ÀCIDS I BASES

Teoria de Brönsted-Lowry

Àcid de Brönsted-Lowry és una espècie química que en solució actua com un donador de protons.

$HA + H_2O \longrightarrow A^- + H_3O^+$

Exemples: hidràcids, òxids de no metalls, oxoàcids i aquo-cations → només alliberen els protons units a l'O, mai els de l'àtom central.

(Be^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+} i Fe^{3+})

Base de Brönsted-Lowry és una espècie que en dissolució actua com a acceptor de protons.

$B + H_2O \longrightarrow BH^+ + OH^-$

Exemples: hidròxids, òxids de metalls, amoníac...

Llista d'àcids forts: HCl, $HClO_4$, H_2SO_4, HNO_3

Un àcid fort és aquell que es dissocia completament (allibera H+ fàcilment)

Un àcid feble es dissocia parcialment en una reacció d'equilibri: $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ (Base conjugada d'HA.)

Una base forta es dissocia completament. → Bases fortes: hidròxids (quan + gran el camp + forta)

Una base feble es dissocia parcialment: $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$ (BH^+: Àcid conjugat de B)

Aquocations

Quan més polaritzant és el camp amb més força s'atraurà l'oxigen i amb més facilitat poden alliberar protons perquè l'enllaç O-H es debilita.

Hidràcids

Quan més dèbil sigui l'enllaç HA més fàcilment s'alliberarà el protó i més fort serà l'àcid:

- grup 17: l'enllaç serà més fort quan el radi de l'halogen sigui més petit perquè els orbitals seran menys difusos i el solapament millor. HI > HF (àcidesa)
- grup 16 (calcògens): com més gran sigui el calcogen més difusos seran els seus orbitals, pitjor serà el solapament i, per tant, seran més àcids. $H_2Te > H_2O$.

Oxoàcids

$H_aX_bH_cO_d$ → el seu caràcter àcid deriva del trencament de l'enllaç O-H

A mesura que augmenta el nombre d'oxidació d'X l'àcid es fa més fort perquè atrau més l'oxigen (X-O més fort) i l'enllaç O—H es debilita i és més fàcil trencar-lo i alliberar protons.

Com més electronegatiu és X, més atrau als electrons de l'oxigen i, com a conseqüència es debilita l'enllaç O—H.

Regles de Pauling ens permet conèixer la força dels àcids: $H_aX_bH_cO_y = X_bH_c(O)_{y-a}(OH)_a$ (oxigens enllaçats a X sense cap H.)

1) $pKa_1 \approx 8 - 5 \cdot (y-a)$

2) $pKa(n) - pKa(n+1) \approx 4-5$

Les regles de Pauling no es poden aplicar en oxoàcids no estables com el "H_2SO_3" i "H_2CO_3".

Òxids

X_aO_b: El seu caràcter AB depèn de la naturalesa d'X i del seu grau d'oxidació.

- no metalls (bloc p): com més gran sigui el grau d'oxidació més àcid serà l'òxid.
- metalls de transició (bloc d): com més gran sigui el grau d'oxidació més àcids seran i com més baix, més bàsics.
- metaloides: tenen caràcter anfòter (+ Zn + Be per ser molt polaritzants) → + Sn(II) i Pb(II)
- metalls (bloc s): els seus òxids i hidròxids són bàsics, en augmentar el caràcter polaritzant del catió disminueix la força bàsica (fins a deixar-se de l'OH-).

Sals

a) catió i anió no experimenten hidròlisi = sals neutres
b) catió = àcid conjugat d'una base dèbil + anió no experimenta hidròlisi = sals àcides.
c) catió no experimenta hidròlisi + anió = base conjugada = sals bàsiques
d) catió = àcid conjugat + anió = base conjugada = pH en funció de Ka o Kb (+ fort)

POLIOXOCOMPOSTOS i POLIOXOANIONS

$X_nO_y^{q-}$ → bloc p: P(III), Si (IV), S (VI)
bloc d: V(V), Nb(V), Ta(V), Cr (VI), Mo (VI), W(VI)

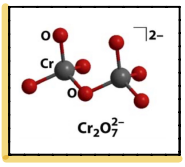
2 àtoms centrals

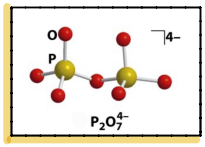
S'obtenen a partir de
1) protonació (i HEBI ÀCID!)
2) deshidratació

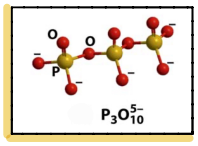
$$2\,XO_4^{2-} + 2H^+ \xrightarrow{-H_2O} X_2O_7^{2-}$$

Per X = P, S o Cr : $XO_4^{-q} + 2H^+ \rightarrow X_2O_7^{-q} + H_2O$

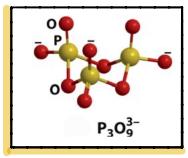
X = Cr no evoluciona + 2 tetraedres que comparteixen un vèrtex →







X = P, $P_2O_7^{4-}$ pot tornar a protonar-se i deshidratar-se per formar espècies més complexes.



Els polioxocompostos de tungstè (W) i molibdè tenen una química semblant, els de vanadi, Niobi i tàntal també (entre ells). (Cr^{6+} és un catió molt petit ≃ S)
↳ formen polioxoanions $X_nO_y^{q-}$ amb n molt gran i geometries molt complicades perquè són espècies molt grans.

SUBSTÀNCIES APRÒTIQUES i COVALENTS

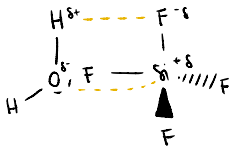
no tenen hidrogens i els seus àtoms estan units covalentment.

Reaccions d'hidròlisi: interacció del dipol dels enllaços de la substància apròtica amb el dipol de l'aigua

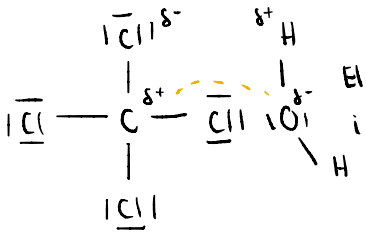
$$AX_n + n\,H_2O \rightarrow n\,HX + \text{"}A(OH)_n\text{"}$$

= Oxoàcid d'A amb el mateix nº d'oxidació o, si no és estable o ∄, òxid + H_2O.

A ha de poder superar l'octet perquè la reacció tingui lloc.



Poden interactuar F - H o Si - O ⇒ es debilita l'enllaç Si - F i O - H
això passa amb cada enllaç Si — F ⇒ Si ⟍ F



El carboni estaria formant un 5è enllaç i superaria l'octet. Això és impossible i, per tant, la reacció no es donarà.

Teoria de Lewis

→ + δ^+ = + facilitat per acceptar electrons = + Àcid.

Àcid de Lewis és una espècie química que actua com a acceptor de parells d'electrons:

- Cations metàl·lics (M^{m+})
- Agrupacions químiques en què l'àtom central de l'estructura de Lewis està
  - al període 2 i no compleix l'octet per falta d'e^-
  - als períodes 3, 4, 5 i 6 amb capes de valència no buides

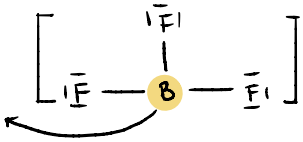
Base de Lewis és una espècie química que actua com a donadora d'electrons:

- anions
- agrupacions poliatòmiques en què l'àtom central de les estructures de Lewis tingui parells d'e^- solitaris.

↳ major caràcter bàsic = més facilitat per cedir electrons (− δ^+ = + bàsic)

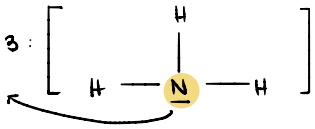
exemple: BF_3:

no compleix l'octet i per acceptar un parell d'electrons.



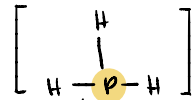
exemple: NH_3:

parell d'electrons solitaris que per cedir.



Amfòters de Lewis espècie química que per acceptar o cedir electrons, que es pot comportar com un àcid o una base de Lewis.

exemple: PH_3:



parell solitari + orbital d buit = capacitat per acceptar o cedir protons.

FORMACIÓ D'ADUCTES

és la reacció que té lloc entre un àcid i una base de Lewis en què es forma un aducte amb els electrons que aporta la base, que serveixen per formar un enllaç amb l'àtom central de l'àcid.

$$NR_3 + BX_3 \longrightarrow R_3N - BX_3$$

Base — Àcid — enllaç covalent dativ (tots els e^- els cedeix un únic àtom)

→ si l'enllaç es trenca, tots els electrons tornen a la base.

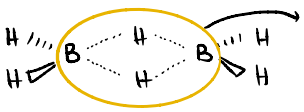
La reacció es veu més afavorida quan R és més electropositiu que l'àtom central i quan X és més electronegativa que l'àtom central.

$$A_2R_6 + 2\ NaX \longrightarrow 2\ NaAR_3X$$

(A = B o Al, R = H, CH_3 ..., X = halurs o hidruris)

Àcid — Base

Dímer: ($6 \times 2e^-$)



té menys electrons dels que hauria de tenir. B ····· H = $1e^-$ i no $2e^-$

B no compleix l'octet = Àcid de Lewis.

FORMACIÓ DE COMPLEXOS

és una reacció entre un àtom o ió metàl·lic (àtom central complex) i una base de Lewis (ligand), que aporta electrons per formar l'enllaç covalent dativ.

$$M^{m+} + nL \longrightarrow [M(L)_n]^q$$

Àcid de Lewis — Base de Lewis — complex

REACCIONS DE DESPLAÇAMENT

és una reacció de substitució d'una base de Lewis d'un aducte (R_3N - BX_3) per una altra més bàsica, o la substitució d'un àcid d'un aducte (R_3N - BX_3) per un altre major caràcter acceptor.

enllaç que es trenca

$$(F_3C)_3N - BX_3 + (H_3C)_3N \longrightarrow (H_3C)_3N - BX_3 + (F_3C)_3N$$

Aducte 1 — Base (+ bàsica que $(F_3C)_3N$) — Aducte 2 — Base

Model de Pearson (HSAB Theory)

àcids

Àcids Durs són cations petits i molt compactes (Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Be^{2+})

Àcids Tous són cations grans i poc compactes (Cu^+, Au^+, Tl^+, Pd^+, Pt^+ ...)

bases

Bases dures són aquelles en què els electrons que cedirà l'àtom donador es troben en orbitals poc difusos (nº quànic principal baix)
↳ F^-, O (en OH^-, H_2O), N en NR_3...

Bases toves són aquelles en què els electrons de l'àtom donador es troben en orbitals difusos o sistemes π (doble enllaç)
↳ I^-, PR_3 respecte NR_3

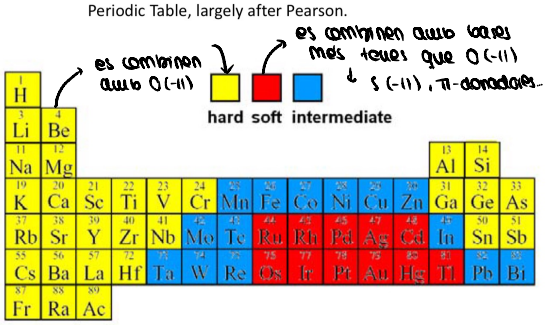
Table 4.3 The classification of Lewis acids and bases*

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

* The underlined element is the site of attachment to which the classification refers.

Table 4-3
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Figure 1. Table showing distribution of hard, soft, and intermediate Lewis Acids in the Periodic Table, largely after Pearson.



Àcid Tou + Base Tova ← màxima estabilitat → Àcid Dur + Base Dura

HgO (base dura, àcid tou) + Na_2S (base tova, àcid dur) → HgS (tous) + Na_2O (duris)
→ més estables

Model de Lux-Flood

Àcid espècie acceptora d'anions òxid

Base espècie donadora d'anions òxid.

$CO_2(g) + MgO(s) \rightarrow MgCO_3(s)$

DISGREGACIONS A-B

Són reaccions que tenen lloc en fase sòlida, absència de dissolvent i a temperatures molt elevades.
↳ permeten solubilitzar: òxids bàsics, àcids o anfòtels, substàncies molt insolubles en H_2O, modi A o B.

$A_aB_b(s) \rightleftharpoons aA^{z+}(aq) + bB^{z-}(aq)$ ⇒ compost insoluble: Kps molt petita
Reaccions molt desplaçades cap a l'esquerra.

Principals famílies de compostos insolubles:

- Haluris de Ag^+, Tl^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}
- Sulfats / Sulfits de Ba^{2+} i Pb^{2+}
- Òxids / hidròxids de tots els elements excepte grups 1 i 2, menys Mg^{2+} i Be^{2+}.
- Cromats de cations grans i Ba^{2+}, Pb^{2+} i Ag^+
- Sulfurs de tots els elements excepte grup 1, 2 i NH_4^+

Disgregacions Àcides Convencionals

el reactiu ha de ser àcid. s'utilitza el $KHSO_4$, que experimenta una descomposició tèrmica en dues etapes:

- Deshidratació: $KHSO_4\ (s) \xrightarrow{\Delta} H_2O\ (g) + K_2S_2O_7\ (s)$ (pirosulfat)
- Descomposició: $K_2S_2O_7\ (s) \xrightarrow{\Delta} K_2SO_4\ (s) + SO_3\ (g)$ molt reactiu, reaccionarà amb subst bàsiques i amfòteres.

$$Cr_2O_3\ (s) + SO_3\ (g) \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3\ (s)$$

Disgregacions Àcides Fluorants

és la reacció inversa a la hidrolisi de substàncies apròtiques i covalents. Especialment indicada per SiO_2 i silicats. El reactiu és HF o KHF_2

$$SiO_2\ (s) + 4\ HF\ (g) \longrightarrow SiF_4\ (l) + 2\ H_2O\ (g)$$

= vidre ⇒ per això el HF es guarda en recipients de plàstic, perquè ataca al vidre

Disgregacions Bàsiques (Alcalina simple)

adequades per òxids àcids o amfòteres i sals molt insolubles. Els reactius són Na_2CO_3, K_2CO_3 o una mescla 1:1 de les dues.

$$AgCl\ (s) + Na_2CO_3\ (g) \xrightarrow{\Delta} Ag_2O\ (s) + NaCl\ (s) + CO_2\ (g)$$

sal més soluble

com que "marxa" la reacció es desplaça cap a productes.

Disgregacions Bàsiques (Alcalina forta)

s'utilitzen el NaOH i KOH com a reactius i serveixen per solubilitzar òxids àcids o amfòteres i sals molt insolubles en H_2O.

$$Al_2O_3\ (s) + 2\ NaOH\ (aq) \xrightarrow{\Delta} 2\ NaIO_2 + 2\ H_2O\ (l)$$

- El $BaSO_4$ no és soluble en medi àcid però el $BaSO_3$ sí que ho és.