

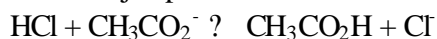
ACIDEZ Y BASICIDAD

En química orgánica se utilizan dos teorías de acidez y basicidad, la teoría de Brønsted-Lowry y la teoría de Lewis. Estas dos son compatibles y se usan para diferentes propósitos.

Teoría de Brønsted-Lowry

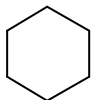
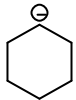
En esta teoría, un ácido se define como una entidad donadora de protones y una base como una entidad aceptora de protones, esta debe tener un par de electrones para compartir ya sea un par solitario o uno en un orbital π . Una reacción ácido-base es la transferencia de un protón de un ácido a una base. Cuando el ácido cede un protón, este se transforma en una base conjugada. Todos los ácidos tienen una base conjugada y todas las bases tienen un ácido conjugado. Muchas sustancias pueden comportarse como ácidos y bases, tales sustancias se conocen como anfotéricas.

La fuerza de un ácido puede ser definida como la tendencia a ceder un protón y la fuerza básica como la tendencia a aceptarlo. Una reacción ácido-base ocurre debido a que los ácidos no son iguales de fuertes. Por ejemplo:



Si el HCl se pone en contacto con el ión acetato, el protón es transferido debido a que el HCl tiene una mayor tendencia a ceder el protón que el ácido acético. Debido a lo anterior, el equilibrio se desplaza a la derecha. Por el otro lado, el tratamiento de ácido acético con el ión cloruro esencialmente no da reacción ya que el ácido débil tiene ya su protón.

La fuerza relativa de dos ácidos puede determinarse midiendo la posición del equilibrio. Si los dos ácidos tienen fuerza parecida la reacción ocurrirá en ambos lados, aunque la posición del equilibrio estará sobre el lado del ácido débil. De esta manera es posible construir una tabla en la cual los ácidos estén enlistados en orden de fuerza ácida.

Acido	Ka (aprox.)	Base conjugada
	10^{-45}	
CH_3CH_3	10^{-42}	CH_3CH_2^-
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	10^{-36}	$\text{CH}_2=\text{CH}^-$
NH_3	10^{-36}	NH_2^-
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	10^{-26}	$\text{HC}\equiv\text{C}^-$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	10^{-18}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$
H_2O	10^{-16}	HO^-
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	10^{-6}	CH_3CO_2^-
$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	1	CF_3CO_2^-
HNO_3	20	NO_3^-
H_3O^+	50	H_2O
HCl	10^7	Cl^-
H_2SO_4	10^9	HSO_4^-
HI	10^{10}	I^-
HClO_4	10^{10}	ClO_4^-
$\text{SbF}_5 \cdot \text{FSO}_3\text{H}$	$>10^{12}$	$\text{SbF}_5 \cdot \text{FSO}_3^-$

Con el uso de tablas como la siguiente es posible determinar si un ácido dado reaccionará con una base dada. Para tablas en orden creciente de acidez, la regla es que cualquier ácido reacciona con cualquier base que esté arriba de él, pero no con una que se encuentre debajo de él. Este tipo de tablas es muy útil cuando el ácido y base no estén muy cerca por las siguientes razones:

1. Cuando el ácido y base están muy cerca, la reacción podrá no ser completa aunque la posición del equilibrio sea tal que predomine el ácido débil.

2. El orden puede cambiar con la temperatura. Los casos en los cuales la acidez se invierte con la variación de temperatura son comunes cuando los ácidos se encuentran muy cerca en la escala.

3. Para ácidos más fuertes que el ión hidronio y más débiles que el agua, los valores de K_a y pK_a son inciertos y en muchos casos sus posiciones son relativas.

Se debe enfatizar que el orden de acidez de la tabla se aplica cuando un ácido y una base reaccionan sin disolvente o cuando es posible, en agua. En otros disolventes el orden puede ser diferente. En fase gas, cuando los efectos de solvatación son casi completamente nulos, el orden puede también ser diferente.

Disolventes Ácidos y Básicos

Uno puede determinar la posición de un ácido en la tabla midiendo la posición del equilibrio con varias bases apropiadas. En la práctica, este método no siempre es fácil. Otra manera es utilizar un disolvente que sea un ácido o una base. Un disolvente ácido (SH) puede utilizarse de la siguiente manera:

Se coloca una base en tal disolvente de manera que tome protones del disolvente si es más fuerte que S^{\ominus} . Por ejemplo cuando tenemos dos bases B_1 y B_2 más débiles que S^{\ominus} y otras dos bases B_3 y B_4 más fuertes, podemos construir una tabla. Si la base es B_3 o B_4 la concentración de S^{\ominus} y HB_3^{\ominus} o HB_4^{\ominus} será mayor que la concentración de SH y B_3 o B_4 . Lo inverso será cierto para B_1 y B_2 . Si se puede medir la relación $[SH]/[S^{\ominus}]$ o $[HB^{\ominus}]/[B]$ podemos decir si cada base es más fuerte o más débil que S^{\ominus} y también podemos decir si B_1 es más fuerte o no que B_2 . De estas medidas podemos hacer una escala cuantitativa. Cuando el disolvente es agua la escala es el pK_b .

Sin embargo si dos bases son tan fuertes que las concentraciones $[HB_3^{\ominus}]/[B_3]$ y $[HB_4^{\ominus}]/[B_4]$ son muy grandes, lo único que podemos decir es que ambas están completamente protonadas y no es posible diferenciarlas. Esto es llamado el efecto nivelante del disolvente, ya que para el disolvente SH, B_3 y B_4 son igual de fuertes aunque sus fuerzas sean mucho muy diferentes. De la misma manera si las dos bases son tan débiles en relación a SH, el disolvente no puede distinguir entre sus basicidades. Lo mismo se aplica a disolventes básicos.

En agua es muy fácil medir la concentración de H_3O^{\oplus} y OH^{\ominus} entre 10 y 10^{-15} moles/L, por lo tanto el pK para ácidos más fuertes que el agua y más débiles que el H_3O^{\oplus} puede determinarse con mucha certeza. Pero fuera de este rango el agua es inútil como disolvente debido al efecto nivelante.

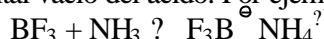
Se pueden utilizar otros disolventes anfotéricos para medir otras áreas de la tabla. En ácido acético es posible medir la acidez que en agua daría valores de pK entre -10 y 5 . Por ejemplo en ácido acético es posible distinguir entre HBr y HCl. En amoníaco se puede diferenciar entre metanol y etanol. En estos disolventes no debemos medir las concentraciones de H_3O^{\oplus} o de OH^{\ominus} , sino las concentraciones de $AcOH_2^{\oplus}$ o AcO^{\ominus} o las concentraciones de NH_4^{\oplus} o NH_2^{\ominus} . Esto es mucho más difícil que el pH. Por esta razón se utilizan otros métodos como la depresión del punto de congelación, espectroscopia

infrarroja, medidas de presión de vapor, etcétera y estos valores rara vez son tan certeros como los obtenidos en agua. Los valores obtenidos en otros disolventes pueden corregirse a la escala del agua.

Se pueden usar otros solventes no anfotéricos por ejemplo piridina, éter etílico, ácido cianhídrico, etcétera.

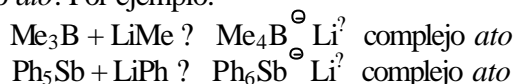
Teoría de Lewis

Al mismo tiempo que Brönsted propuso su teoría ácido-base, Lewis desarrolló una más amplia. En la teoría de Lewis una base es la misma que en la teoría de Brönsted, o sea, un compuesto con un par de electrones disponible, ya sea en un orbital no compartido o en un orbital molecular. Sin embargo, un ácido de Lewis es cualquier especie con un orbital vacío. En una reacción ácido-base de Lewis el par de electrones no compartido de la base forma un enlace covalente con el orbital vacío del ácido. Por ejemplo:



En la teoría de Lewis el protón mismo es un ácido. La ventaja de la teoría de Lewis es que explica el comportamiento de muchos más procesos. Por ejemplo el AlCl_3 y BF_3 son ácidos de Lewis ya que ambos tienen un orbital vacío que puede acomodar dos electrones.

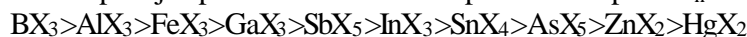
Cuando un ácido de Lewis se combina con una base para dar un ión negativo el resultado es llamado complejo *ato*. Por ejemplo:



Cuando el producto es un ión positivo tenemos una sal *onio*.



Como la acidez de Lewis depende de la base, no es posible construir una tabla cuantitativa para ácidos de Lewis como en el caso de Brönsted. Sin embargo, se han hecho aproximaciones cualitativas por ejemplo en la acidez de compuestos del tipo MX_n :



La facilidad con la que se lleva a cabo una reacción ácido-base no solo depende de la fuerza del ácido y la base, sino también de otra cualidad, llamada dureza o suavidad del ácido o la base. Esta cualidad no puede ser medida, sino solamente descrita. Las características son las siguientes:

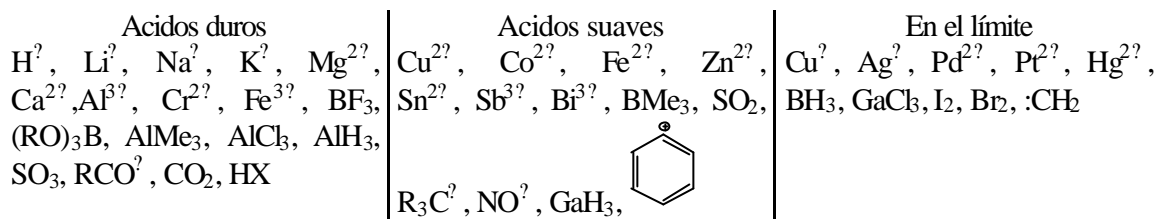
Base suave: átomo donador de baja electronegatividad, alta polarizabilidad, fáciles de oxidar. Sus electrones de valencia están unidos muy débilmente.

Base dura: átomo donador de alta electronegatividad y baja polarizabilidad, difíciles de oxidar. Sus electrones de valencia son atraídos fuertemente.

Acido suave: átomo aceptor grande, baja carga positiva, contiene electrones sin compartir en orbitales *p* o *d*. Alta polarizabilidad y baja electronegatividad.

Acido duro: átomo aceptor pequeño, gran carga positiva, sin electrones no compartidos, baja polarizabilidad y alta electronegatividad.

Bases duras	Bases suaves	En el límite
H_2O , OH^{\ominus} , F^{\ominus} , AcO^{\ominus} , $\text{SO}_4^{2\ominus}$, Cl^{\ominus} , $\text{CO}_3^{2\ominus}$, NO_3^{\ominus} , ROH , RO^{\ominus} , R_2O , NH_3 , RNH_2	R_2S , RSH , RS^{\ominus} , I^{\ominus} , R_3P , $(\text{RO})_3\text{P}$, CN^{\ominus} , RCN^{\ominus} , CO , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, C_6H_6 , H^{\oplus} , R^{\oplus}	ArNH_2 , Piridina, N_3^{\ominus} , Br^{\ominus} , NO_2^{\ominus}

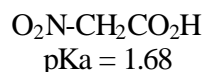
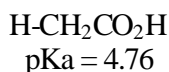


Una vez que los ácidos y bases han sido clasificadas como duros y suaves, se puede dar una regla simple: ácidos duros prefieren unirse a bases duras y ácidos suaves prefieren unirse a bases suaves. Esta regla no dice nada acerca de la fuerza ácida, sino que dice que el complejo A-B tendrá estabilidad extra si ambos son del mismo tipo. Por ejemplo son comunes los complejos formados entre etileno ($CH_2=CH_2$) y Ag^+ , Pt^{2+} y Hg^{2+} , pero complejos con Na^+ , Mg^{2+} o $AlCl_3$ son raros.

Efectos estructurales sobre la fuerza de los ácidos y bases

La estructura de una molécula puede afectar la acidez y basicidad de varias formas. En muchas moléculas dos o más de estos efectos operan y es muy difícil o imposible decir que tanto contribuye cada efecto a la fuerza ácida,

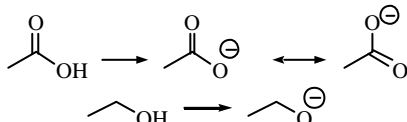
1. Efecto Inductivo. Un ejemplo de esto se ve al comparar la acidez del ácido acético (CH_3CO_2H) y del ácido 2-nitroacético ($O_2N-CH_2CO_2H$)



La única diferencia es la sustitución del grupo nitro ($-NO_2$) por H. El grupo nitro es un grupo $-I$ (electroatrayente por efecto inductivo) Los electrones en el enlace $-O-H$ del ácido 2-nitroacético están más cerca del oxígeno que en el caso del ácido acético. La densidad electrónica es mucho mayor sobre el oxígeno del primero que del segundo. Como la nube electrónica rodea menos al protón, este es más ácido y se puede perder fácilmente.

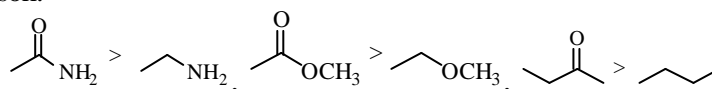
Lo anterior se puede ver de otra manera: el grupo nitro en el anión saca densidad electrónica del grupo negativo $-CO_2^-$. Cualquier efecto que saque densidad electrónica de un centro negativo es un efecto estabilizante debido a que se distribuye la carga. Por lo que los grupos $-I$ aumentan la acidez debido a que distribuyen la carga negativa del anión. En general se puede decir que "grupos $-I$ por efecto inductivo aumentan la acidez y disminuyen la basicidad, mientras que grupos $+I$ actúan en dirección opuesta".

2. Efecto Resonante. Estructuras resonantes que estabilizan un ácido pero no su base conjugada dan como resultado la disminución en la acidez. Por ejemplo:



El $CH_3CO_2^-$ es estabilizado por resonancia, por lo tanto el CH_3CO_2H es un ácido más fuerte que el CH_3CH_2OH donde no es posible la resonancia. La resonancia la podemos entender como la deslocalización de los electrones a través de orbitales moleculares o de orbitales atómico vacíos.

Otros ejemplos son:



En general el efecto resonante actúa en la misma dirección que el efecto inductivo. Grupos $-R$ (electroatrayentes por efecto resonante) y $-I$ aumentan la acidez y disminuyen la basicidad, mientras que los grupos $+R$ y $+I$ actúan en dirección opuesta. El efecto resonante predomina sobre el efecto inductivo.

3. Efecto de la Tabla Periódica. Cuando se comparan ácidos y bases de Brønsted que difieren en la posición en la tabla de un elemento tenemos que:

a) La acidez aumenta y la basicidad disminuye al ir de izquierda a derecha en una fila o periodo por lo que el orden de acidez es: $\text{CH}_4 < \text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$ y la basicidad será: $\text{CH}_3^- > \text{NH}_2^- > \text{OH}^- > \text{F}^-$. Esto se explica en base a la electronegatividad. Otro ejemplo es: $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} >> \text{CH}_3\text{CONH}_2 >> \text{CH}_3\text{COCH}_3$.

b) La acidez aumenta y la basicidad disminuye al bajar en una columna o familia de la tabla a pesar de la disminución en electronegatividad. Por lo tanto el orden de acidez será: $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ y $\text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{S}$ y el orden de basicidad será: $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3$. Esto se debe al tamaño de las especies involucradas. Por ejemplo F^- es más pequeño que I^- por lo que atrae al protón con más fuerza debido a que la carga negativa ocupa un pequeño volumen y por lo tanto está más concentrada.

En la acidez de Lewis y en compuestos de la forma MX_n :

a. Ácidos que requieren solamente de un par de electrones son más fuertes, por ejemplo $\text{GaCl}_3 > \text{ZnCl}_2$. Lo anterior se debe a la pequeña energía que gana al aceptar un par de electrones y no completar su última capa de valencia y a la carga negativa si acepta dos pares.

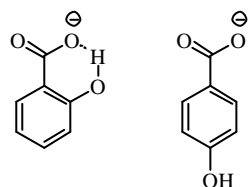
b. La acidez de MX_n disminuye al bajar en la tabla periódica debido a que el tamaño aumenta y la atracción entre el núcleo positivo y el par de electrones que atrae es débil. Por ejemplo $\text{BCl}_3 > \text{AlCl}_3$.

c. A mayor número de orbitales atómicos " d " la acidez aumenta, por lo tanto al aumentar el tamaño aumenta la acidez. Este factor contradice al anterior y los dos deben tomarse en cuenta.

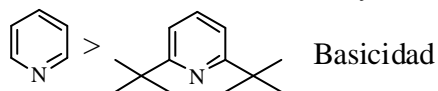
d. Un aumento en la carga positiva y disminución en el radio atómico aumenta la acidez. Por ejemplo $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+} > \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} > \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3^+$. El aumento en la carga negativa y disminución del radio atómico aumenta la basicidad: $\text{O}^{2-} > \text{OH}^-$, $\text{O}^{2-} > \text{Se}^{2-}$.

4. Efecto Estadístico. A mayor número de grupos ácidos o básicos, mayor acidez o basicidad. La primera constante de disociación es dos veces más grande que la esperada ya que existen dos hidrógenos ionizables equivalentes en el caso de los ácidos.

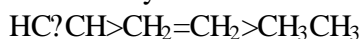
5. Puente de Hidrógeno. Compuestos cuya base conjugada sea estabilizada por formación de puente de hidrógeno intermolecular serán ácidos más fuertes que los que no lo pueden formar o que lo forman intramolecularmente.



6. Efecto Estérico. Este efecto es más común en ácidos y bases de Lewis.



7. Hibridación. A mayor carácter " s " mayor acidez.



Efecto del medio en la acidez

Los factores estructurales no son los únicos que afectan la acidez. Al principio se discutió el efecto de la temperatura. El disolvente también puede influir debido a solvatación diferencial. Si una base está más solvatada que su ácido conjugado su estabilidad aumenta en relación al ácido conjugado y será una base débil. Si un ácido está más solvatado que su correspondiente base conjugada, el ácido será más estable y será un ácido débil.

Jaime Mondragón Aguilar
27 de febrero del 2001