

Química Inorgánica

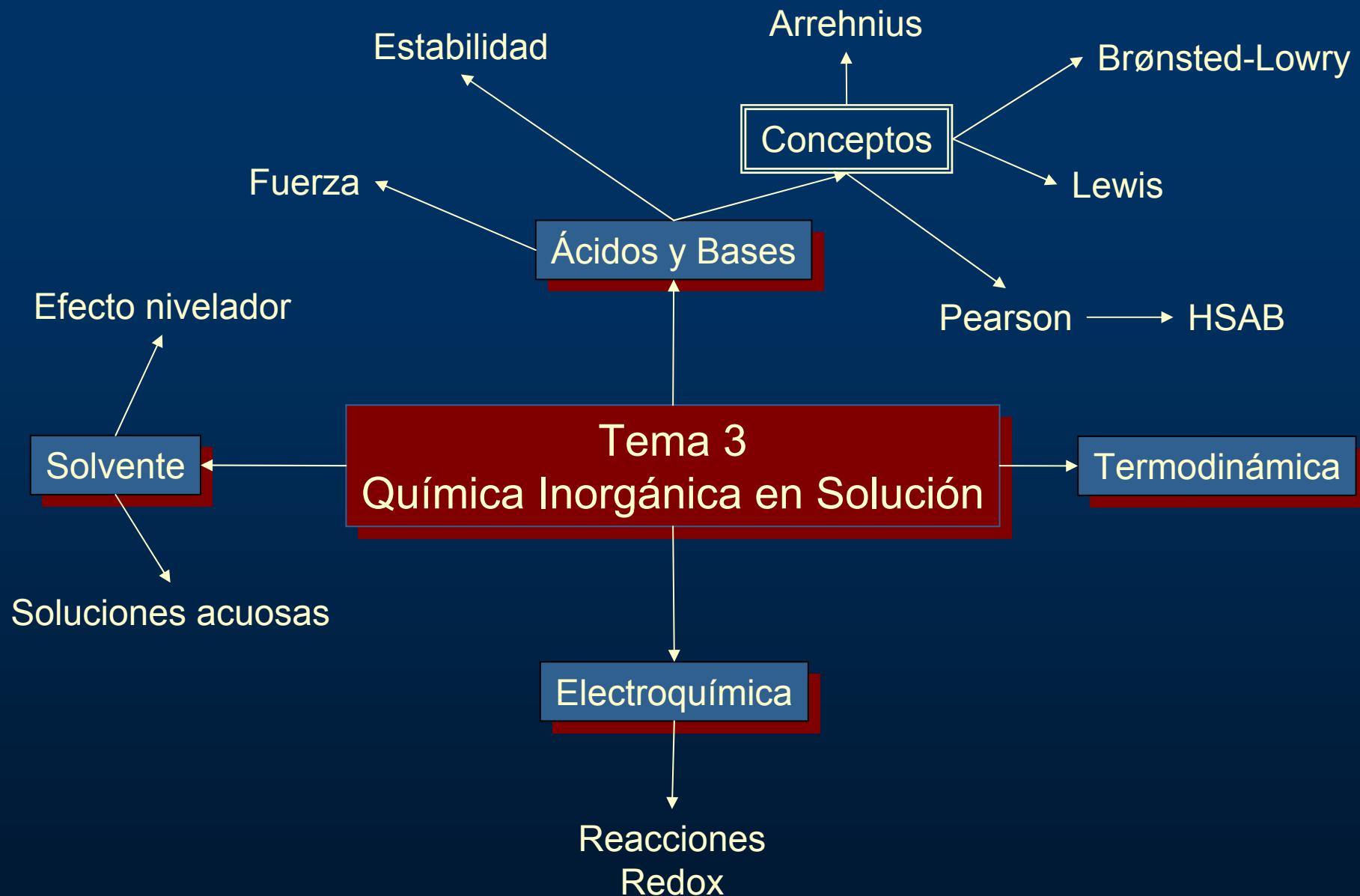
Tema 3. Química Inorgánica en Solución

Sección 3.1

Teoría Ácido - Base

Conceptos:

Arrehenius
Brønsted – Lowry
Lewis
Pearson



Concepto de Ácido – Base según Arrehnius



Svante Arrhenius

1884

Ácidos sustancias que liberan iones hidrógeno H^+
Bases sustancias que liberan iones hidroxilo OH^-



Ácido



Base

Concepto de Ácido – Base según Brønsted - Lowry



Ácido : Molécula donadora de protones
Base : Molécula aceptora de protones



Ácido

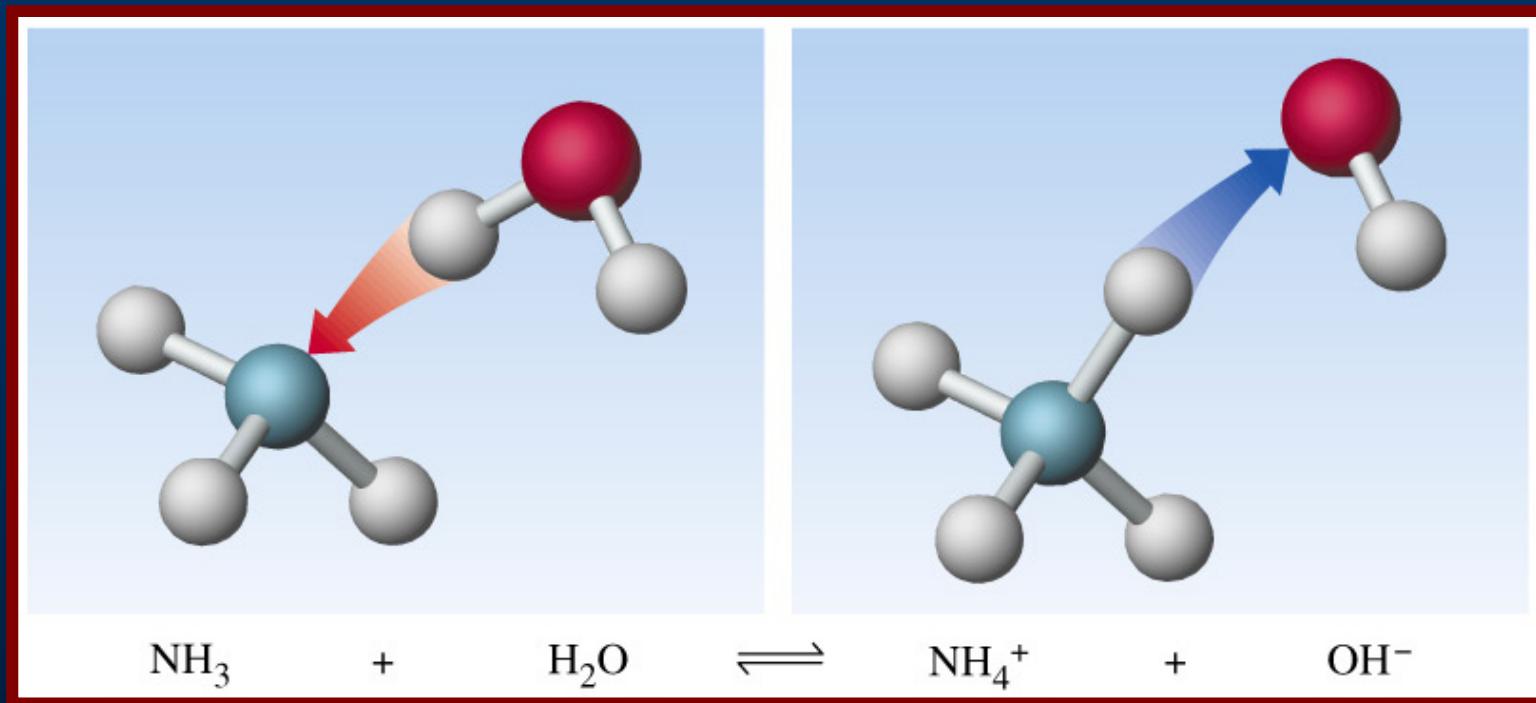
Base

Ácido

Base

J N Brønsted y Thomas Lowry 1923

Concepto de Ácido – Base según Brønsted - Lowry



Concepto de Ácido – Base según Brønsted - Lowry

En medio acuoso:



- (1).- En esta reacción el agua actúa como base aceptando protones del HF
- (2).- En este caso el agua actúa como ácido donando protones al NH₃



Concepto de Ácido – Base según Lewis



G. N. Lewis 1923



???

Base: molécula capaz de ceder un par de electrones
Ácido : molécula capaz de aceptar un par de electrones

Concepto de Ácido – Base según Lewis

Base

Partículas con al menos un par de electrones libres, que está disponible para la formación de un enlace (donador de pares de electrones).

Aniones: X^- , ($X = H, Cl, Br, I$),

Moléculas: NH_3 , OH_2 , (pares de electrones libres).

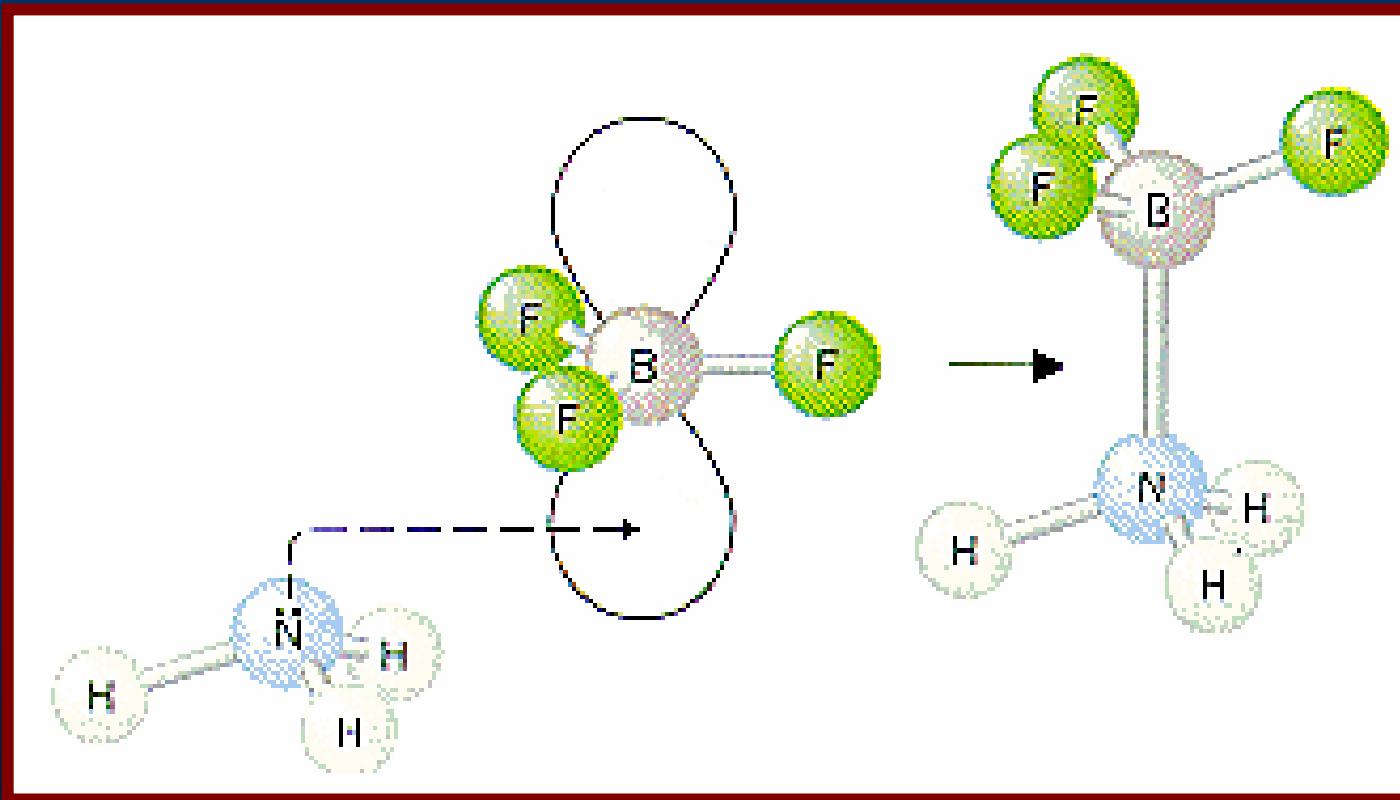
Ácido

Partículas electrofílicas con capas de electrones más externos parcialmente vacías (vacantes electrónicas, orbitales no ocupados), que actúan como aceptores de pares de electrones frente a otras partículas:

Cationes: Ag^+ , Ba_2^+ , $R-CH_2^+$,

Moléculas: BF_3 , SO_3 , BCl_2 (octete incompleto); SiF_4 , SF_4 (octete por expandir); CO , N_2 (orbitales π antienlazantes vacíos).

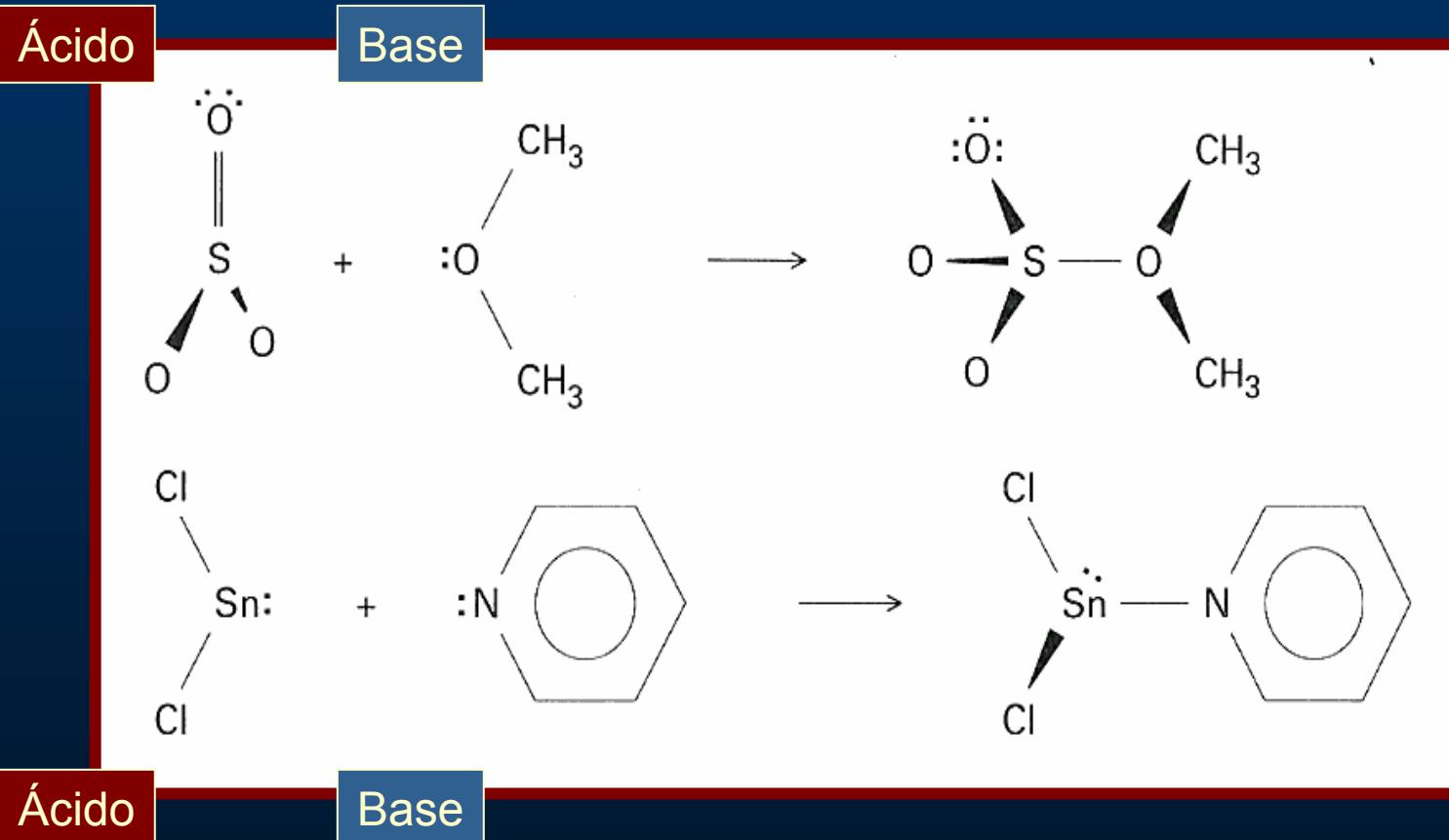
Concepto de Ácido – Base según Lewis



Base

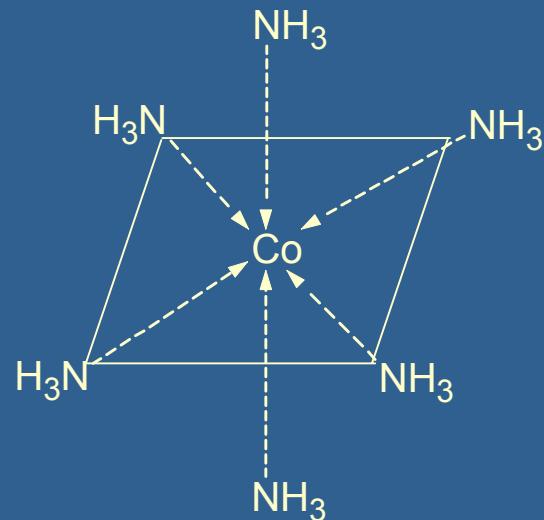
Ácido

Concepto de Ácido – Base según Lewis



Concepto de Ácido – Base según Lewis

Iones de metales de transición actúan como **ácidos Lewis**
Y los ligandos coordinados como **bases Lewis**



Generación de aductos de Lewis

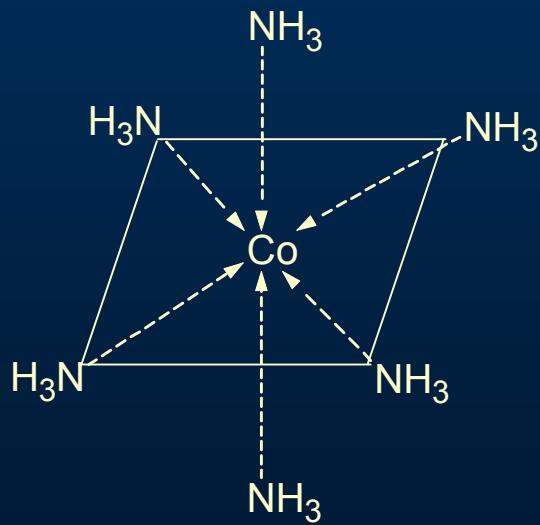


Enlace coordinado dativo

Concepto de Ácido – Base según Lewis

Regla del número atómico efectivo EAN (*effective atomic number*)

En un compuesto de coordinación la suma de los electrones aportados por los ligandos más aquellos del metal debe ser igual a el número de electrones del siguiente gas noble



$\text{Co}^{3+} = 24$ electrones

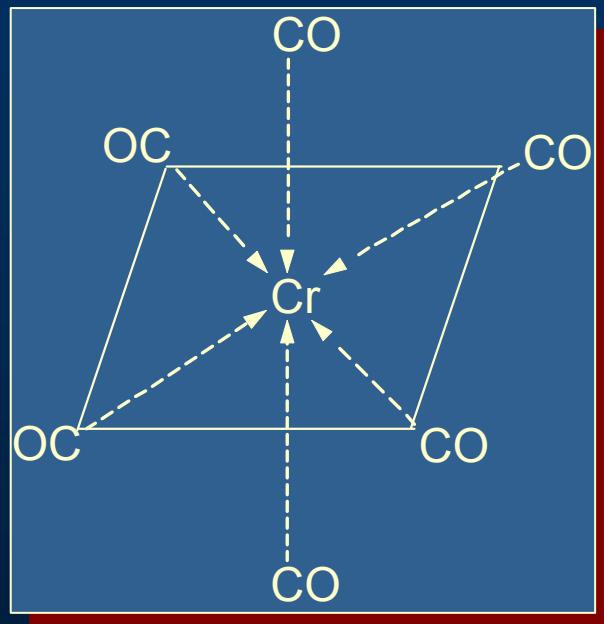
$\text{NH}_3 = 2$ electrones cada uno $\times 6 = 12$ electrones

Total = 36 electrones

Igual que el kriptón, gas noble ubicado al final del período del cobalto



Concepto de Ácido – Base según Lewis



Cr = 24 electrones

CO = 2 electrones cada uno \times 6 = 12 electrones

Total = 36 electrones

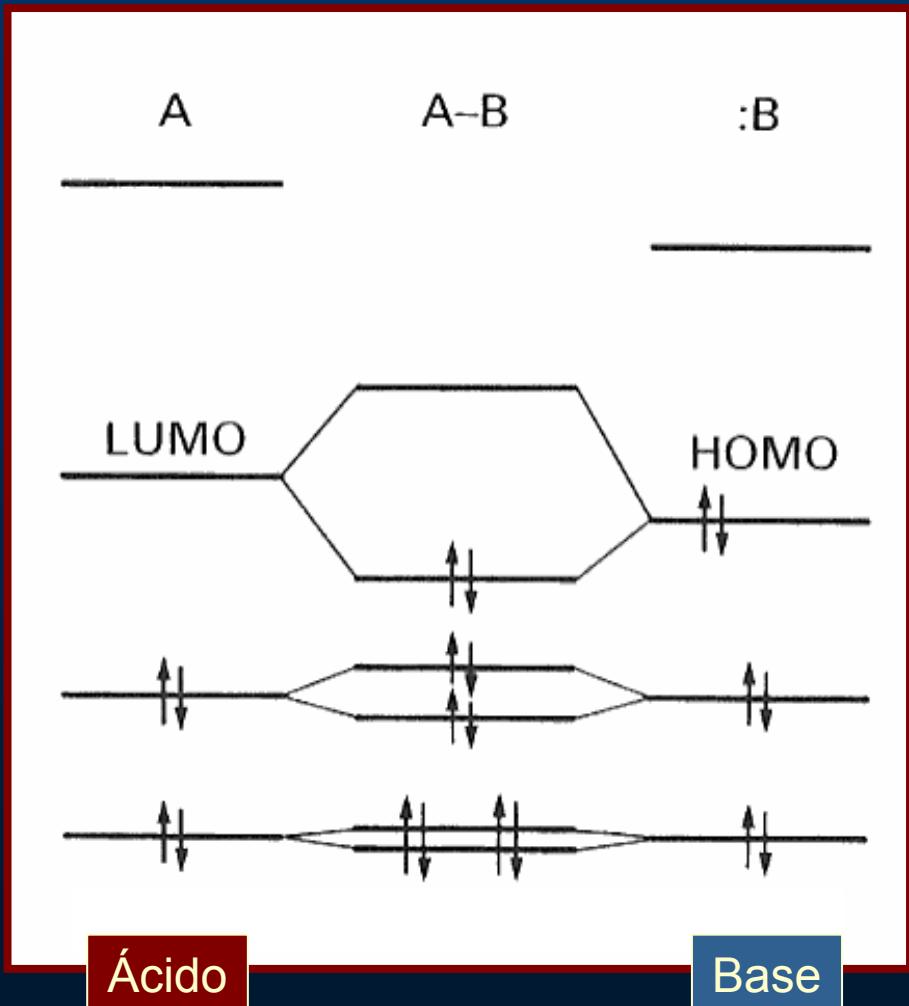
Igual que el kriptón, gas noble ubicado al final del período del cromo



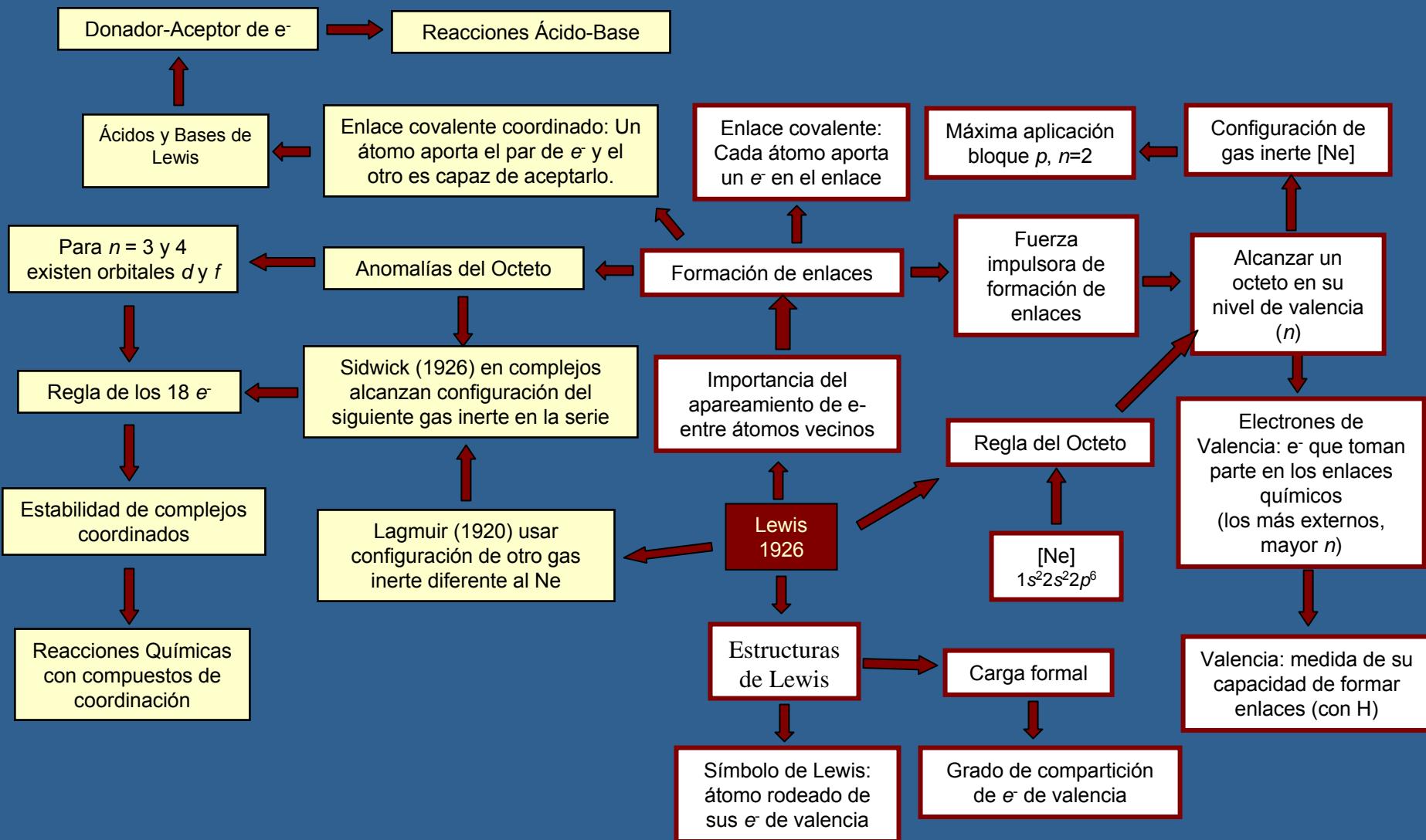
Concepto de Ácido – Base según Lewis

La combinación de ácidos y bases de Lewis puede ser interpretada en términos de la teoría de Orbital Molecular (OM).

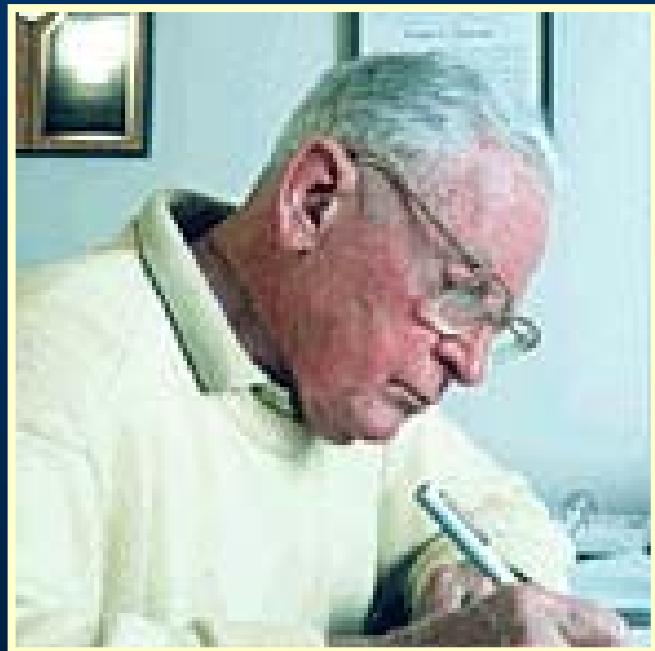
El nivel energético del orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) del ácido de Lewis es energéticamente comparable al orbital ocupado más alto en energía (HOMO) de la base de Lewis. En tal caso se puede formar un orbital molecular combinado en el que se reduce la energía del par de electrones de la base de Lewis.



Teoría del Enlace Químico: Reglas y Postulados de Lewis



Teoría de Ácidos y Bases según Pearson



R. G. Pearson 1963

Explicar la especial afinidad de
algunas bases de Lewis respecto
A ciertos ácidos Lewis

HSAB

Ácidos y bases duras

Ácidos y bases blandas

Teoría de Ácidos y Bases según Pearson

Ácido Duro

Comprende la mayor parte de los iones de la tabla periódica.
Estos ácidos se caracterizan por:

Pequeña polarizabilidad.

Alto estado de oxidación ó moléculas con
carga positiva alta

sobre el átomo central

Bajo radio iónico.

Baja electronegatividad

Alta densidad de carga

Ácido Blando

Alta polarizabilidad.

Cationes con bajo estado de oxidación o moléculas con
electrones de valencia que se ceden fácilmente.

Alta electronegatividad.

Baja densidad de carga.

Alto radio iónico.

Teoría de Ácidos y Bases según Pearson

Base Dura

Pequeña polarizabilidad.

Los iones monoatómicos poseen una alta densidad de carga

El átomo donador posee una alta electronegatividad.

Bajo radio iónico.

Alta densidad de carga.

Base Blanda

Alta polarizabilidad.

El átomo donador posee una electronegatividad muy baja.

Baja densidad de carga.

Alto radio iónico.

Teoría de Ácidos y Bases según Pearson

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 en HSAB: duros (blanco), intermedios (sombreado), blandos (negro).

Teoría de Ácidos y Bases según Pearson

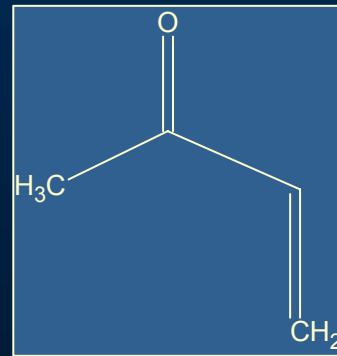
Ácidos duros	Bases duras
H^+ , M^+ [elementos del grupo IA(1)] M^{2+} [elementos del grupo IIA(2)] M^{3+} (tierras raras) Cr^{3+} , Cr^{6+} , Mn^{2+} , Mn^{7+} , Fe^{3+} , Co^{3+} M^{4+} [elementos del grupo IVA(14)] M^{3+} [elementos del grupo IIIA(13)] N^{3+} , As^{3+} Cl^{3+} , Cl^{7+} , I^{5+} , I^{7+}	NH_3 , RNH_2 H_2O , ROH , RO^- , R_2O , OH^- , O^{2-} $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$, $[\text{PO}_4]^{3-}$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{CO}_3]^{2-}$ F^-
Ácidos fronterizos	Bases fronterizas
Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} Rh^{3+} , Ir^{3+} Sn^{2+} , Pb^{2+} Sb^{3+} , Bi^{3+}	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, N_2 , N_3^- $[\text{SO}_3]^{2-}$, $[\text{NO}_2]^-$ Br^-
Ácidos blandos	Bases blandas
Pd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} M^+ [elementos del grupo IB(11)] BH_3 , GaX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) CO , PR_3 ($\text{R} = \text{alquilo, arilo}$) RX^+ ($\text{X} = \text{O, S, Se, Te}$) Cl, Br, I M^0	H^- CO , C_2H_4 , CN^- , CNR SCN^- , PR_3 , $\text{P}(\text{OR})_3$, AsR_3 R_2S , RS^- I^-

Teoría de Ácidos y Bases según Pearson

Principio fundamental: los ácidos duros se combinan de forma preferente con bases duras y los ácidos blandos se combinan de forma preferente con bases blandas.

El concepto permite hacer predicciones cualitativas sobre la tendencia que tienen las partículas a reaccionar, la estabilidad y el tipo de enlace que se formará en el complejo ácido-base:

duro-duro → estable
blando-blando → estable
duro-blando → inestable



Compuestos Organometálicos
y de Coordinación.

Teoría de Ácidos y Bases según Pearson

Carbonilos metálicos



Carbonilos como bases blandas
Con metales M^0 como ácidos blandos



Acetilacetonatos como bases duras
Con metales altamente oxidados
como ácidos duros

Ácidos Duros



Base Dura



Base Blanda



Ácidos Blandos

Referencias Generales

D. Shriver and P. Atkins, “Inorganic Chemistry”, Oxford University Press, Bélgica 1999.

Glen E. Rodgers, “Química Inorgánica”, McGraw Hill, España, 1995.

J. E. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, “Química Inorgánica”, Oxford University Press, México, 1997.

Referencias HSAB

R.G.Pearson, J.Am.Chem.Soc., 85, 3533-3543, 1963

R.G.Pearson, Science, 151, 172-177, 1966

R.G.Pearson, Chem. Br., 3, 103-107, 1967

R.G.Pearson, J.Chem.Ed., 45, 581-587, 1968

G.Klopman and R.F.Hudson, Theoret. Chim. Acta, 8, 165, 1967

G.Klopman, J.Am.Chem.Soc., 90, 223-234, 1968