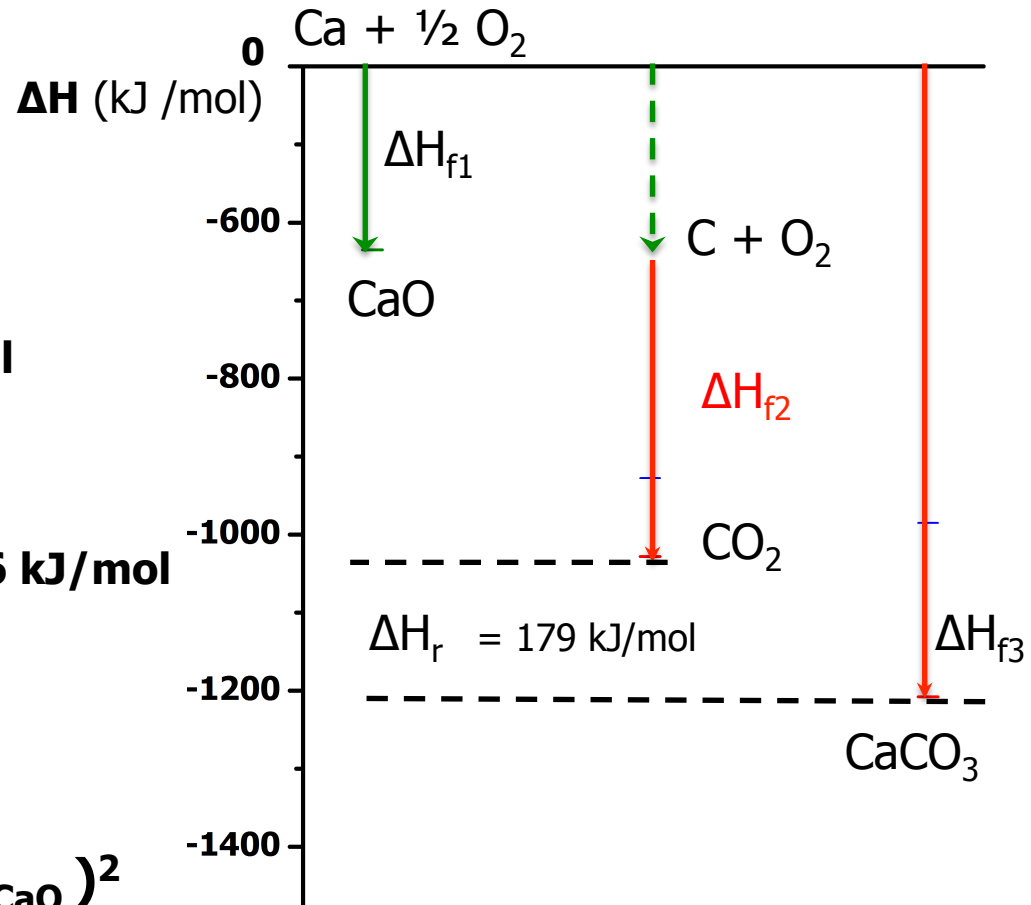


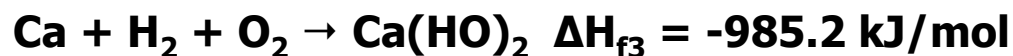
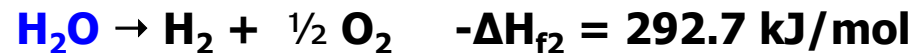


$$\Delta H_r = (a_B - a_A)^2$$

$$\Delta H_r = 179 \text{ kJ/mol} = (a_{\text{CO}_2} - a_{\text{CaO}})^2$$

$$13.4 = a_{\text{CO}_2} - a_{\text{CaO}}$$

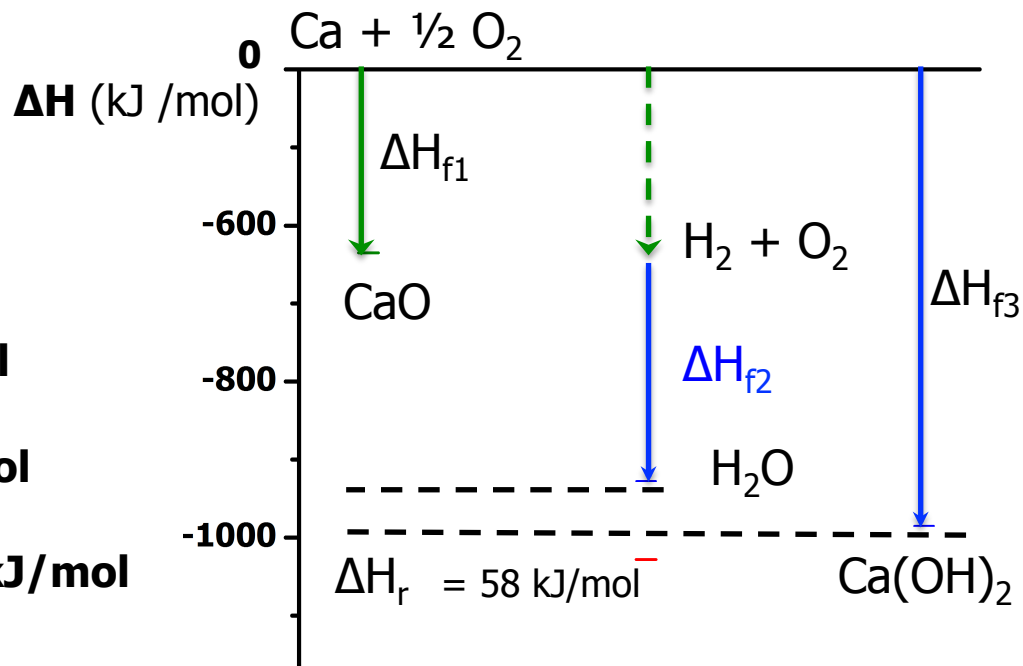




$$\Delta H_r = (a_B - a_A)^2$$

$$\Delta H_r = 58 \text{ kJ/mol} = (a_{\text{H}_2\text{O}} - a_{\text{CaO}})^2$$

$$7.6 = a_{\text{H}_2\text{O}} - a_{\text{CaO}}$$



$$a_{\text{H}_2\text{O}} = 0$$

$$a_{\text{CaO}} = -7.6$$

$$a_{\text{CO}_2} = 13.4 + a_{\text{CaO}}$$

$$a_{\text{CO}_2} = 13.4 - 7.6 = 5.8$$

# PÁRAMETRO DE ACIDEZ DE PARA ÓXIDOS



Óxido	a	Óxido	a	Óxido	a
<b>BeO</b>	-2.2	<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1.5	<b>CO<sub>2</sub></b>	5.5
<b>MgO</b>	-4.5	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-2.0	<b>SiO<sub>2</sub></b>	0.9
<b>CaO</b>	-7.5	<b>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	9.3	<b>SO<sub>2</sub></b>	7.1
<b>SrO</b>	-9.4	<b>P<sub>4</sub>O<sub>10</sub></b>	7.5	<b>SeO<sub>2</sub></b>	5.2
<b>BaO</b>	-10.8	<b>As<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	5.4	<b>H<sub>2</sub>O</b>	0

# LUX-FLOOD



	1	2											13	14	15	16	17	18
1																		
2	Li <sub>2</sub> O	BeO											B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
3	Na <sub>2</sub> O	MgO											Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
4	K <sub>2</sub> O	CaO	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CrO <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CoO	NiO	CuO	ZnO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SeO <sub>3</sub>	
					VO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	FeO							GeO	P <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	SO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> O
5	Rb <sub>2</sub> O	SrO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub>	Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub>				Ag <sub>2</sub> O	CdO	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TeO <sub>3</sub>	Br <sub>2</sub> O	
													In <sub>2</sub> O	SnO	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SeO <sub>2</sub>		
6	Cs <sub>2</sub> O	BaO		HfO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>				Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HgO	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
													Tl <sub>2</sub> O	PbO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PoO <sub>2</sub>		
7	Fr <sub>2</sub> O	RaO																

La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	PrO <sub>2</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				EuO								
Ac <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>		UO <sub>3</sub>											
			UO <sub>2</sub>											

- Basic
- Amphoteric
- Acidic

