



*Diferentes enfoques
de la teoría*
ÁCIDO-BASE

ICELA BARCELÓ QUINTAL
HUGO SOLÍS
MA. DEL CARMEN GONZÁLEZ

*Diferentes enfoques
de la teoría*
ÁCIDO-BASE

*Diferentes enfoques
de la teoría*
ÁCIDO-BASE

ICELA BARCELÓ QUINTAL,
HUGO SOLÍS
MA. DEL CARMEN GONZÁLEZ

246462

UAM-AZCAPOTZALCO

RECTORA

Mtra. Mónica de la Garza Malo

SECRETARÍA

Lic. Guillermo Ejea Mendoza

COORDINADOR DE EXTENSIÓN UNIVERSITARIA

Lic. Enrique López Aguilar

JEFE DE LA SECCIÓN DE PRODUCCIÓN Y DISTRIBUCIÓN EDITORIALES

Lic. Silvia G. Lona Perales

UAM
CD531
B3.34

ISBN 970-654-628-6

© UAM-Azacapotzalco

Icela Barceló Quintal

Hugo Solís

Ma. del Carmen González

Diseño

Consuelo Quintal

Diseño de Portada

Hugo Adrián Abrego García

Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Azcapotzalco

Av. San Pablo 180

Col. Reynosa Tamaulipas

Delegación Azcapotzalco

C.P. 02200

México, D.F.

Tel. 5318-9222 y 23

Fax 5318-9222

1a. edición, 1980

4a. edición, 2000

Impreso en México

INDICE

Capítulo	Página
Prólogo	vii
I Introducción	1
II Modelo Acido-Base de Arrhenius	3
III Modelo Acido-Base de Brønsted-Lowry	6
IV Concepto del pH y Equilibrio Acido-Base	11
V Aplicaciones de los Acidos y las Bases Brønsted-Lowry	21
VI Los Acidos y las Bases segun Lux-Flood	34
VII Acidos y Bases de Lewis	38
VIII Diferentes Acidos-Bases Lewis	42
IX Propiedades Estructurales que Afectan la Fuerza Acido-Base de Lewis	47
X Acidos y Bases de Usanovich	53
XI Los Acidos y las Bases Duras y Suaves de Pearson	56
XII Clasificación de los Acidos y las Bases en Suaves y Duras	65
XIII Teorías para explicar la Preferencia de los Acidos Duros por las Bases Duras y de los Acidos Suaves por las Bases Suaves.	73
XIV Algunas Aplicaciones del Concepto Suave - Duro	76
Ejercicios	81
Bibliografía	97

PROLOGO

Hoy por hoy vivimos en un mundo abundante en cambios de las estructuras clásicas en lo económico, en lo político, en lo social, en lo tecnológico. La información que a diario recibimos es reveladora de esta situación. Los medios de comunicación nos dan, a veces, una visión caótica del mundo en el que transcurrimos y esta información debe ser analizada y criticada por nosotros para poder ser parte de la realidad actual.

Los que hemos decidido actuar dentro de la realidad tecnológica, debemos fundamentar nuestro conocimiento para realizar la crítica de los fenómenos relacionados que están ocurriendo. No es extraño a nosotros que la tecnología modifica los patrones sociales y económicos. La información diaria habla de la contaminación ambiental, de los recursos energéticos, de la aplicación de nuevas técnicas en materiales de construcción, de nuevos materiales útiles en la vida cotidiana, como plásticos, alimentos sintéticos, textiles, medicamentos, aparatos electrónicos, así como de problemas sociales inherentes a la explotación de recursos naturales, de importación de tecnologías, etc.

La Química es una disciplina que nos ayuda a interpretar, analizar y fundamentar estos fenómenos. Es una ciencia que junto con otras de carácter básico o de carácter aplicado, nos puede conducir a la solución de los problemas que ocasiona el desarrollo tecnológico en todos sus aspectos.

Los ácidos y las bases son parte de la Química moderna y proporciona metodologías para relacionar y predecir un inmenso número de propiedades de la química descriptiva, si no es que son uno de los pilares de la misma, junto con la estructura atómica y molecular. La termodinámica y la cinética de las reacciones químicas,

también pueden ser apoyadas por los diferentes modelos ácido-base ya que permiten comprender la energética y la dinámica de las reacciones.

Para correlacionar la enorme cantidad de información descriptiva de las propiedades químicas de los materiales y para que las predicciones de reactividad entre átomos y moléculas sean posibles, se necesitan modelos y esquemas de reacción, por lo que en esta obra presentamos cronológicamente los modelos que se fueron desarrollando a medida que la reactividad química y los nuevos descubrimientos se fueron complicando.

La obra fué organizada a un nivel que permite aprovechar los fundamentos ácido-base tanto para principiantes, como para cualquier estudioso relacionado con las diferentes ramas de la Química.

Esperamos que este escrito sea útil para todos.

Icela Barceló Quinol
Hugo Selis
Ma. del Carmen González

I

INTRODUCCION

El concepto de ácidos y bases es uno de los más importantes y útiles en la Química. Casi todas las reacciones químicas pueden clasificarse como reacciones entre ácidos y bases.

Las soluciones ácidas y básicas se definieron por primera vez (4) en términos de varias propiedades químicas y físicas, como son:

Para los ácidos:

- 1) sabor agrio
- 2) gran poder disolvente
- 3) reacción con metales activos (cinc y magnesio), liberando oxígeno
- 4) capacidad para cambiar el color de los colorantes vegetales como el papel tornasol (de azul a rojo)
- 5) reaccionan con carbonatos y bicarbonatos produciendo CO_2
- 7) reaccionan con las bases formando la sal respectiva y agua
- 8) las soluciones ácidas conducen la electricidad.

Para las bases:

- 1) sabor amargo
- 2) tacto seboso
- 3) detergencia
- 4) capacidad de disolver al azufre
- 5) cambia de color al papel tornasol (de rojo a azul)
- 6) reaccionan con los ácidos formando la sal respectiva y agua
- 7) las soluciones básicas conducen la electricidad.

Pero estas propiedades no explicaban las características estructurales de las soluciones. Se han propuesto diversos modelos Ácido-Base que han intentado explicar dichas características. Analizaremos cada uno de ellos y su utilidad en los diferentes casos. Estos son:

- | | |
|-----------------------|--------------------|
| MODELO ACIDO-BASE DE: | 1.- Arrhenius |
| | 2.- Bronsted-Lowry |
| | 3 - Lux-Flood |
| | 4.- Lewis |
| | 5.- Usanovich |
| | 6.- Pearson |

MODELO ACIDO-BASE DE ARRHENIUS

Svante Arrhenius fué el primero -1887 - (3) en estudiar de una manera organizada y con rudimentos científicos las propiedades ácido-base de los sistemas químicos. Dedujo que un ácido puro, como el cloruro de hidrógeno, el bromuro de hidrógeno, el acético glacial, etc, son moléculas neutras que al disolverse en agua producen iones H^{+} y los iones H^{+} era el causante de las propiedades ácidas de la solución.

Ya en 1887 se suponía que todas las bases (contraparte de un ácido) contenían un grupo OH^{-} , como ejemplo la potasa y la sosa cáustica y que además eran capaces de conducir la corriente eléctrica cuando se encontraban disueltas en agua. Arrhenius postuló que una base era una sustancia que debía producir en agua al disociarse, iones OH^{-} y el catión correspondiente (K^{+} , Na^{+}). La presencia de OH^{-} era lo que le impartía la característica básica al sistema acuoso y que tanto la disociación ácida (H^{+}) como la básica (OH^{-}) tenía que efectuarse en medio acuoso.

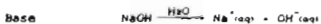
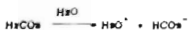
Las reacciones que se efectuaban en algún otro solvente para Arrhenius no eran reacciones ácido-base, por lo tanto esta teoría es muy limitada, ya que excluye cualquier reacción que no se lleve a cabo en solución acuosa.

Arrhenius definió como:

Acido es cualquier sustancia que puede aumentar la concentración de iones hidrógeno (H^+) en solución acuosa.

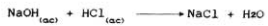
Base es una sustancia que aumenta la concentración de iones oxhidrilos (OH^-) en el agua.

Ejemplos:



Al combinarse reacciones ACIDAS con BASICAS, resulta una neutralización de los iones H^+ y OH^- formando agua.

Ejemplos:



MODELO ACIDO-BASE DE BRONSTED-LOWRY

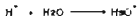
En 1923 Johanes N. Bronsted y Thomas M. Lowry propusieron una teoría más general, que dice:

Una reacción ácido-base implica una transferencia de protones.

Acido: donador de protones.

Base: receptor de protones.

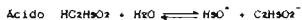
Debido a que los iones hidrógeno (H^+) no existen como tales, sino que siempre se combinan con el agua (H_2O), dando origen a los iones hidronio (H_3O^+), Brønsted y Lowry definieron (12):



De esta teoría se puede observar la interdependencia que existe entre las soluciones ácidas y básicas (no puede haber reacción de uno sin el otro) y que abarca a un grupo mayor de

reacciones que la teoría de Arrhenius.

Ejemplos:



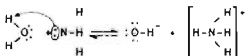
Mientras más fuerte sea el ácido, más fácilmente dona protones, mientras más fuerte es la base, más fácilmente los acepta.

En la reacción, en solución ácida:



el ácido acético actúa como un ácido y cede un protón a la molécula de agua, la que actúa como una base. Esta reacción es

el agua funciona como un ácido al ceder un protón a una molécula de NH_3 , el cual entonces actúa como base. En la reacción inversa, el $(\text{NH}_4)^+$ es el ácido y el $(\text{OH})^-$, la base. Y los pares conjugados ácido-base son: $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)^+$ y $\text{H}_2\text{O}-(\text{OH})^-$,



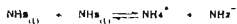
En general:



donde el ácido (X) y la base (X) representan un par conjugado y el ácido (Y) y base (Y) representan el otro par conjugado. Entre los miembros del par conjugado solo difieren en un protón.

En los ejemplos anteriores, tenemos que el agua actúa como base en el primero y como ácido en el segundo. A este tipo de sustancias, que dependiendo de las condiciones pueden actuar como ácido o como base, se denominan anfotéricas.

El comportamiento anfotérico del agua también se encuentra en otras sustancias:



Este proceso se llama autolización. De estas reacciones la más importante es la del agua, por ser la más común y porque el agua interviene en muchas reacciones.

I V

CONCEPTO DEL pH Y EQUILIBRIO ACIDO-BASE

En el estudio de las reacciones en solución acuosa es muy importante la concentración del ión hidrógeno, debido a que aunque es un electrólito débil, es un poderoso conductor de la electricidad.

En base a esta concentración nosotros podemos conocer la constante de ionización del agua, que está dada por la siguiente ecuación (5):

$$K_c = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

los corchetes indican que se está trabajando con las concentraciones de los elementos encerrados en ellos.

Pero como solo una pequeña parte del agua se ioniza, la concentración del agua permanece sin cambio, por lo que la ecuación anterior se puede reescribir:

$$K_c [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

donde K_w es llamada constante del producto iónico y depende de la temperatura.

Para una temperatura de 25°C se tiene que la concentración de protones es igual a la concentración de oxhidrilos y es igual a $1.0 \times 10^{-7}\text{M}$, por lo que se considera la solución neutra. Cuando se tiene una mayor concentración de iones $[\text{H}^+]$, se tiene una solución ácida y cuando esta concentración es menor, la solución es básica. En la práctica se puede variar una de las dos concentraciones $[\text{H}^+]$ u $[\text{OH}^-]$, pero nunca ambas.

A una temperatura de 40°C , $K_w = 3.8 \times 10^{-14}$, si $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ entonces $[\text{H}^+] = 1.9 \times 10^{-7}\text{M}$. Este valor es muy pequeño, por lo que Sorensen en 1909, propuso una forma matemática más fácil de manejarlos, la cual llamó: pH. El pH de una solución está definida como:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

En la tabla IV.1 se observan los valores de pH y pOH para una solución a 25°C y en la tabla IV.2 se pone de manifiesto la relación que existe entre $[\text{H}^+]$ y pH.

Tabla IV.1.- tabla del pH

	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH
Solución ácida	$> 10^{-7}$	$< 10^{-7}$	< 7.0	> 7.0
Solución neutra	10^{-7}	10^{-7}	7.0	7.0
Solución básica	$< 10^{-7}$	$> 10^{-7}$	> 7.0	< 7.0

Tabla IV.2.- Relación entre el $[H^+]$ y el pH.

	Ácido				Neutro		Básico		
$[H^+]$	10	10^0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-14}
pH	-1	1	1	3	6	7	8	9	14

Para medios no demasiado concentrados, se dice que el pH varía entre 0 y 14. Para medios concentrados la variación iría de -1 a 15.

Mediante el pH se pueden predecir las reacciones con la siguiente ecuación:

$$pH = pK_a + \log \frac{[base]}{[ácido]}$$

que viene de la reacción:



teniendo dos soluciones de pares conjugados: ácido₁/base₁ y ácido₂/base₂, la ecuación anterior será:

$$pH_1 = pK_{a_1} + \log \frac{[base_1]}{[ácido_1]} \quad pH_2 = pK_{a_2} + \log \frac{[base_2]}{[ácido_2]}$$

mezclando las dos soluciones, las relaciones

$$[base_1]/[ácido_1] \quad \text{y} \quad [base_2]/[ácido_2]$$

se alteraran por intercambio de protones



hasta llegar al equilibrio manteniendose constante el pH.

Si la solución (1) es más ácida que la solución (2), entonces la relación $base_1/ácido_1$ aumentará su valor y la relación $base_2/ácido_2$ disminuirá hasta que el $pH_1 = pH_2$. La reacción está tanto más desplazada hacia la derecha cuanto más grande es la diferencia $pK_{a_1} - pK_{a_2}$.

Para tener un ácido protónico y su anión presentes en una

solución acuosa, el valor del pKa del ácido debe estar comprendido entre 0 y 14. Si $pK_a \ll 0$, el ácido estará completamente ionizado, aún en una solución fuertemente ácida y si $pK_a \gg 14$, el ácido estará completamente sin ionizar, aún en solución fuertemente básica. Para tener un equilibrio entre el ácido y el anión a un $pK_a \ll 0$, debe utilizarse un solvente menos básico que el agua como el ácido acético y para tenerlo a un $pK_a \gg 14$ debe usarse un solvente que sea más básico que el agua como el amoníaco líquido.

Ejemplo.- Calcular el pH de una disolución en la cual $[H^+] = 3 \times 10^{-3} M$.

$$\begin{aligned} pH &= -\log [H^+] = -(\log 3 + \log 10^{-3}) = -(0.48-3) \\ &= -0.48 + 3 = 2.52 \end{aligned}$$

El pH nunca se acostumbra a expresar con más de dos cifras decimales.

Ejemplo.- Calcular $[H^+]$ de una disolución, cuyo pH es 6.82.

$$\log [H^+] = -pH = -6.82$$

Ahora bien, como en las tablas de logaritmos dan tan sólo las mantisas positivas, la parte del logaritmo después del punto decimal debe ser positiva.

$$-0.82 = -1 + 0.18$$

Por consiguiente

$$\log [H^+] = -0.82 = -1 + (-1+0.18) = -7 + 0.18$$

de la tabla IV.2 se tiene que el $\log [H^+] = -7$ es equivalente a un pH de 7 y esto nos da que $[H^+] = 10^{-7}$. Siguiendo el mismo procedimiento para 0.18 tenemos:

$$[H^+] = 1.51 \times 10^{-7} \text{ M.}$$

Ejemplo.- Calcular el pH de una disolución cuya $[OH^-]$ es $2.5 \times 10^{-5} \text{ M.}$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{2.5 \times 10^{-5}} = 4.0 \times 10^{-10}$$

$$\text{pH} = -\log [H^+] = -(0.6 - 10) = 9.4$$

otra forma de resolverlo, sería:

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH} \qquad \text{pOH} = -\log [OH^-]$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4.6 = 9.4$$

El concepto de Brønsted-Lowry es más amplio que el de

Arrhenius debido a que no se limita a soluciones acuosas, como por ejemplo en la siguiente reacción:



como un protón del HCl se traslada al NH₃ esta es una reacción de Bronsted-Lowry. Sin embargo no entra en el concepto de Arrhenius debido a que no se forman los iones H⁺ y OH⁻.

Dependiendo de la naturaleza del ácido, algunas o todas sus moléculas pueden ionizarse, cuando está disuelto en agua. Por ejemplo cuando el HCl reacciona con el agua, casi todo el HCl, se ioniza, esto significa que la posición de equilibrio en la reacción está orientada hacia la derecha.



Además, esta establece que el agua tiene una afinidad mucho más fuerte para aceptar un protón que la que tiene el ion cloro. Esta capacidad relativa para capturar un electrón, nos dice que el agua es una base más fuerte que el ion cloro.

También existen fuerzas relativas de los ácidos en esta

reacción entre el HCl y el H_2O^+ . Se ve que el HCl es capaz de donar más fácilmente un protón que el H_2O^+ . La posición de equilibrio en una reacción ácido-base, proporciona información acerca de las fuerzas relativas de los ácidos y las bases involucradas. Existe una relación interdependiente entre las fuerzas de un par conjugado específico. En general, mientras más fuerte es el ácido, más débil será su base conjugada; mientras más fuerte sea la base, más débil será su ácido conjugado. En la escala de pH, se puede representar cada par ácido-base por el valor del pKa correspondiente. La tabla IV.3. muestra una lista de algunos pares ácido-base conjugados, en donde se aprecia la relación de interdependencia. Cualquier ácido puede reaccionar con cualquier base situada por debajo de él en la tabla IV.3.

Para la realización de esta tabla, se usa la misma base de referencia. Sin embargo, con esta base no es posible comparar la fuerza de todos los ácidos, aquellos que caen dentro de un mismo nivel, se tuvieron que diferenciar mediante otra base más débil que es el ácido acético. Como ejemplo tenemos al HCl, HNO_3 y HClO_4 ; los tres parece que ionizan al 100% en agua, sus diferencias se eliminan o nivelan y a este efecto se le llama Efecto Nivelador. Usando ácido acético como disolvente, se encuentra una gran diferencia entre los grados en que reaccionan y a este efecto se le llama Efecto Diferenciador. Para el ejemplo anterior, el agua actúa como efecto nivelador y el ácido acético como efecto diferenciador, entre todos los ácidos.

Tabla IV.3.- Sistema de Pares Acido-Base

Acido			Base	
nombre	formula	pKa	nombre	formula
ac. perclorico	HClO ₄	---	ión perclorato	ClO ₄ ⁻
ac. sulfurico	H ₂ SO ₄	---	ión sulfato ácido	HSO ₄ ⁻
ac. yodhidrico	HI	---	ión yoduro	I ⁻
ac. bromhidrico	HBr	---	ión bromuro	Br ⁻
ac. clorhidrico	HCl	---	ión cloruro	Cl ⁻
ac. nitrico	HNO ₃	---	ión nitrato	NO ₃ ⁻
ión hidronio	H ₃ O ⁺	0.0	agua	H ₂ O
ac. crómico	H ₂ CrO ₄	0.6	ión cromato ácido	HCrO ₄ ⁻
ac. hipofosforoso	H ₂ PO ₂	1.0	ión fosfito diácido	H ₂ PO ₂ ⁻
ac. pirofosforico	H ₂ P ₂ O ₇	1.0	ión pirofosfato triácido	H ₂ P ₂ O ₇ ⁻
ac. oxálico	H ₂ C ₂ O ₄	1.25	ión oxalato ácido	HC ₂ O ₄ ⁻
ac. dicloroacético	Cl ₂ CH ₂ CO ₂ H	1.3	ión dicloro acetato	Cl ₂ CH ₂ CO ₂ ⁻
ión sulfato Acido	HSO ₄ ⁻	1.9	ión sulfato	SO ₄ ⁻
ac. sulfuroso	H ₂ SO ₃	1.9	ión sulfito ácido	HSO ₃ ⁻
ac. fosfórico	H ₃ PO ₄	2.1	ión fosfato diácido	H ₂ PO ₄ ⁻
ac. arsénico	H ₂ AsO ₄	2.2	ión arsenato diác.	H ₂ AsO ₄ ⁻
ión pirofosfato triácido	H ₂ P ₂ O ₇ ⁻	2.5	ión pirofosfato diácido	H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻
ac. cloroacético	ClCH ₂ CO ₂ H	2.9	ión cloroacetato	ClCH ₂ CO ₂ ⁻
ac. tarárico	H ₂ A	3.0	ión tartarato ácido	HA ⁻
ac. fluorhidrico	HF	3.2	ión fluoruro	F ⁻
ac. nitroso	HNO ₂	3.3	ión nitrito	NO ₂ ⁻
ac. fórmico	HCO ₂ H	3.8	ión formato ácido	HCO ₂ ⁻
ac. benzoico	C ₆ H ₅ CO ₂ H	4.2	ión benzoato	C ₆ H ₅ CO ₂ ⁻
ión oxalato ácido	HC ₂ O ₄ ⁻	4.3	ión oxalato	C ₂ O ₄ ²⁻
ión tartarato ácido	HA	4.4	ión tartarato	A ²⁻
ión anilino	C ₆ H ₅ NH ₄ ⁺	4.6	anilina	C ₆ H ₅ NH ₂
ac. acético	CH ₃ CO ₂ H	4.75	ión acetato	CH ₃ CO ₂ ⁻
ión aluminio (dis)	Al ³⁺ · H ₂ O	5.0	alúmina	Al(OH) ₃
ión oxinio	H ₂ Ox	5.0	oxilinia	Ox ⁻

Continuación Tabla IV.3.- Sistema de Pares Acido-Base.

Acido			Base	
nombre	formula	pKa	nombre	formula
ión fenantrolinio	HA ⁺	5.0	fenantrolina	A
ión piridinio	HC ₅ H ₅ N ⁺	5.2	piridina	C ₅ H ₅ N
ión pirofosfato diácido	H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻	6.1	ión pirofosfato ácido	HP ₂ O ₇ ³⁻
ión hidroxilamonio	NH ₂ OH ⁺	6.1	hidroxilamida	NH ₂ OH
ac. carbónico	CO ₂ (aq)	6.4	ión carbonato ácido	HCO ₃ ²⁻
ión cromato ácido	HCrO ₄ ⁻	6.5	ión cromato	CrO ₄ ²⁻
ión arsenato diác.	H ₂ AsO ₄ ⁻	7.0	ión arsenato ácido	HAsO ₄ ⁻
ac. sulfhídrico	H ₂ S	7.0	ión hidrosulfuro	HS ⁻
ión sulfato ácido	HSO ₄ ⁻	7.2	ión sulfato	S ²⁻
ión fosfato diácido	H ₂ PO ₄ ⁻	7.2	ión fosfato ácido	HPO ₄ ²⁻
ac. hipocloroso	HClO	7.5	ión hipoclorito	ClO ⁻
ión pirofosfato ac.	HP ₂ O ₇ ³⁻	8.5	ión pirofosfato	P ₂ O ₇ ⁴⁻
ac. arsenioso	H ₃ AsO ₃	9.2	ión arsenito diác.	H ₂ AsO ₃ ⁻
ac. bórico	HBO ₂	9.2	ión borato	BO ₃
ión amonio	NH ₄ ⁺	9.25	amoníaco	NH ₃
ac. cianhídrico	HCN	9.3	ión cianuro	CN ⁻
fenol	C ₆ H ₅ OH	9.5	ión fenilo	C ₆ H ₅ O ⁻
oxina	HOx	9.9	ión oxina	Ox ⁻
ión carbonato ácido	HCO ₃ ⁻	10.3	ión carbonato	CO ₃ ²⁻
ión metilamonio	CH ₃ NH ₃ ⁺	10.5	metilamina	CH ₃ NH ₂
ión arsenato ácido	HAsO ₄ ⁻	11.5	ión arsenato	AsO ₄ ³⁻
ión fosfato ácido	HPO ₄ ²⁻	12.3	ión fosfato	PO ₄ ³⁻
ión hidrosulfuro	HS ⁻	12.9	ión sulfuro	S ²⁻
agua	H ₂ O	14.0	ión oxhidrilo	OH ⁻
amoníaco	NH ₃	---	amida	NH ₂
ión litio	Li ⁺ , H ₂ O	---	hidróxido de litio	LiOH
ión sodio	Na ⁺ , H ₂ O	---	hidróxido de sodio	NaOH

APLICACIONES DE LOS ÁCIDOS Y BASES BRONSTED-LOWRY

Si se conoce la posición de un par conjugado en la tabla IV.3, se puede tener una idea de la posición de equilibrio en una reacción ácido-base. De aquí se tienen varios puntos importantes:

- 1.- Reacción entre un ácido fuerte y una base fuerte, se lleva a cabo casi al 100%, están completamente ionizados en solución.

Ácido fuerte es aquel que no puede existir en solución acuosa y sus respectivos iones son neutros desde el punto de vista de la acidez (se encuentran por encima del ión hidronio en la tabla IV.3). Son poco capaces de captar protones y por tanto de reaccionar con los iones del agua. El ión hidronio es el ácido más fuerte que puede existir en solución acuosa.

Base fuerte es aquella que reacciona con el agua, separándose en sus respectivos iones. Los iones correspondientes a las bases fuertes (ácidos débiles), no tienen carácter ácido, no modifican el pH de la solución. Ejemplos: Na^+ , K^+ en soluciones acuosas muy concentradas. El ión OH^- es la base más fuerte que puede existir en solución acuosa.

Ejemplos.



2.- Reacción de un ácido débil con agua en pequeñas cantidades:



3.- Reacción entre un ácido débil y una base débil:



En este caso, ambos aniones reaccionan con agua formando:



se puede decir prácticamente que no reaccionan debido a que al reaccionar entre ellos forman los iones pero inmediatamente estos reaccionan con el agua, volviendo a formar los compuestos

originales. El grado de reacción depende de que tan débiles son como ácido y como base respectivamente.

4.- Reacción entre una base fuerte y agua, reaccionan casi en su totalidad.

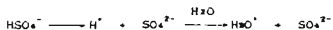
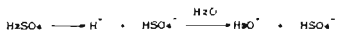


5.- Reacción entre un ácido débil con una base fuerte. Los ácidos están poco ionizados en solución.

6.- Reacción entre un ácido fuerte y una base débil.

En todos los ejemplos anteriores, se observa que los ácidos ceden y solo pueden ceder un protón por molécula, por lo que se les llama ácidos monoproticos y a aquellos que son capaces de donar más de un protón por molécula (H_2SO_4 , H_3PO_4 , etc.), se les llama ácidos poliproticos.

Los ácidos poliproticos se disocian en una serie de etapas y cada una de ellas suministra un protón. Por ejemplo, para el ácido sulfúrico, tenemos:



En la tabla V.1 se puede observar como se disocian una serie de ácidos polipróticos y algunas bases.

Un ácido es más fuerte cuanto más desplazado hacia la derecha esté el equilibrio, puesto que K_a será más grande o pK_a más pequeño y su base conjugada no es muy fuerte, cuanto más fuerte es el ácido más débil es la base. La fuerza de una base se refiere a su habilidad para aceptar un protón de un ácido.

La fuerza de un ácido puede ser medida mediante la fracción de moléculas ionizadas. Cuantitativamente, la fuerza del ácido puede ser expresada en términos del por ciento de ionización. Definiendo primero la fracción disociada o coeficiente de disociación de un ácido, tenemos:

$$\alpha = \frac{\text{num. de moléculas (o de iones) disociados}}{\text{num. total de moléculas (o de iones) de partida}}$$

definiendo el % de ionización en función de la fracción disociada:

Tabla V.1.- Disociación por etapas de ácidos y bases.

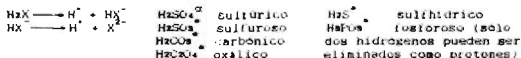
ACIDOS

Los que van seguidos por un asterisco son electrolitos débiles y primordialmente existen como moléculas no disociadas en soluciones acuosas.

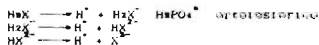
ACIDOS MONOPROTICOS



ACIDOS DIPROTICOS

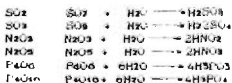


ACIDOS TRIPROTICOS



OXIDOS ACIDOS TÍPICOS

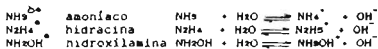
(OXIDOS NO METÁLICOS)



Continuación de la tabla V.1.- Disociación por etapas de ácidos y bases.

BASES

BASES MOLECULARES

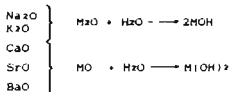


BASES IONICAS



OXIDOS BASICOS TÍPICOS

(OXIDOS METÁLICOS)



a La segunda disociación del H_2EO_4 es la de un ácido débil.

b A las soluciones acuosas del amoníaco algunas veces se les llama hidróxido de amonio.

$$\% \text{ ionización} = \alpha (100)$$

Para conocer la fuerza de los ácidos mediante esta propiedad, se tiene:

K_a/A	% ionización	
$\leq 10^{-4}$	1 %	} ácidos débiles
10^{-2}	10 %	
10^{-4}	27 %	
0.5	50 %	} ácidos de fuerza media
10	91.5 %	
10^{-8}	≥ 99.9 %	} ácidos fuertes

A = concentración total del ácido.

Otra forma de poder predecir la fuerza de un ácido, es mediante la electronegatividad. Si la diferencia de electronegatividades para el enlace H-X (donde X puede ser cualquier elemento) aumenta, el enlace H-X será más polar, así el compuesto tiene una gran tendencia a tornarse los iones H^+ y X^- .

Ejemplo.- El ácido acético en disolución 0.04 M está 2.1% ionizado. Calcular la constante de ionización. La fórmula del ácido acético es $H_3C_2O_2$, pero se acostumbra a escribir abreviadamente HAc.

El ácido acético se ioniza así.



De acuerdo con la ley de equilibrio químico, la constante de equilibrio de la reacción es:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAC}]}$$

Los corchetes indican concentraciones molares. Dicha constante para un electrolito débil se llama constante de ionización. En el problema como puede verse, no se indican los valores necesarios para la expresión de la constante, pero tenemos los datos precisos para su cálculo. La disolución contiene 0.04 moles gramo de ácido acético por litro, una parte del cual se halla en forma iónica. De acuerdo con la ecuación de la reacción, cada molécula de ácido acético se ioniza dando un protón y un ión acetato, luego $[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-]$ y ambas son iguales a la cantidad de HAC ionizado. Por consiguiente:

$$[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] = 2.1 \% \text{ de } 0.04 \text{ M} = \frac{2.1}{100} \times 0.04 \text{ M}$$

$$= 0.00084 \text{ M} = 8.4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

El resto del HAC se halla en forma molecular, luego

$$[\text{HAC}] = 0.04 - 0.00084 = 0.039 \text{ M} = 3.9 \times 10^{-2} \text{ M}$$

De esta manera tenemos las concentraciones que se necesitan para la resolución del problema:

$$\frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{(8.4 \times 10^{-4})(8.4 \times 10^{-4})}{3.9 \times 10^{-2}} = 1.81 \times 10^{-5}$$

Si se conoce la constante de ionización podemos calcular la concentración de cualquiera de los iones de la disolución, el grado o el tanto por ciento de ionización.

Ejemplo.- Calcular $[H^+]$, $[Ac^-]$ y el tanto por ciento de ionización del ácido acético en solución 0.02 M.

Podríamos buscar el valor de la constante de ionización del ácido acético en libros, pero se utilizara la hallada en el problema anterior.

En el ejemplo anterior hemos demostrado que $[H^+] = [Ac^-]$. Como la cantidad de ácido acético ionizado es muy pequeña, $[HAc]$ será tan solo ligeramente menor que la concentración de la disolución. Si hacemos $[HAc] = 0.2$ M introducimos un pequeño error pero con ello simplificaremos grandemente el problema.

$$\frac{[H^+][H^+]}{[HAc]} = 1.81 \times 10^{-5}$$

Substituyendo la $[H^+]$ por $[Ac^-]$, ya que son iguales

$$\frac{[H^+][H^+]}{[HAc]} = \frac{[H^+]^2}{[HAc]} = \frac{[H^+]}{0.2} = 1.81 \times 10^{-5} \quad (1)$$

$$[H^+]^2 = 3.62 \times 10^{-6}$$

$$[H^+] = (3.62 \times 10^{-6})^{1/2} = 1.9 \times 10^{-3} \text{ M}$$

pero $[H^+] = [Ac^-]$, entonces $[Ac^-] = 1.9 \times 10^{-3} \text{ M}$.

La fracción ionizada es igual a la concentración de cada ion dividida por la concentración de la disolución, en este caso

$$\frac{[H^+]}{[HAc]} = \frac{1.9 \times 10^{-3}}{2 \times 10^{-4}} = 9.5 \times 10^{-3}$$

El tanto por ciento de Acido acético ionizado es igual a 100 veces la fracción ionizada, o sea 0.95 %.

Si tenemos en cuenta que la concentración de HAc es menor que la concentración de la disolución, esto es, que $[HAc] = c - [H^+]$,

podemos elegir dos métodos:

a) La ecuación (1) queda de la forma

$$\frac{[H^+]}{0.2 - [H^+]} = 1.81 \times 10^{-5}$$

que es una expresión de segundo grado con respecto a $[H^+]$.

b) Se pueden utilizar aproximaciones sucesivas, es decir, hallar el valor de $[H^+] = 1.9 \times 10^{-3}$ como se ha hecho anteriormente, calcular $[HAc] = 0.2 - 0.0019$, o sea, 0.198 (precisión suficiente) y con este dato volver a determinar el valor de $[H^+]$:

$$\frac{[H^+]^2}{0.198} = 1.81 \times 10^{-5} \quad [H^+]^2 = 3.58 \times 10^{-6}$$

$$[H^+] = 1.89 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Este proceso se va repitiendo hasta que el resultado hallado para $[H^+]$ no sufre modificación. En este caso, una segunda aproximación, nos da $1.89 \times 10^{-3} \text{ M}$, que es el mismo hallado anteriormente, por lo que ese es el valor correcto para $[H^+]$.

En este caso el tanto por ciento de ácido acético ionizado es igual a 0.945 %.

A veces, queremos preparar una disolución con una concentración determinada de H^+ , por dilución de una disolución de un ácido. Si empleamos un ácido fuerte diluimos sencillamente a la concentración deseada. Ahora bien, como la disolución a pequeñas concentraciones presupone la medición de volúmenes iniciales muy pequeños, o varias diluciones consecutivas, por regla general, es más satisfactorio emplear disoluciones de ácidos débiles.

Cuando se tienen ácidos caracterizados por la presencia de uno o más enlaces O-H, la fuerza de estos depende de la tendencia a ionizar el enlace O-H:

- 1) Cuando tienen diferente átomo central, pero están ubicados en el mismo grupo de la tabla periódica, la fuerza de los ácidos aumenta si se incrementa la electronegatividad del átomo central. por ejemplo.



el Cl es más electronegativo que el Br, por lo que el enlace

C-O (del grupo C-O-H) es mas fuerte que el mismo enlace para el Br, entonces el enlace O-H del HClO_4 es el mas debil, por lo que su fuerza ácida es mayor.

2) La fuerza ácida en un enlace aumenta al ir de izquierda a derecha en un periodo en la tabla periódica

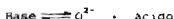
3) Cuando tienen el mismo átomo central, pero diferente número de grupos enlazados, por ejemplo: HClO_4 , HClO_3 , HClO_2 y HClO . Aquí, se incrementa la fuerza del ácido cuando se incrementa el número de oxidación del átomo central.

246462

V I

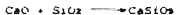
LOS ACIDOS Y LAS BASES SEGUN LUX-FLOOD

Este concepto ácido-base se desarrolló con el objeto de abarcar los sistemas no protónicos, los cuales no se contemplan en la definición de Brönsted-Lowry. La definición de Lux-Flood (12) toma en cuenta las reacciones que se llevan a cabo a altas temperaturas usando óxidos como disolventes, proponiendo lo siguiente:



donde la base es un ion óxido donante y un ácido es un ion óxido aceptor.

Ejemplos.

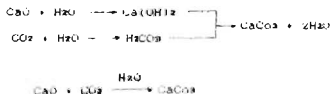


incluyen óxidos básicos (CaO, PbO) y óxidos ácidos (SO₃, SiO₂) que

reaccionan para formar sales

Esta teoría no es como las anteriores, que la última engloba a la primera, sino que parte de la ecuación de Arrhenius para este tipo de disolventes (óxido líquido). Puesto que las bases son óxidos que al combinarse con agua producen bases tipo Arrhenius, y los ácidos son los anhídros de los ácidos en solución acuosa.

Ejemplo:



Primeramente los óxidos reaccionan con agua, reconociendo fácilmente cual actúa como base y cual como ácido, reaccionando para formar una sal y el disolvente, resultando una reacción de neutralización muy convencional. Sin embargo a alta temperatura esta reacción se lleva a cabo sin la intervención del disolvente (agua).

Este tipo de reacción es importante en procesos metalúrgicos y en la industria de la cerámica.

Se pueden considerar:

Óxidos ácidos: SiO_2 , P_2O_5 , P_2O_3 , Sb_2O_3 y TeO_2 .

Óxidos básicos: óxido de magnesio y los óxidos de los metales alcalinotérreos y alcalinos.

También existen óxidos anfóteros, o sea que actúan como ácidos frente a un óxido básico y como base frente a un óxido ácido.

Según lo visto anteriormente un ácido Lux-Flood es un aceptor de iones O^{2-} ; sin embargo puede aplicarse no sólo a óxidos ácidos sencillos, sino también a aniones oxiacidos como por ejemplo:

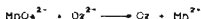


donde TlO_2 es la base y el radical S_2O_7^- es el ácido.

Esto es aplicable a óxidos tanto de titanio, como de niobio y tantalio a 1100°K . Obsérvese que se forma la sal correspondiente a la base (TlO_2) y una sal sencilla del catión alcalino (Na^+).

Este modelo ácido-base también puede ser empleado para

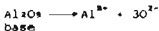
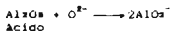
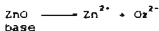
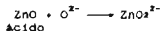
reacciones de oxidación-reducción donde el oxígeno se encuentra como peróxido O_2^{2-} , por ejemplo, las reacciones en medio ácido de:



es decir:



También en óxidos anfóteros se puede aplicar el modelo. Se puede definir óxido anfótero al que gana o pierde un ión óxido, como en los siguientes ejemplos:



Por último la definición Ácido-base de Lux y Flood puede también aplicarse a la transferencia de cualquier anión, por ejemplo halogenuros, sulfuros, etc.



V I I

ACIDOS Y BASES DE LEWIS

Hemos visto que Brønsted-Lowry y Lux-Flood presentan una ampliación considerable del concepto de Arrhenius sobre los ácidos y las bases. Sin embargo, estas teorías están todavía restringidas. Si tomamos en cuenta solo la teoría de Brønsted-Lowry, está restringida en un aspecto importante: puede aplicarse solo a las reacciones que involucran transferencia de un protón. En particular para que una especie actúe como ácido Brønsted-Lowry, debe contener un átomo de hidrógeno ionizable.

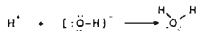
G. N. Lewis en 1923 (17) enunció una definición de reacción ácido-base en términos de un par de electrones compartidos. La teoría de Lewis enfoca la atención sobre el par de electrones en vez de hacerlo sobre el protón y así amplía el concepto de acidez. En los ácidos de Brønsted, el protón transferido constituye un caso especial de ácido de Lewis.

Lewis da un concepto todavía más amplio de lo que es un ácido y una base, incluyendo así reacciones de transferencia de protones:

Base: Sustancia que puede ceder un par de electrones para la formación de un enlace covalente.

Ácido: Sustancia capaz de aceptar un par de electrones para formar el enlace.

Ejemplo.-



Aquí el ión oxhidrilo es la base, debido a que suministra el par de electrones que se comparte con el hidrógeno. Y el hidrógeno es el ácido debido a que acepta el par de electrones provenientes del oxígeno, formando así el enlace covalente coordinado, y el compuesto formado puede ionizarse a continuación.

Aunque los ácidos de Lewis aceptan pares de electrones, no son necesariamente agentes oxidantes (aquellos que se reducen por la aceptación de cualquier número de electrones) ya que los pares de electrones no son normalmente transferidos completamente al ácido pero son usados en la formación de los enlaces covalentes.

A la base también se le llama nucleófilo -debido a que es una sustancia que busca en sus reacciones un núcleo con el cual pueda compartir un par de electrones- y al ácido se le llama electrófilo

Se puede distinguir un proceso nucleofílico debido a que el compuesto original es neutro, después del desplazamiento -pierde uno o más átomos- adquiere carga negativa. Mientras que en un proceso electrofílico a partir de un compuesto neutro se obtiene un producto con carga positiva, por la ganancia de uno o más átomos en el compuesto original.

VIII

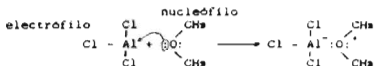
DIFERENTES ACIDOS-BASES LEWIS

Las Bases de Lewis son necesariamente sustancias con pares de electrones libres:

- 1) Los iones negativos. Ejemplos OH^- , F^- , CN^- .
- 2) Las moléculas que tienen uno o dos pares electrónicos no compartidos. Ejemplos NH_3 , $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, H_2O , Me_2S .
- 3) Los alquenos y alquinos que pueden formar iones coordinados con iones metálicos. Ejemplos: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{HC}\equiv\text{CH}$, C_6H_6 .

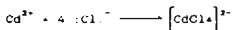
Los ácidos de Lewis se presentan en muchas formas diferentes, así tenemos (9):

- a) Moléculas que poseen un átomo deficiente en electrones (no completan el octeto) como: BF_3 , AlCl_3 , etc.

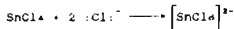
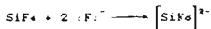


b) Cationes. Mientras más pequeño es el catión mayor es la tendencia ácida, así entre los cationes de los grupos IA y IIA, el Li^+ , Be^{2+} y Mg^{2+} muestran una tendencia apreciable a comportarse como ácidos de Lewis. Los iones M^{3+} son muy buenos ácidos de Lewis, como el Al^{3+} , B^{3+} .

La mayoría de los cationes, independiente de su tamaño, que no tengan configuración de gas noble, son buenos ácidos que reaccionan con las bases de Lewis, ejemplos:



c) Moléculas en las cuales el átomo central tiene orbitales d disponibles y puede adquirir más de una octava de electrones. Ejemplos:

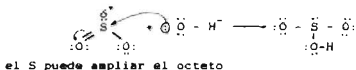
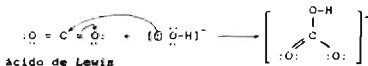


d) Moléculas con enlaces múltiples entre átomos de electronegatividad diferente. Ejemplos: SiCl_4 , TiCl_4 , VCl_4 , TaCl_5 .

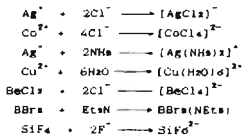
Ejemplificando el desarrollo para CO₂ y SO₂:



El Carbono es de electronegatividad diferente que el Oxígeno. (Para C es 2.5 y para O es 3.5)

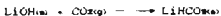
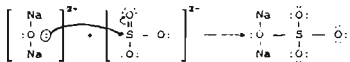


Algunos otros ejemplos son:



No cambia significativamente el número de las especies que pueden considerarse como bases de Bronsted-Lowry, pero si aumenta considerablemente el número de los que se pueden considerar ácidos ya que puede ser un protón, un catión o moléculas que no completan el octeto mediante enlaces covalentes.

Entonces de lo anterior, las reacciones entre óxidos metálicos y óxidos no metálicos - Teoría de Lux-Flood- también se comportan como reacciones de ácido-base de Lewis



También, hace distinción en los ácidos, como primarios y secundarios:

Ácido primario.- Es aquel cuya estructura electrónica indica su naturaleza como ácido (incisos a y b de la clasificación anterior).

Ácido secundario.- Es aquel cuya naturaleza electrónica no se indica inmediatamente (incisos c y d de la clasificación anterior).

PROPIEDADES ESTRUCTURALES QUE AFECTAN LA
FUERZA ÁCIDO-BASE DE LEWIS

Esta teoría tiene varias desventajas, la primera es el tratamiento indirecto que sigue para definir las propiedades ácidas y básicas de los ácidos y bases convencionales, sugiriendo la aparición de un producto intermedio. También se debe tomar en cuenta que para ser considerada reacción ácido-base de Lewis, esta debe ser rápida.

Su mayor desventaja es que al tratar de determinar cuantitativamente el orden de la fuerza ácida o básica de un elemento, hay que considerar el medio particular de trabajo, debido a que cambia la fuerza conforme cambia el medio. Este medio se refiere a enlaces por retrodonación π ,⁴ el tipo de complejos que

⁴En compuestos por coordinación ligandos (bases de Lewis) como CO o PR_3 , el átomo donador (C en CO y P en PR_3) presentan electronegatividad baja; estos ligandos pobres pueden aumentar su fuerza básica con metales en estado de oxidación bajo, debido a que la densidad electrónica del metal se reduce por la retrodonación o la resonancia que involucra la donación de electrones de orbitales d del ión metálico al ligando; en el complejo $NiCO$ donde el Ni presenta estado de oxidación cero, se tiene para uno de los enlaces Ni-CO:

$Ni \overset{\delta-}{\text{C}} \overset{\delta+}{\text{O}} \longleftrightarrow Ni^{\delta-} = C = O^{\delta-}$ En consecuencia, el orden de enlace C-O disminuye, mientras el enlace Ni-C aumenta.

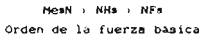
Según la teoría de la Unión de las Valencias (UV):

orbital d entre ejes  $C = O$

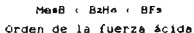
forma, efectos de los sustituyentes, efectos inductivos, resonancia y a los efectos estéricos.

Si estudiamos el tipo de complejo que originan, tomando por ejemplo el $(\text{CuF}_4)^{2-}$ y el $(\text{BeF}_4)^{2-}$ no tienen la misma estabilidad, el primero es menos estable por lo que se deduce que el Cu^{2+} es menos ácido que el Be^{2+} . Pero tenemos los complejos $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ y $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, en los que se obtiene lo contrario: el Cu^{2+} es MAS ácido que el Be^{2+} . El efecto de los sustituyentes influye cuando un grupo electroatrayente -ácido de Lewis- aumenta la fuerza ácida y disminuye la fuerza básica. Un grupo electrodonante -base de Lewis- hace lo contrario. Así para la serie Me_nX , XH_n , XF_3 , etc.:

X es un grupo electrodonante como el N tenemos:



y si se sustituye por un electroatrayente como el B:



Los efectos de resonancia son importantes, debido a que

estabilizan a una molécula, pero hace variar el orden de la fuerza Ácida y básica. Para la serie $(CH_3)_3N < (CH_3)_3P < (CH_3)_3As$ -donde varia el grado de acidez-, el efecto estérico no influye, ya que aunque el antimonio es más grande, la densidad electrónica de su par solitario es mucho más difusa. En cambio en $BF_3 < BCl_3 < BBr_3$, los efectos estéricos sí son importantes en estas moléculas debido a los enlaces por retrodonación π . El enlace por retrodonación π depende del tamaño de los orbitales comprometidos los cuales son mayores en el caso del flúor, debido a que tiene los pares de electrones más compactos. El flúor con la más compacta densidad electrónica y corta longitud de enlace B-F puede ofrecer mayor repulsión a la base que llega y por ello convertir el BF_3 en el ácido más débil.

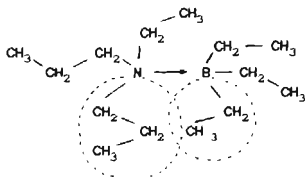
Los efectos estéricos no son importantes en las reacciones de transferencia con un ion pequeño, pero se van haciendo más importantes conforme crece el tamaño de la molécula, sobre todo cuando intervienen en compuestos orgánicos.

Existen tres impedimentos en este tipo de efectos (17):

- 1) Impedimento π : donde la reacción no se puede llevar a cabo, debido a que los grupos que rodean al átomo central -donador de electrones-, no permiten la "unión" con el otro grupo -ácido de Lewis-. Por ejemplo: los grupos encerrados en un círculo debido



a que son muy voluminosos, se repelen entre sí, forzando los ángulos entre los otros grupos, pero por la misma repulsión entre ellos, no lo logran, entonces lo único que queda es rechazar a la molécula del boro.



- 2) Impedimento P: se requiere por parte del átomo donador una estructura lo más simétrica posible y esa es la del tetraedro -hibridación sp^3 - para que el par libre pueda enlazarse eficazmente.
- 3) Impedimento I: este impedimento está relacionado con el anterior, se da en compuestos que forman anillo ya que dependiendo del tamaño del anillo, varía la basicidad, debido a que varía la hibridación de los elementos que lo conforman.

Si los grupos unidos al átomo central son voluminosos, pueden forzar a que se abran los ángulos de enlace lo que ocasionaría

gran inestabilidad. También influye la hibridación del átomo central, de la molécula receptiva, en los factores estéricos.

Entonces, se tiene que la fuerza de los ácidos de Lewis está determinada por el poder de atracción de electrones del ácido. En general, los átomos pequeños atraen mejor a los electrones que los átomos grandes. El nivel de valencia de un átomo pequeño está más cerca del núcleo y los otros electrones que se aproximan a este nivel de valencia son atraídos con fuerza. Así mismo, los iones de cargas positivas altas son mejores ácidos de Lewis que los iones de baja carga positiva.

Cuando se forma el enlace, la densidad de electrones de la base se desplaza hacia el átomo del ácido más pobre en electrones. Entonces, una base fuerte contiene un átomo cuya nube electrónica se deforma fácilmente. Los átomos grandes se polarizan con mayor facilidad que los pequeños.

Como se ha visto, la mayor desventaja de la teoría de Lewis es que es mucho más difícil tener una determinación cuantitativa del orden relativo de fuerza ácida o básica. La fuerza de un ácido depende de su medio particular y cambia a medida que el medio cambia. Tenemos a continuación dos ejemplos para aclarar este punto:

1.- Los efectos estéricos pueden afectar la fuerza de un ácido o de una base, así tenemos los ácidos $B(CH_3)_3$ y $(t-C_4H_9)_3B$ frente a una misma base $(CH_3)_3As$, aparentemente el $B(CH_3)_3$ es el ácido más fuerte que el $(t-C_4H_9)_3B$ por el impedimento estérico al boro por el grupo t-butilo, pero frente a la base $N(CH_3)_3$ que es más pequeña que $As(CH_3)_3$ ambos ácidos parecen ser fuertes ante la base.

2.- El tipo de ligando hacia un catión ácido es importante como en los siguientes casos:

BeF_4^{2-} es mucho más estable que el CuF_4^{2-}

Be^{2+} > Cu^{2+} (más ácido) frente al $:F^-$

pero en el caso:

$Be(NH_3)_4^{2+}$ es menos estable que $Cu(NH_3)_4^{2+}$

Be^{2+} < Cu^{2+}

Hay que ser muy cuidadosos al hacer comparaciones de fuerza ácida o básica en términos de la teoría de Lewis.

ACIDOS Y BASES DE USANOVICH

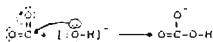
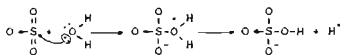
Esta definición no es muy empleada, debido a la inaccesibilidad de la literatura original, por el idioma (Ruso) y porque la forma en que la presentan es un tanto compleja.

Usanovich engloba a todas las teorías anteriores -ampliando el concepto de Lewis, eliminando la restricción de que la donación o recepción de electrones ocurre en forma de pares compartidos-. En esta teoría, se define a los ácidos y las bases como sigue (17):

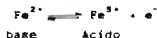
Acido: cualquier especie química que reacciona con una base, libera cationes o acepta aniones o electrones.

Base: especie que reacciona con ácidos, libera aniones o electrones o se combina con cationes.

Ejemplos:



Esta definición incluye a los agentes oxidantes como ácidos y los agentes reductores como bases o sea las reacciones redox que comprenden transferencia completa de uno o más electrones:

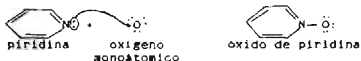


Esta teoría no es muy utilizada, debido a que consideran los investigadores que todas las reacciones caen dentro de esta definición. Desafortunadamente los químicos muestran capricho cuando surge un nuevo concepto y no lo aceptan fácilmente.

Cuando la definición de Usanovich se hizo popular, hubo una serie de controversias, debido a que algunos químicos se rehusaron

a nombrar a las especies comprendidas ácidos y bases -como pasó con todas las definiciones anteriores-, sobre todo debido a que en esta definición se incluye a las reacciones redox, la crítica de que incluye demasiados factores fue bastante fuerte.

La teoría de Lewis estaba basada en una donación-recepción de un par electrónico, mientras Usanovich se basó en una oxidación-reducción y como se verá, no existe una diferencia notoria entre una y otra definición:



El óxido de piridina, se forma por la oxidación de la piridina (definición de Usanovich), o sea se lleva a cabo mediante una reacción redox -óxido-reducción-, aunque no haya habido una transferencia electrónica entre especies iónicas; pero por haber una transferencia de electrones del nitrógeno al oxígeno, también se dice que cumple con la definición de Lewis, por lo que si son un ácido (oxígeno) y una base (piridina).

X I

LOS ÁCIDOS Y LAS BASES DURAS Y SUAVES DE PEARSON

El concepto de ácidos y bases duros y suaves puede ser empleado para explicar y predecir reacciones químicas, así como las estabildades de compuestos y iones complejos. El "Principio" de Pearson es poco conocido, ya que fué dado a conocer por el Dr. Ralph G. Pearson en 1963 (29).

Este modelo se puede aplicar al campo de la Química tanto Inorgánica y Orgánica como en la Bioquímica (30).

Pearson ha propuesto una clasificación algo diferente de los ácidos y de las bases. La clasificación es cualitativa, pero es útil porque correlaciona y explica muchas observaciones (31). En la ecuación:



(A :) es un reactivo nucleofílico y (S - B) es un complejo que contiene un grupo reemplazable B (base Lewis) y un átomo electrofílico S (ácido de Lewis). Si se trata (S - B) con una serie de bases, las fuerzas relativas de éstas pueden ser comparadas. En la reacción anterior (A :) es un donante y S es el aceptor, resultando un enlace covalente coordinado. Si tomamos a H⁺ y al CH₃Hg⁺ (ion metil mercurio) como ácidos (S) de referencia, el equilibrio semejante a la reacción de arriba depende de:

- A) Del carácter básico de B hacia H⁺
- B) De la polaridad de B
- C) Del carácter básico de B hacia CH₃Hg⁺

En función de lo anterior podemos dividir los ácidos y las bases en:

Ácido Duro.- Es aquel que se une a bases que se enlazan fuertemente al H⁺, por tanto, el ácido duro será:
"De tamaño pequeño, de carga positiva alta y sus electrones de valencia serán difíciles de distorsionar o separar".

Ejemplos: H⁺, Li⁺, Al³⁺, AlCl₃.

Base Dura. - Es aquel que se une fácilmente al H^+ . "El átomo donante es difícil de polarizar y de alta electronegatividad, es difícil de oxidar y está asociada con orbitales completos, de baja energía.

Ejemplos: NH_3 , F^- , CO_3^{2-} .

Acido Suave. - Es aquel que se une fuertemente a bases altamente polarizables. El ácido suave tendrá: un átomo aceptor de gran tamaño, con carga positiva o cero, varios electrones de valencia fácilmente arrancables.

Ejemplos: Pt^{4+} , Br , $GaCl_3$, Ag^+ .

Base Suave. - Es aquella que se une fuertemente al CH_3Hg^+ y tiene: un átomo donante, fácilmente polarizable de baja electronegatividad, fácilmente oxidable y asociado a orbitales vacíos de baja energía.

Ejemplos: H^- , I^- , RSH .

Así los iones de metal que son ácidos duros como Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} se encontrarán en la naturaleza con bases duras como óxidos y carbonatos. Los ácidos suaves Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ag^{2+} se encuentran en

forma de sulfuros (S^{2-} es base suave).

Qué especies son duras y cuáles son suaves?

En general para las bases en las que el átomo donante es del grupo VA, VIA o VIIA de la tabla periódica, los átomos N, O y F son los más duros en cada grupo y son los más básicos hacia el protón.

Los átomos se hacen progresivamente más suaves a medida que el peso atómico aumenta y unen protones (H^+) menos efectivamente pero aumenta su capacidad para coordinar con otros ácidos Lewis.

Iones de metales ácido duro coordinará más fuertemente con NH_3 , OH^- , F^- .

S. Ahland, J. Chatt y N. R. Davis formularon la regla que dice que (26):

Los ácidos duros se coordinan mejor con el átomo más ligero de una familia de elementos de la tabla periódica.

Los ácidos suaves se coordinan mejor con átomos más pesados.

Así, los átomos duros se enlazan mejor con los átomos menos polarizables de una familia, en tanto que los suaves lo hacen mejor con los átomos más altamente polarizables en una familia (31).

Los ácidos se clasifican en (a) y (b) según sean suaves o duros (27) (28).

Los iones metálicos del tipo (a) incluyen a los iones de los metales alcalinos, alcalinotérreos y a los metales de transición más ligeros en estados de oxidación más altos, tales como Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} y el ion H^+ .

Los iones metálicos del tipo (b) incluyen a los metales de transición más pesados y a los que se encuentran en bajos estados de oxidación, como Cu^+ , Ag^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} .

Según sus tendencias hacia los iones metálicos del tipo (a) o (b), los ligantes o bases se pueden clasificar también como del tipo (a) o (b).

En la tabla XI.1. se presentan las secuencias de estabildades de las bases con los iones metálicos (a) y (b).

Tabla XI.1.- Tendencia de acomplejamiento.

Con iones metálicos del tipo:

(a)					(b)												
N	>>	P	>	As	>	Sb	>	Bi	N	<<	P	<	As	<	Sb	<	Bi
O	>>	S	>	Se	>	Te			O	<<	S	<	Se	<	Te		
F	>>	Cl	>	Br	>	I			F	<<	Cl	<	Br	<	I		

Así, por ejemplo, las fosfinas (R_3P) y los tioésteres (R_2S) presentan mayor tendencia a coordinarse con Hg^{2+} , Pd^{2+} y Pt^{2+} pero el NH_3 , las aminas (R_3N), el H_2O y el F^- prefieren unirse al Be^{2+} , Ti^{4+} y Co^{3+} . Esta clasificación ha demostrado ser muy útil para explicar y predecir la estabilidad de los compuestos de coordinación.

De aquí se puede obtener una tabla para la clasificación de los ácidos y las bases en suaves, duros y una tercera clasificación: intermedia, ya que los términos duro y suave son relativos (tablas XI.2 y XI.3).

Pearson a propuesto una regla sencilla (Principio de Pearson)

Tabla XI.1.- Clasificación de los ácidos en duros y suaves.

Ácidos duros

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^{+2} , UO_2^{+2} , Pu^{+4}
 Th^{+4} , Zr^{+4} , Hf^{+4} , VO^{+2} , Cr^{+3} , Cr^{+6} , MoO^{+6} , WO^{+4} , 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_3Sn^{+5} , $(CH_3)_2Sn^{+2}$
 N^{+5} , RPO_2^+ , $ROPO_2^+$, As^{+5} , SO_3 , RSO_2^+ , $ROSO_2^+$
 Cl^{+3} , Cl^{+7} , I^{+5} , I^{+7} , Moléculas con enlaces de hidrógeno

Ácidos intermedios

Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2}
 Rh^{+3} , Ir^{+3} , Ru^{+2} , Os^{+2} , $B(CH_3)_3$, GaH_3
 R_3C^+ , $C_6H_5^+$, Sn^{+2} , Pb^{+2}
 NO^+ , Sb^{+3} , Bi^{+3} , SO_2

Ácidos suaves

$Co(CN)_5^{-3}$, Pd^{+2} , Pt^{+2} , Pt^{+4} , Ni^0 , Fe^0
 Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{+2} , Hg^+ , Hg^{+2} , CH_3Hg^+
 BH_3 , $Ga(CH_3)_3$, $GaCl_3$, $GaBr_3$, GaI_3 , Tl^+ , $Tl(CH_3)_3$, CH_2 , carbonos
 aceptores π : trinitrobenzeno, cloroanil, quinonas, etc.
 HO^+ , RO^+ , RS^+ , RSe^+ , Te^{+4} , RTe^+ , Br_2 , Br^+ , I_2 , I^+ , ICN , etc.
 O , Cl , Br , I , N , RO , HO_2 , H^0 (metales atómicos), metales pesados.

Tabla XI.2.- Clasificación de las bases en duras y suaves.

Bases duras:

NH_3 , RNH_2 , N_2H_4
 H_2O , OH^- , O^{2-} , ROH , RO^- , R_2O
 CH_3COO^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^-
 F^- (Cl^-)

Bases Intermedias

CaH_2NH_2 , CaHN , Ns^- , N_2 , HCO_3^-
 NO_2^- , SO_3^{2-}
 Br^-

Bases suaves

H^-
 R^- , CaH_2 , CaH_2 , CN^- , RNC , Cu
 SCN^- , RaP , $(\text{RO})_2\text{P}$, Ra_2S , S^{2-}
 R_2S , RSH , RS^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
 I^-

para predecir la estabilidad de los complejos que se forman entre los ácidos y las bases:

Los ácidos duros prefieren unirse a las bases duras,
en tanto que los ácidos suaves a las bases
suaves.

X I I

CLASIFICACION DE LOS ACIDOS Y LAS BASES EN SUAVES Y DURAS.

Es posible clasificar cualquier ácido o base como duro o suave mediante su tendencia hacia un reactivo duro o suave. Por ejemplo una base B se puede clasificar dura o suave según el comportamiento del equilibrio (como el que se vio al principio):



Si $BH^+ + CH_3Hg^+$ no reacciona es que B es una base dura, pero si se desplaza hacia la derecha entonces es suave.

Los términos duro y blando son relativos y no existe una clara línea divisoria entre ellos. Esto se ilustra parcialmente mediante una tercera categoría "intermedia" en ácidos y bases.

Pero aún dentro de un grupo de entidades duras o blandas, no todas tendrán una dureza o blandura equivalente.

En una reacción química, una base suave "más fuerte", puede desplazar a una base "más débil". En las tablas XI.2 y XI.3 se da una clasificación, como ya se había dicho de dureza y suavidad. En la tabla XII.1, se toman algunas especies de cada grupo y se acomodan por mayor o menor dureza dentro de este grupo.

Tabla XII.1 Comportamiento de la dureza en los diferentes grupos ácidos y básicos.



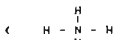
A pesar de que todos los iones de los metales alcalinos son duros, el ión Cesio que es el más voluminoso y polarizable será más blando que el ión Litio.

En forma similar, aunque el nitrógeno, debido a su pequeño tamaño es duro, la presencia de sustituyentes polarizables puede alterar su comportamiento. Así la piridina es más blanda que el amoníaco, el ReN es más duro que el NH_3 .

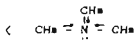
casi suave



duro



más duro



Ver las tablas XI.2 y XI.3.

Para predecir el carácter duro o suave se pueden dar las siguientes reglas:

1. Para aceptores de configuración electrónica idéntica, un aumento en la carga significa fortalecer las propiedades suaves, debido a la capacidad de polarizar al ligando, si el descenso que acompaña la polarización del aceptor no es muy grande. El número de electrones d en el metal es importante

para juzgar si es duro o suave. Así tenemos que en la serie de Irving-Williams (tabla XII.2), el incremento de suavidad depende del tamaño del radio.

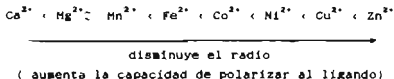


Tabla XII.2.- Serie de Irving-Williams, relacionada a la dureza-suavidad de ácidos de Pearson.

Como entonces, pueden lograrse estas condiciones?. Una respuesta razonable puede ser dada en términos del lenguaje de Pearson: Z y X deben ser base y A y B ácidos. Además, tenemos el principio de que los ácidos duros actúan más fuertemente sobre las bases más duras y los ácidos más suaves interactúan mejor con las bases suaves. Estos dos principios pueden ser establecidos como reglas relativas a las sustituciones nucleofílicas catalizadas. Las reglas se pueden observar en la tabla XII.3.

Así, si el patrón de reactivos en la ecuación general se ajusta a los patrones R₁ o R₂, las cuatro condiciones para la catálisis serán cumplidas.

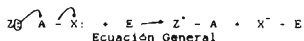
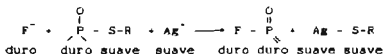


Tabla XII.3.- Reglas relativas a las sustituciones nucleofílicas catalizadas.

	Z:	A	X:	E
R ₁	base dura	ácido duro	base suave	ácido suave
R ₂	base suave	ácido suave	base dura	ácido duro

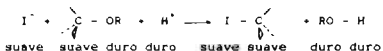
Un buen ejemplo de la operatividad de la primera regla es la reacción en solución entre los iones F⁻ y Ag⁺ con un catalizador fosfortiolato, mostrada en el siguiente esquema:



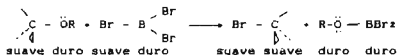
Si en este ejemplo, la base suave -SR se cambia por la base dura -OR (violando la regla no. 1) las reacciones ocurren muy lentamente. Probablemente la fosforilación oxidativa pueda ser representada como ejemplo de aplicación de R₂.

Un buen ejemplo de aplicación de la regla No. 2 es la reacción

clásica de Zeisel de ruptura de enlace éter, mostrada:



Otro ejemplo es el BBr₃, en donde el bromo incipiente suave es unido a un boro ácido duro en una reacción que es también lenta a temperatura baja, según el esquema:



La reacción protón-catalítica de ión yoduro con H₂O₂ presenta otro ejemplo de aplicación de Rx.



El reconocimiento de estas reglas nos permitirá diseñar en el futuro, sistemas reaccionantes cooperativos, prácticos y útiles. Tales sistemas podrían conducir a nuevos productos, particularmente en el campo inorgánico donde se han encontrado las mayores diferencias de carácter ácido-base suave y duro.

2. Los grupos que transfieren carga al átomo central aumentarán el carácter suave de ese átomo, ya que una transferencia de carga de ese tipo es equivalente a una reducción en el estado de valencia. Así, mientras más polarizable es el donante, más pronunciado es el carácter suave del aceptor (Simbiosis).

H^- es una base suave pues es muy polarizable y transferirá más fácilmente carga negativa.

Así el BH_3CO existe y el BF_3CO no.

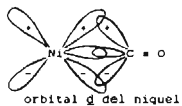
CO es una base suave y el H^- también.

Los hidruros H^- hacen del boro un ácido suave, por lo tanto se estabiliza con la base suave CO .

En cambio el F^- es una base dura y endurece al boro, así el BF_3 es un ácido duro que no se estabiliza con el CO .

3. Un ligando (base) suave combina alta polarización, con orbitales σ vacíos en la capa más externa. Mientras más disponibles sean estos orbitales σ , más suave es el ligando. Así en el $Ni(CO)_4$ los orbitales σ pueden ser del ligando (base) o del ácido (metal).

La coordinación de ligandos muy suaves con un aceptor suave, puede convertirlo en un aceptor duro en relación con otro ligando, dado que no le quedan electrones σ para coordinar con otros ligandos suaves.



4. El disolvente puede tener un gran efecto sobre las propiedades duras y suaves. Solutos duros tenderán a disolverse en disolventes duros y viceversa. Así el agua es un disolvente duro, pero los disolventes que no contienen hidrógeno ácido para formación de enlace de hidrógeno son generalmente suaves.

X I I I

TEORIAS PARA EXPLICAR LA PREFERENCIA DE LOS ACIDOS Duros POR LAS BASES DURAS Y DE LOS ACIDOS SUAVES POR LAS BASES SUAVES.

1.- Teoria del Enlace Ionico y del enlace Covalente.

Establece que los compuestos donde se encuentran presentes tanto un ácido o una base duros existe un predominio de carácter iónico en el enlace, por lo contrario si un ácido y una base suaves, son los que están presentes, entonces es el enlace covalente el predominante.

Se puede considerar que:

- (1) La carga positiva alta y el pequeño tamaño de los iones duros (alta capacidad polarizante), favorece el enlace iónico.
- (2) Las bases de alta carga negativa y pequeño tamaño de los

iones duros, favorece el enlace iónico.

- (3) Las bases de alta carga negativa y pequeño tamaño deben ser retenidas MÁS fuertemente por estos ácidos.
- (4) Las combinaciones duras y suaves sufren entonces un desajuste en sus tendencias de enlace y son generalmente inestables.

2.- El Enlace π de Chatt.

En los compuestos de coordinación, la presencia de electrones en orbitales d más externos que pueden ser donados a ligandos (retrodonación π), es una característica de los ácidos suaves. Por lo que se puede considerar que las bases suaves son aceptores de electrones por retrodonación para formar el enlace π y la mayoría de los ácidos suaves son los redonantes para la formación del enlace π .

Así tenemos que las bases suaves incluyen especies como: P, As, I y ligandos no saturados como CO, CN⁻.

Los ácidos duros, en contraste son aceptores de enlace π y las bases duras N, O y F son donantes de enlace π .

Se puede concluir que.

Ácido suave. Será el metal de un compuesto de coordinación aceptor de pares de electrones de los ligandos, que posteriormente (una vez formado el enlace σ) se transforma en un donador por retrodonación π de electrones en los orbitales d que sean capaces de formar el enlace π con los ligandos.

Base suave. Es el ligando donador de electrones al ácido suave para formar el enlace σ y posteriormente se transforma en un aceptor de los electrones d donados, formandose así el enlace π .

Ácido duro. En un compuesto de coordinación al contrario de un ácido suave, se transforma en un aceptor por retrodonación π .

Base dura. Será el retrodonador π en el complejo.

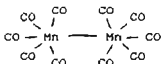
Si se mezclan el ácido duro con la base suave habrá un desajuste en las tendencias de enlace: los ácidos suaves tendrían orbitales d completos o casi completos, y aun más, tendría un efecto repulsivo sobre los orbitales llenos de las bases duras.

X I V

ALGUNAS APLICACIONES DEL CONCEPTO SUAVE - DURO.

1. Formación de enlaces M-M.

Los metales de valencia cero son suaves. Actúan como ácidos y como bases, así se forman enlaces fuertes entre metales cuando ambos átomos son suaves. Por ejemplo:



Para estabilizar el enlace metal-metal, los ligandos unidos a M deben ser suaves como CO, R₃P, etc. Esto estabiliza al metal en un estado de baja valencia y aumenta la suavidad, aumentando la densidad de electrones en el metal.

Esto también tiene una aplicación importante pues el

tratamiento ABDS explica el envenenamiento de los catalizadores metálicos. Algunos metales son catalizadores dado que especies como el CO y las olefinas son absorbidas en la superficie del metal y sufren reacción en dicha superficie, con desprendimiento posterior. Las bases que contienen P, As, Sb, Te, Si, en bajos estados de oxidación actúan como venenos para los catalizadores metálicos, ya que son fuertemente adsorbidos en la superficie y bloquean sitios activos. Los iones metálicos suaves también pueden actuar como venenos.

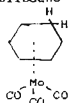
2. Estabilización de los Estados de Oxidación.

En la Química de los compuestos organo-metálicos, es importante tener metales en estado de oxidación bajo o caro, y para estabilizar a éstos es necesario que los ligandos sean suaves, es decir ligandos de gran tamaño, baja carga y baja electronegatividad, por ejemplo, el $Ni(CO)_4$; los ligandos orgánicos son generalmente suaves.

Ciclobutadieno



Tricarbonilo cicloheptatrieno molibdeno



Cuando se tiene un ión en alto estado de oxidación para estabilizarlo es necesario usar ligandos o bases que contengan oxígeno o flúor (duros), así para estabilizar al Ni^{5+} usamos oxígeno como agente estabilizador como en el:



3. Estabilidades relativas.

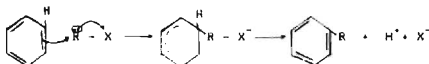
También puede emplearse la teoría ABOS para explicar las estabilidades relativas de compuestos y complejos, así tenemos las siguientes especies: CH_3COF y CH_3COF^- . Cual es más estable? El ión CH_3COF^- es un ácido duro y tendrá que estabilizarse con una base dura, en este caso el CH_3COF es más estable.

Otro caso es RSI , $RSSR$, RSF , $RSOR$, los dos primeros son estables y los segundos no. RS^- es un ácido suave y los ligandos I^- y SR^- son bases suaves en cambio F^- y OR^- son bases duras, por último tenemos al AgI_2 y al I_2F^- son estables en tanto que AgF_2^- y el I_2F^- son inestables.

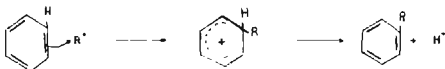
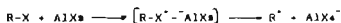
4. Aplicaciones de la Teoría ABOS en la catálisis electrofílica.

La catálisis electrofílica es un principio ampliamente

establecido y utilizado en análisis de caminos sintéticos en química orgánica que, de no hacerlo, las reacciones de síntesis serían muy lentas. Por ejemplo, el $AlCl_3$ se utiliza como catalizador en la alquilación del benceno por un haluro de alquilo, reacción difícil de llevar en forma directa:



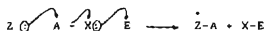
pero es más fácil por la secuencia catalítica:



Similarmenete, la adición de un ácido mineral fuerte a una solución acuosa de una amida o a un éster para catalizar la hidrólisis, hace que la ruptura de enlaces C - N o C - O, normalmente difícil, se facilite.

Aunque son comunmente explicados en reacciones lentas de sustitución nucleofílica, los catalizadores electrofílicos, que existen en gran número, no han sido clasificados en grupos distinguibles por su capacidad de actuar en varios tipos de sustituciones. Tal clasificación podría ser extremadamente útil. Como un esfuerzo preliminar en esta dirección se sugiere una división simple basada en el concepto de Pearson de ABDS.

Si las sustituciones catalizadas en general se representan por:



donde Z es un nucleófilo (benceno)

A es un aceptor (R)

X es un grupo saliente (halogeno) que posee al menos un par de electrones no compartido en la esfera externa y

E es un reactivo electrofílico (AlCl₃).

Entonces para que reactivos Z y E sean útiles para la reacción con A - X deben cumplirse las siguientes condiciones: una interacción débil entre A y X y una interacción débil entre E y Z pero debe haber interacción fuerte entre E y X y entre A y Z.

EJERCICIOS

- 1.- Porqué el ion hidronio, se abrevia como H^+ ?
- 2.- Escribir reacciones químicas para las siguientes reacciones de neutralización:
 - a) $HCl + KOH \longrightarrow$
 - b) $H_2SO_4 + NaOH \longrightarrow$
 - c) $H_3AsO_4 + Ba(OH)_2 \longrightarrow$
- 3.- Dar algunos ejemplos de la sal de un ácido.
- 4.- Completar las siguientes reacciones de neutralización:
 - a) $NaH_2PO_4 + K_2CO_3 \longrightarrow$
 - b) $HOCH_3 + NaH \longrightarrow$
 - c) $NH_4Cl + KCN \longrightarrow$
 - d) $NaH_2PO_4 + KHCO_3 \longrightarrow$
 - e) $Na_2S + D_2O \longrightarrow$
 - f) $NaNH_2 + HCCl_3 \longrightarrow$
- 5.- Hacer una lista de los ácidos conjugados de:
 - a) H_2O
 - c) Cl^-
 - e) PO_4^{3-}
 - b) NH_3
 - d) HF
- 6.- Hacer una lista de las bases conjugadas de:
 - a) H_2O
 - b) HBr
 - c) $CH_3NH_3^+$
 - d) HSO_4^-
 - e) OH^-

7.- Identificar los dos pares conjugados ácido-base en cada una de las siguientes reacciones:

- a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_2$
 b) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ZnO}_2^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
 c) $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
 d) $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4^+ + \text{NO}_3^-$
 e) $\text{HClO}_4 + \text{N}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{ClO}_4^-$
 f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + (\text{CH}_3)_3\text{N} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{N} + (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$
 g) $\text{HCHO}_2 + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^- \rightleftharpoons \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{H} + \text{CHO}_2^-$
 h) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{CH}_3\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{CH}_3\text{NH}_3^+$
 i) $\text{NO}_2^- + \text{N}_2\text{H}_5^+ \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{N}_2\text{H}_4$
 j) $\text{HCN} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{HCN}^+ + \text{HSO}_4^-$

8.- Escribir ecuaciones balanceadas para ilustrar la reacción de cada una de las siguientes sustancias con un ácido HA^+ y con una base B^- . Escribir las fórmulas de los productos e identificar los pares ácido-base conjugado:

- a) HCO_3^- d) $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$
 b) H_2PO_4^- e) NH_3
 c) CH_3OH

9.- Escribir las reacciones típicas para la disociación de los ácidos dipróticos.

10.- Escribir ecuaciones (identificando pares conjugados) para las reacciones por etapas en agua de:

- a) H_2SO_4 c) CO_3^{2-}
 b) H_2PHO_3 d) H_2AsO_4

14.- Indicar que ácido es más fuerte y justificar la razón del ácido elegido:

- a) HNO_3 vs HNO_2
- b) HCl vs HF
- c) HCl vs H_2S

15.- Clasificar cada uno de los compuestos siguientes como ácido fuerte, base fuerte, ácido débil o base débil (utilizando la tabla IV.3):

- a) NaOH
- b) HF
- c) NH_4^+
- d) NH_3
- e) F^-
- g) HF

16.- Escribir las ecuaciones para la autoionización de:

- a) HF
- b) H_2SO_4
- c) HOCH_3

17.- El ácido sulfúrico concentrado sufre una reacción de autoionización $2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{HSO}_4^-$. En este disolvente, el ácido acético se comporta como una base y el ácido perclórico como un ácido. Escribir ecuaciones químicas que demuestren los siguientes puntos:

- a) La reacción del ácido acético con el ácido sulfúrico.
- b) La reacción del ácido perclórico con el ácido sulfúrico.
- c) La reacción de neutralización que se lleva a cabo cuando se mezclan soluciones de ácido acético y ácido perclórico en ácido sulfúrico.

18.- Explicar porqué el ftalato ácido de potasio puede ser un patrón primario de acidez en el agua y un patrón primario de basicidad en ácido acético anhidro.

19.- Escribe una ecuación para la reacción de neutralización que se verifica en cada uno de los siguientes líquidos puros.

- a) ácido fórmico (HCHO_2)
- b) amoníaco (NH_3)
- c) ácido clorhídrico (HCl)

20.- Podría pensarse que el cianuro de hidrógeno líquido sufre la autoionización ($2\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CH}^+ + \text{CN}^-$).

- a) Se consideraría que el KCN es un ácido o una base en este disolvente?
- b) El $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ es una base en HCN(l) . Escribir la ecuación de la ionización del $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ en el disolvente.
- c) El H_2SO_4 es un ácido en HCN(l) . Escribir la ecuación de la ionización de H_2SO_4 en este disolvente.
- d) ¿Cuál es la ecuación iónica para la neutralización del H_2SO_4 por el $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ en HCN líquido?
- e) ¿Cuál es la ecuación iónica neta para la neutralización en este disolvente?

21.- Los ácidos volátiles, tales como el nítrico, se preparan añadiendo ácido sulfúrico concentrado, a una sal de su base conjugada, como sería el NaNO_3 , comúnmente llamada Nitro de Chile. Escribir la ecuación de la reacción.

22.- Escribir ecuaciones iónicas netas equilibradas para las reacciones que ocasionan que cada una de las siguientes sustancias se comportan como ácido en solución acuosa (según el modelo Lewis).

- a) HI
- b) H_2CO_3
- c) CuCl_2
- d) SO_2 (g)

23.- Explicar el hecho de que el KOH es mucho más soluble en amoníaco líquido (que contiene agua), que en amoníaco anhidro.

24.- Se encontró que un elemento recién descubierto reacciona con oxígeno para formar un óxido que, al disolverse en agua, hace que el papel tornasol cambie de color azul. Se clasificaría al elemento como un metal o un no metal? Justificar la respuesta.

25.- Según el modelo ácido-base de Lewis, de los siguientes compuestos, indicar cuales son ácidos y cuales son bases:

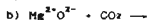
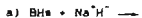
- | | |
|-------------|-----------------|
| a) $AlCl_3$ | f) CO_2 |
| b) OH^- | g) NH_3 |
| c) Br^- | h) Fe^{3+} |
| d) H_2O | i) $(CH_3)_2S$ |
| e) NO^+ | j) SbF_5^{3-} |

26.- Clasificar las siguientes sustancias como ácido o como bases de Lewis, ambas cosas o ninguna de las dos. Todas las moléculas son covalentes.

- | | |
|---------------------|--------------|
| a) $CdCl_2$ anhidro | h) SO_2 |
| b) $BeCl_2$ | i) $H_2C=O$ |
| c) CH_4 | j) H_2 |
| d) I^- | k) AlH_3 |
| e) $GeCl_4$ | l) Ba^{2+} |
| f) $(CH_3)_3C^-$ | m) Zn^{2+} |
| g) H_3C^- | |

27.- Que base de Lewis se esperaría ser la más fuerte NH_3 o NF_3 . Justificar la respuesta.

28.- Para cada una de las siguientes reacciones, escribir las fórmulas estructurales de los reactivos y los productos. Identificar el ácido y la base de Lewis.



29.- ¿Cuál es la ecuación iónica neta característica para reacciones de neutralización en solución acuosa? Usar símbolos de Lewis para representar en forma esquemática esta reacción.

30.- Explicar por qué la reacción del CO_2 con H_2O para formar H_2CO_3 , que también puede representarse como $\text{CO}(\text{OH})_2$, puede considerarse una reacción de neutralización ácido-base de Lewis.

31.- La reacción de autoionización del cianuro de hidrógeno es $2\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CN}^+ + \text{CN}^-$, utilizando fórmulas electrónicas de puntos (estructuras de Lewis), demostrar cómo se lleva a cabo la reacción entre el $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ y el H_2SO_4 teniendo como disolvente el HCN.

32.- Analizar las siguientes reacciones e indicar si son de desplazamiento electrofílico o nucleofílico.

- a) $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{BF}_3 \longrightarrow \text{NO}_2^+ + \text{NO}_2\text{BF}_3^-$
 b) $\text{SiCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Si(OH)}_4 + 4\text{HCl}$
 c) $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} + \text{OH}^- \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{Cl}^-$
 d) $\text{SnCl}_4 + 2\text{SeOCl}_2 \longrightarrow \text{SnCl}_6^{2-} + 2\text{SeOCl}^+$
 e) $[\text{Co(NH}_3)_6]^{3+} + \text{Cl}^- \longrightarrow [\text{Co(NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} + \text{NH}_3$
 f) $\text{Br}_2 + \text{FeBr}_3 \longrightarrow \text{Br}^- + \text{FeBr}_4^+$

33.- Explicar el hecho de que el Hg(OH)_2 se disuelve fácilmente en soluciones acuosas ácidas y el HgS no.

34.- Explicar porqué el SH^- es una base más blanda que el OH^- .

35.- Explicar porqué:

- a) Ca^{2+} y Hg^{2+} existen como CO_3^{2-} y no como S^{2-}
 b) Al^{3+} existe como O^{2-} y no como S^{2-}
 c) Cu^+ , Ag^+ y Hg^{2+} existen como S^{2-} y no como O^{2-} o CO_3^{2-} .

36.- Empleando el modelo ácido-base suaves y duros, explicar porqué:

- a) El I_2 reacciona con I^- para formar el I_3^- , pero no forma el I_2F^- con el F^- .
 b) El Fe^{3+} no forma un complejo con el CO pero el Fe^+ sí lo hace.
 c) El SiF_4 y el SiCl_4 son compuestos estables pero el SiI_4 no lo es.

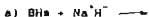
37.- Explicar porqué el $[\text{Co(NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ es más estable que el $[\text{Co(NH}_3)_5\text{I}]^{2+}$ y menos estable que el $[\text{Co(CN)}_5\text{I}]^{3-}$.

38.- Explicar porque el agua que contiene iones Ca^{2+} e iones HCO_3^- al calentarse precipita como CaCO_3 .

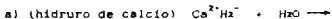
39.- Explicar como se forman los productos en la siguiente reacción, es la reacción típica en un extinguidor de incendios:



40.- Indicar si proceden las reacciones siguientes:



41.- Escriba una ecuación para cada una de las siguientes reacciones ácido-base.



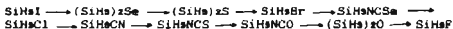
42.- El Mg libera H_2 de los medios acuosos ácidos con mayor rapidez que el Al, pero el aluminio lo hace mucho más rápidamente en una solución de NaOH . Con la ayuda de ecuaciones químicas, explicar estas observaciones, teniendo en cuenta la diferencia de comportamiento del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y el $\text{Al}(\text{OH})_3$ con respecto al OH^- .

43.- Explicar el hecho de que el cloruro de nitrosilo ($\text{ClN}=\text{O}$) y el pentacloruro de antimonio (SbCl_5), ambas moléculas covalentes, reaccionan entre sí para formar la sal.

44.- Como el flúor es más electronegativo que el cloro, debiera esperarse que el boro en el BF_3 , tuviera más deficiencia electrónica que el BCl₃. Sin embargo, el BCl₃ es un ácido más fuerte hacia el $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ que el BF_3 . Explicar este hecho.

45.- Explicar el hecho de que se forma el FeCl_4^- cuando se disuelve FeCl_3 en $\text{OP}(\text{OEt})_3$.

46.- Empleando el modelo de los ácidos y bases suaves y duros, dada la siguiente serie de silanos sustituidos:



un compuesto se puede convertir en el siguiente a su derecha, hirviéndolos con la correspondiente sal de plata, ejemplo:



Cómo explicaría estas conversiones, utilizando la teoría de los ácidos y bases suaves y duros?

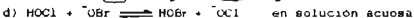
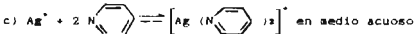
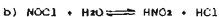
47.- El Yodo se disuelve en ciclohexano dando una solución violeta. Cuando se añade una base de Lewis a esta solución tal como benceno, dioxano o piridina, el color cambia y aumenta el momento dipolar aparente del yodo disuelto. Los momentos dipolares de las especies formadas de los tres compuestos mencionados son 1.8, 3 y 4.5 D respectivamente, referidos a la solución en ciclohexano como cero. Cómo se explican estos resultados?

48.- Cómo pueden prepararse los siguientes compuestos mediante

reacciones con trifluoruro de bromo líquido?

- a) $(\text{BrF}_2)_2\text{TiF}_6$
- b) KNbF_6
- c) AgBrF_4
- d) BrF_2SbF_6

49.- Decir para cuales de las siguientes reacciones la constante de equilibrio es mayor que 1 (hacia donde se desplaza):



50.- a) Qué disolución de HAc tiene una concentración de ion hidrógeno 0.001M?

b) Qué disolución tiene una concentración de ion hidrógeno 0.002M?

c) Qué disolución de NH_3 tiene una concentración de hidróxido de igual a 0.0015M?

51.- Calcular la concentración de ion hidrógeno y de ion carbonato de una disolución 0.01M de H_2CO_3 .

52.- Calcular $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, pH y tanto por ciento de la hidrólisis de las siguientes disoluciones:

a) NaAc 0.1 M

b) NaAc 0.01 M

- | | |
|-----------------------------------|-------------------------------------|
| c) CaAc_2 0.1 M | d) NH_4Cl 0.1 M |
| e) NH_4Cl 0.001 M | f) KCN 0.1 M |
| g) Na_2CO_3 0.1 M | h) Na_2HPO_4 0.01 M |
| i) NaHS 0.01 M | |

- 53.- Si diversos ácidos tienen las siguientes constantes de ionización: a) 10^{-4} , b) 10^{-5} , c) 10^{-6} , d) 10^{-7} , e) 10^{-9} ; calcular el grado de ionización, (α) y el pH de la disolución 0.1 M de la sal sódica de cada uno de ellos.
- 54.- El fenolato sódico, $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{O}$, en disolución 0.03 M está ionizado al 5.6 % a 25°C . Calcular la constante de ionización del fenol como ácido.
- 55.- Una disolución 0.002 M de propionato sódico ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) a 25°C , está ionizada 0.06 %. Calcular la constante de ionización del $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.
- 56.- El pH del clorhidrato de p-toluidina, $\text{C}_7\text{H}_9\text{ONCl}$, 0.25 M es 9.25. Calcular la constante de ionización de la p-toluidina como base.
- 57.- El borato sódico, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 0.05 M tiene una concentración de ion hidróxido de 9×10^{-4} . Calcular la constante de ionización del H_3BO_3 .
- 58.- El pH del NaCHO_2 (formiato sódico) 0.2 M es 8.5. Calcular la constante de ionización del ácido fórmico.

RESPUESTA A ALGUNOS EJERCICIOS.

- 2.- a) $\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$
 b) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 c) $\text{Ba}(\text{H}_2\text{AsO}_4) + \text{H}_2\text{O}$

- 3.- NaCl para el HCl
 CaCO_3 para el H_2CO_3

- 5.- a) H_3O^+
 e) HPO_4^{2-}

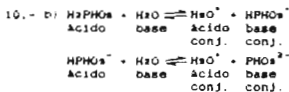
- 6.- a) OH^-
 d) SO_4^{2-}

- 7.- b) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ZnO}_2^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
 ácido base base ácido
 conj. conj.

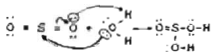
- f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^+ + (\text{CH}_3)_3\text{N} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{N} + (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$
 ácido base base ácido
 conj. conj.

- j) $\text{HCN} + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{HCN}^+ + \text{HSO}_4^{2-}$
 base ácido ácido base
 conj. conj.

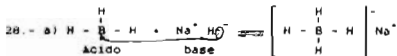
- 8.- a) $\text{HCO}_3^- + \text{HA}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{A}$
 base ácido ácido base
 conj. conj.
- $\text{HCO}_3^- + \text{B}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{HB}$
 ácido base base ácido
 conj. conj.



13. - a) H_2S es más ácido que el H_2Se .
 e) HBrO_3 es más ácido que el HOBr .



25. - a) AlCl_3 es un ácido.
 d) H_2O es una base.
 e) Fe^{3+} es un ácido.



32. - a) desplazamiento electrofílico.
 c) desplazamiento nucleofílico.
 f) desplazamiento nucleofílico.

33. - La teoría de ácidos y bases suaves y duros nos dice que

estabiliza un compuesto cuanto este está formado por un ácido y una base, suaves ambos o duros ambos, pero no cuando son combinados (uno suave y el otro duro). Tenemos entonces:

$$\text{Hg}^{2+} \quad \text{S}^{2-} \quad \text{OH}^-$$

ácido suave base suave base dura, por lo que el HgS es estable, difícil de disolverse en soluciones acuosas.

- 38.- Los iones HCO_3^- y CO_3^{2-} son bases intermedia y dura respectivamente, el ion Ca^{2+} es un ácido duro, por lo que la formación de CaCO_3 es más estable que la formación de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.
- 46.- Cada sustitución ocurre por una base más dura, lo cual significa que el $(\text{SiH}_3)^+$ es un ácido duro.
- 47.- La fuerza donadora de la base aumenta en el orden benceno < dioxano < piridina. Una interacción mayor implica un aumento en la transferencia de electrones y por lo tanto un momento dipolar mayor.
- 48.- $2\text{BrF}_3 \rightleftharpoons (\text{BrF}_2)^+ + (\text{BrF}_4)^-$ autoionización del solvente
 a) $\text{TiF}_4 + \text{BrF}_3 \rightarrow (\text{BrF}_2)_2(\text{TiF}_4)$
 c) $\text{AgF} + \text{BrF}_3 \rightarrow \text{AgBrF}_4$
- 49.- a) $K > 1$, el equilibrio se desplaza hacia los productos.
 b) $K < 1$, el equilibrio se desplaza hacia los reactivos.
- 50.- a) 0.057 M b) 0.23 M c) 0.125 M

51.- 5.5×10^{-5} M, 6×10^{-11} M

53.- a) $\alpha = 3.2 \times 10^{-5}$, pH = 8.5

d) $\alpha = 10^{-9}$, pH = 10

55.- 1.4×10^{-8} .

56.- 2×10^{-9} .

57.- 6.2×10^{-10} .

BIBLIOGRAFIA

1. Bell, C.F. y Lott, K.A.K., Un Esquema moderno de la Química Inorgánica, Ed. Alhambra, S.A., Madrid, España, 1968.
2. Brady, J. E. y Humiston, G. E., Química Básica. Principios y Estructura, Ed. Limusa, México, 1983.
3. Breacia, F.; Arents, J.; Meislich, H. y Turk, A., Fundamentos de Química, Compañía Editorial Continental, S. A., México, 1980.
4. Chang, R., Chemistry, Random House Inc., EUA, 1988.
5. Charlot, G., Soluciones Acuósas y no Acuósas, tomo 1, Ed. Toray-Masson, S.A., Barcelona, España, 1980.
6. Cotton, F. A. y Wilkinson, G., Fundamentos de Química Inorgánica, Ed. Limusa México, 1978.
7. Cotton, F. A. y Wilkinson, G., Química Inorgánica Avanzada, Ed. Limusa, México, 1973.
8. Christian, G. D., Química Analítica, Ed. Limusa, México, 1968.
9. Demitras, G. C. et al, Química Inorgánica, Ed. Prentice/Hall Internacional, España, 1973.

10. Fritz, J. S. y Schenk, G.H., Química Analítica Cuantitativa. Ed. Limusa, México, 1979.
11. Gutierrez Rios, E., Química Inorgánica. Ed. Reverte, España, 1978.
12. Huheey, J. E. Química Inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad. 2a. Ed., HARLA, México, 1981.
13. Jolly, W. L., Principios de Química Inorgánica. McGraw Hill de México S.A. de C. V., México, 1988.
14. Liptrot, G.F. Química Inorgánica Moderna. Compañía Editorial Continental S.A., México, 1977.
15. Mackay, K.M., Mackay, R.A., Introducción a la Química Inorgánica Moderna. Ed. Reverte S.A., España, 1974.
16. Mahan, B. H., Química. Curso Universitario. Addison-Wesley Iberoamericana, México, 1986.
17. Manke, G.S., Principios de Química Inorgánica. McGraw Hill, México, 1989.
18. Masterton, W. L. y Slowinski, E. J., Química General Superior. Nueva Editorial Interamericana, S.A. de C.V., México, 1979.
19. Mortimer, C.E., Química. Grupo Editorial Iberoamerica, México, 1983.

20. Pierce, J.B., Química de la Materia. Publicaciones Cultural, S.A., México, 1975.
21. Purcell, K.F.; Kotz, J.C., Química Inorgánica, Ed. Reverte, España, 1979.
22. Drago, R.S. y Matwiyoff, N. A. Ácidos y Bases. Ed. Reverte, España, 1972.
23. Sienko, M. J. y Plane, R. A., Química Principios y Aplicaciones, McGraw Hill, México, 1987.
24. Skoog, D. A. y West, D. M. Química Analítica, McGraw Hill, México, 1988.
25. Whitten, K. W.; Gailey, K.O.; Davis, R.E., General Chemistry. Sanders Company, E.U.A. 1981.
26. Drago R. S., Meek D.W., 83,432, J. Am. Chem. Soc. (1961).
27. Drago R. S., 51, 300, J. Chem. Educ. (1974).
28. Pearson R. G., 85, 3533, J. am. Chem. Soc. (1963).
29. Pearson R. G., 45, 581, J. Chem. Educ. (1968).
30. Pearson R. G., 45, 643, J. Chem. Educ. (1968).

31. Pearson R. G., 11, 3146, Inorg. Chem. (1972).

32. Young D.E. et al, 88, 439, J. Am. Chem. Soc. (1966).

*Diferentes enfoques
de la teoría*
ACTO-UISE

Se terminó
de imprimir
en el mes de septiembre
del año 2000
en las oficinas
de la Sección

de Impresión
y Reproducción de la
Universidad Autónoma Metropolitana,
Ciudad Azcapotzalco

La edición estuvo
a cargo
de la Sección
de Producción
y Distribución Editorial.

Se imprimieron
200 ejemplares
en su totalidad
para reposición.

UAM
QD501
B3 34

2895020
Barcelo Quintal, Icela
Diferentes enfoques de la



0092162 04370



24.00 - \$ 24.00



Cooperación de Estudios Universitarios
Sección de Producción y Distribución Editorial

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Ciencias Básicas

