

# 16 Reacciones Inorgánicas

- 16.1 Ácidos y bases de Brønsted
- 16.2 Ácidos y Bases de Lewis
- 16.3 Hidruros
- 16.4 Halogenuros
- 16.5 Calcogenuros
- 16.6 Oxoácidos y sus sales
- 16.7 Compuestos de coordinación

## 16.1 Ácidos y bases de Brønsted

**Ácidos y bases de Brønsted.** El concepto de ácido-base usado hasta ahora corresponde básicamente al propuesto por Arrhenius en 1884 (ácido es la sustancia que en agua disocia protones y base la que disocia iones hidróxido). En 1923 Brønsted y Lowry propusieron unas definiciones mejoradas:

Un **ácido de Brønsted** es cualquier molécula o ion dadora de protones (iones hidrógeno,  $H^+$ ).

Una **base de Brønsted** es cualquier molécula o ion aceptora de protones (iones hidrógeno,  $H^+$ ).

Una reacción ácido-base es una transferencia de un  $H^+$  del ácido a la base  $HA + B \rightleftharpoons A^- + BH^+$ , donde  $HA$  y  $BH^+$  son ácidos y  $B$  y  $A^-$  son bases. Los ácidos y bases relacionados entre sí se dice que son *conjugados*. Así  $HA$  y  $BH^+$  son ácidos conjugados de las bases  $A^-$  y  $B$ , respectivamente. Las sustancias que son a la vez ácidos y bases de Brønsted se llaman *anfipróticas*. Ejemplos:  $H_2O$ ,  $HCO_3^-$ ,  $HS^-$ ,  $HSO_4^-$

### Ácidos y bases conjugados

<b>Ácido</b>	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
<b>Base</b>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O	HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>

El concepto ácido-base de Brønsted amplía el número de sustancias que pueden considerarse como ácidos y como bases y simplifica el estudio de las reacciones ácido-base al unificar el tratamiento de reacciones que en el concepto de Arrhenius son diferentes (disociación de ácidos y bases en agua, hidrólisis de sales, neutralización, autoionización del disolvente, etc.). Además, la definición de Brønsted no hace mención explícita del disolvente y puede ser aplicada a disolventes no acuosos como el amoníaco, e incluso a reacciones en fase gaseosa.

**Fuerza de ácidos y bases de Brønsted.** La constante del equilibrio  $HA + B \rightleftharpoons A^- + BH^+$  será tanto mayor cuanto mayor sea la fuerza del ácido y de la base. Obsérvese que eso implica que cuanto mayor sea la fuerza de un ácido menor es la de su base conjugada, y viceversa. Podemos realizar una clasificación de los ácidos (y lo mismo para las bases) por su fuerza ácida si medimos la constante de equilibrio frente a una base de referencia, por ejemplo el agua:

### Constantes de ionización de ácidos en agua a 25°C, $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

<b>HA</b>	HClO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	HF	CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O
<b>K (mol l<sup>-1</sup>)</b>					1	3,5 · 10 <sup>-4</sup>	1,8 · 10 <sup>-5</sup>	4,3 · 10 <sup>-7</sup>	5,6 · 10 <sup>-10</sup>	1,0 · 10 <sup>-14</sup>

### Constantes de ionización de bases en agua a 25°C, $B + H_2O \rightleftharpoons OH^- + BH^+$

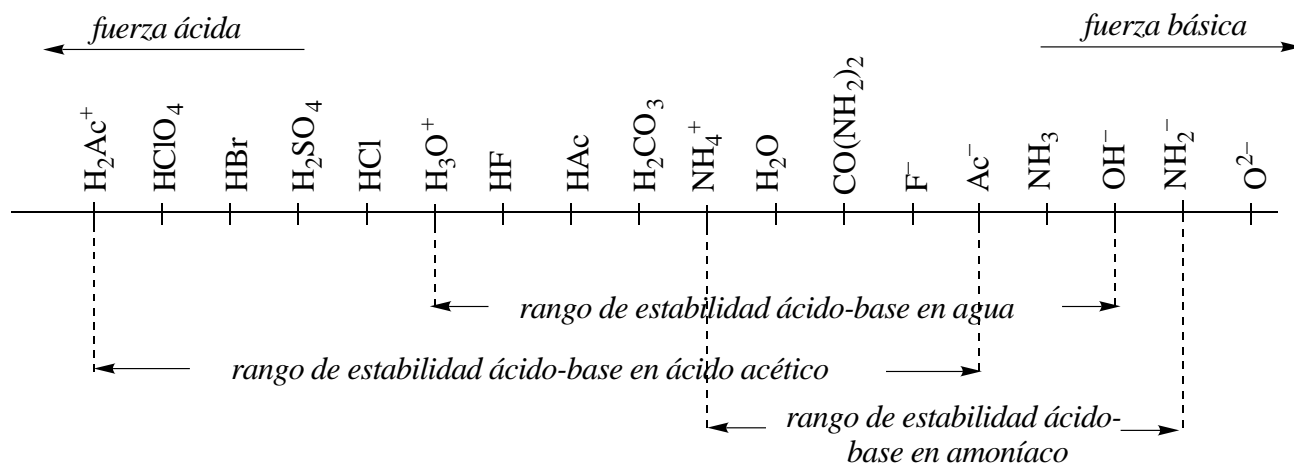
<b>B</b>	H <sub>2</sub> O	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>	OH <sup>-</sup>	NaOH	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>
<b>K (mol l<sup>-1</sup>)</b>	1,0 · 10 <sup>-14</sup>	1,3 · 10 <sup>-14</sup>	5,6 · 10 <sup>-10</sup>	1,8 · 10 <sup>-5</sup>	1			

De esta forma podemos distinguir entre ácidos (y bases) fuertes (reaccionan casi completamente con el agua) y débiles (reaccionan parcialmente). Además podemos ordenar los ácidos (y bases) débiles de acuerdo a su fuerza, pero no los fuertes.

**Efecto nivelador del disolvente.** Cualquier ácido  $HA$  que sea un donador de protones más fuerte que el  $H_3O^+$  dará su protón a la molécula de  $H_2O$ , por lo que estará completamente disociado en agua. El ácido

más fuerte que puede existir en agua es el  $\text{H}_3\text{O}^+$ . La base más fuerte que puede existir en agua es el  $\text{OH}^-$ . Se dice que, en agua, todos los ácidos más fuertes que  $\text{H}_3\text{O}^+$  son nivelados a la fuerza de éste y las bases más fuertes que  $\text{OH}^-$  son niveladas a la fuerza de ésta.

Si queremos medir la fuerza relativa de los ácidos que son fuertes en agua debemos escoger un disolvente más ácido que el agua, por ejemplo el ácido acético. Si queremos medir la fuerza relativa de las bases que son fuertes en agua, debemos escoger un disolvente más básico que el agua, por ejemplo el amoníaco. En la siguiente gráfica se recoge una escala relativa de fuerza de ácidos y de bases. Sólo las especies que están dentro del rango de estabilidad para cada disolvente pueden existir como tales en el disolvente señalado. Así no pueden existir en agua sustancias como  $\text{HCl}$  (se ioniza totalmente en  $\text{Cl}^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$ ),  $\text{NH}_2^-$  (reacciona totalmente con  $\text{H}_2\text{O}$  para dar  $\text{NH}_3$  y  $\text{OH}^-$ ) o  $\text{O}^{2-}$  (reacciona totalmente con  $\text{H}_2\text{O}$  para dar  $\text{OH}^-$ ).



## 16.2 Ácidos y bases de Lewis

**Ácidos y bases de Lewis.** Lewis formuló en 1923 una definición alternativa a la de Brønsted:

Un **ácido de Lewis** es un ion o molécula aceptor de pares electrónicos.

Una **base de Lewis** es un ion o molécula dador de pares electrónicos.

En una reacción ácido-base, el ácido y la base comparten el par electrónico aportado por la base, formando un enlace covalente,  $\text{A} + \text{:B} \rightarrow \text{A—B}$ . Todos los ácidos y bases de Brønsted son ácidos y bases de Lewis. La definición de una base de Brønsted como aceptor de  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}^+ + \text{B} \rightarrow \text{BH}^+$ , no es más que un caso particular de base de Lewis, donde  $\text{H}^+$  es el ácido de Lewis. Sin embargo, muchos ácidos de Lewis no son ácidos de Brønsted. Por ejemplo,  $\text{BF}_3$  ( $\text{BF}_3 + \text{:NH}_3 \rightarrow \text{F}_3\text{B} \leftarrow \text{NH}_3$ ) o  $\text{SO}_3$  ( $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ ). Las sustancias que pueden actuar a la vez como ácidos y bases de Lewis, se denominan *anfóteras*. Por ejemplo, el óxido de aluminio.

**Ácidos y bases blandos y duros.** En la definición de Lewis, la fuerza de un ácido se puede evaluar mediante la constante del equilibrio  $\text{A} + \text{:B} \rightleftharpoons \text{A—B}$ , donde B es una base de referencia. En realidad, la escala de fuerza ácida depende de la base escogida como referencia, de forma que un ácido puede ser más fuerte que otro frente a una base pero más débil frente a otra. Para los ácidos y bases de Lewis se han desarrollado reglas cualitativas que permiten prever su fuerza y estimar qué clases de bases preferirá un ácido determinado y viceversa. Estas reglas se basan en dividir las bases en:

- *bases duras*, que son aquellas que tienen un átomo dador cuya densidad electrónica se polariza (se deforma) difícilmente. Por ello, normalmente el átomo dador es pequeño y muy electronegativo (N, O y F). Ejemplos:  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{R}_2\text{O}$  (éteres),  $\text{NH}_3$ .
- *bases blandas* que son aquellas que tienen un átomo dador cuya densidad electrónica se polariza (se deforma) con facilidad. Los átomos dadores son generalmente menos electronegativos y mayores que los

de las bases duras (elementos no cabecera de los grupos 15 a 17). Ejemplos:  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{R}^-$ ,  $\text{RS}^-$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{RNC}$ .

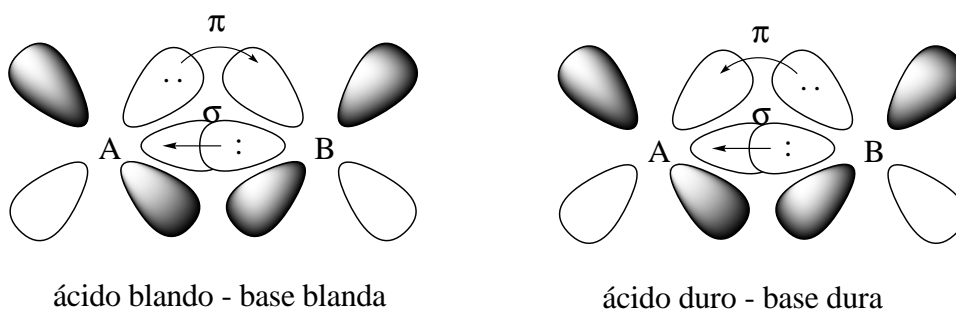
En general, las bases blandas deberían ser más fuertes que las duras pues ceden con mayor facilidad el par electrónico. Ahora bien, se ha observado que ciertos ácidos forman enlaces más estables con las bases duras que con las blandas. Los ácidos que en proporción se enlazan mejor con las bases duras reciben el nombre de *ácidos duros*. Los ácidos que en proporción se enlazan mejor con las bases blandas reciben el nombre de *ácidos blandos*. La siguiente tabla muestra una lista de ácidos blandos y duros.

<i>Ácidos duros</i>	<i>Ácidos intermedios</i>	<i>Ácidos blandos</i>
$\text{H}^+$ , $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$		$\text{Cu}^+$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Au}^+$ , $\text{Tl}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Cs}^+$
$\text{Be}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$	$\text{Pd}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pt}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$
$\text{Al}^{3+}$		$\text{Tl}^{3+}$
$\text{Si}^{4+}$		$\text{I}^+$ , $\text{Br}^+$ , $\text{HO}^+$ , $\text{RO}^+$

Para explicar este comportamiento observado experimentalmente, se pueden utilizar dos modelos complementarios:

- **modelo iónico-covalente.** Los ácidos duros se encuentran con preferencia entre los cationes metálicos ligeros y/o con alta carga, mientras que los ácidos blandos se encuentran con preferencia entre los cationes pesados y/o con baja carga. Una base dura es poco polarizable por lo que tenderá a formar enlaces con una importante componente iónica. Estos enlaces importantemente iónicos serán más fuertes cuando el catión sea un ácido duro, es decir pequeño y/o con alta carga. Una base blanda tenderá a formar enlaces con una importante componente covalente. Estos enlaces covalentes serán más fuertes con un ácido blando.

- **modelo de enlace  $\pi$ .** Es un modelo apropiado sobretodo para los cationes de los metales de transición. La característica principal de la mayor parte de ácidos blandos es la presencia de electrones en orbitales *d* débilmente sujetos (a consecuencia de la baja carga). Las bases blandas contienen ligandos con orbitales *d* vacíos en el átomo dador (P, As, S, I, etc.) o tienen orbitales  $\pi^*$  vacíos (CO o CNR). El enlace entre un ácido blando y una base blanda se encuentra reforzado por una contribución  $\pi$ . La característica principal de los ácidos duros es tener orbitales *d* vacíos que son aceptores (a consecuencia de la alta carga) y pueden recibir pares electrónicos de ligandos con átomo dador pequeño como O ó F.



En cambio, la interacción  $\pi$  entre ácidos blandos y bases duras es desfavorable ya que los dos orbitales están llenos, y la interacción  $\pi$  entre un ácido duro y una base blanda no es posible ya que los dos orbitales están vacíos.

### 16.3 Hidruros

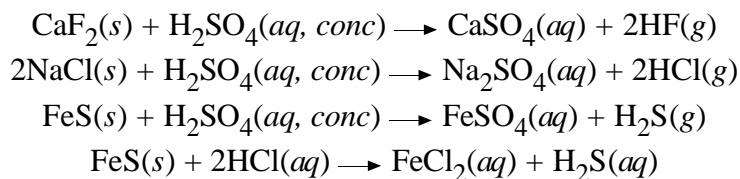
**Naturaleza de los hidruros.** Los hidruros son compuestos binarios del hidrógeno con cualquier otro elemento. La siguiente tabla recoge una división tradicional de los hidruros. Los hidruros de los grupos principales pueden ser *salinos* o *moleculares*, mientras que los hidruros caracterizados de los metales de transición son *metálicos*.

Los *hidruros salinos* son compuestos binarios del hidrógeno con los elementos más electropositivos. Son básicamente iónicos (por lo que a temperatura ambiente forman sólidos) y la carga negativa está sobre

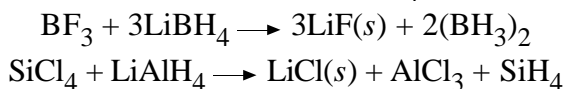


preparación directa de HF es explosiva.

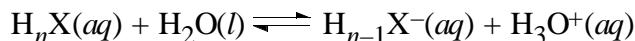
Otro método alternativo para la preparación de hidruros con hidrógeno ácido (hidruros de la derecha) es mediante una reacción de desplazamiento en la que se produce la transferencia de protones desde un ácido más fuerte a otro más débil o volátil:



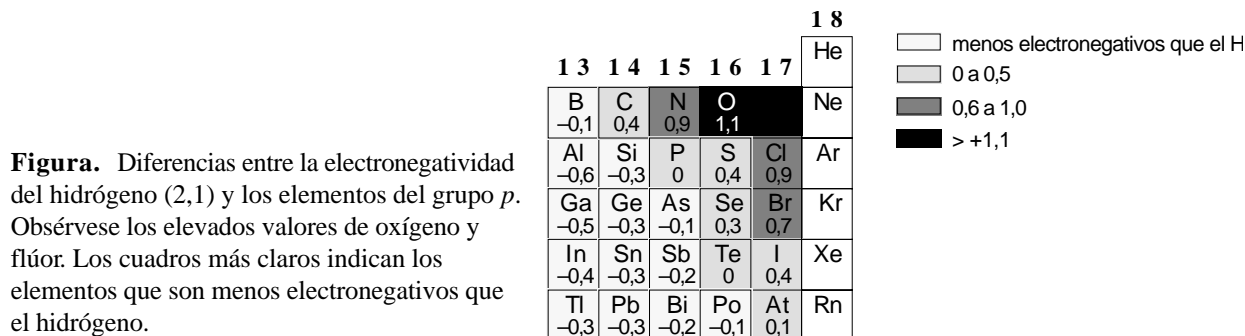
Los hidruros con hidrógeno menos positivo (hidruros del centro de la tabla periódica) se pueden preparar por desplazamiento de halogenuros por hidruros, usando  $\text{LiBH}_4$  o reactivos similares:



**Acidez de las especies  $\text{H}_n\text{X}$ .** Algunos de los hidruros  $\text{H}_n\text{X}$ , donde X es un grupo más electronegativo que el hidrógeno (ver figura) pueden ionizarse en agua:



El aumento en la polaridad del enlace  $\text{H}^{\delta+}-\text{X}^{\delta-}$  debe favorecer la fuerza del ácido. Así, el  $\text{NH}_4^+$ , con una diferencia de electronegatividad de 0,9, es un ácido de Brønsted en agua, mientras que el  $\text{CH}_4$ , con una diferencia de 0,4, no lo es. Sin embargo (ver tabla), otro factor fundamental es la fuerza del enlace  $\text{H}-\text{X}$ , de forma que el HF, con una fuerza de enlace de 562 kJ/mol es un ácido débil en agua, mientras que el HCl, con una fuerza de enlace de 431 kJ/mol, es un ácido fuerte a pesar de su menor polaridad.



**Figura.** Diferencias entre la electronegatividad del hidrógeno (2,1) y los elementos del grupo p. Obsérvese los elevados valores de oxígeno y flúor. Los cuadros más claros indican los elementos que son menos electronegativos que el hidrógeno.

<i>Acidez de las especies <math>\text{H}_n\text{X}</math></i>						
<i>Especie</i>	HF	HCl	HBr	HI	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{S}$
<i>Diferencia de electronegatividad</i>	1,3	0,9	0,7	0,4	1,1	0,4
<i>Fuerza de enlace <math>\text{H}-\text{X}</math> (kJ/mol)</i>	562	431	366	299	463	338
<i><math>K_a</math> (mol <math>\text{l}^{-1}</math>) (<math>1^{\text{a}}</math> disociación)</i>	$3,5 \cdot 10^{-4}$	ac. fuerte	ac. fuerte	ac. fuerte	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$1,32 \cdot 10^{-7}$

## 16.4 Halogenuros

**Naturaleza de los halogenuros.** Se llaman halogenuros a los compuestos binarios de los halógenos en estado de oxidación  $-1$ . Los halógenos son elementos muy electronegativos por lo que forman compuestos predominantemente iónicos con los metales de los grupos 1 y 2 y con los metales de transición en bajos estados de oxidación.

<i>Electronegatividad de los halógenos en la escala de Pauling</i>				
<i>Halógeno</i>	Flúor	Cloro	Bromo	Yodo
<i>Electronegatividad</i>	4,0	3,0	2,8	2,4

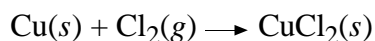
El aumento de la carga en un metal produce un aumento de su poder de polarización (y de su electronegatividad) lo que favorece el carácter covalente de sus halogenuros. Esta variación del carácter iónico-covalente de los halogenuros puede observarse en la siguiente tabla:

**Electronegatividad de los halógenos en la escala de Pauling**

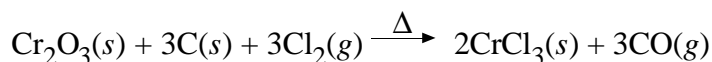
<b>Compuesto</b>	KCl	CaCl <sub>2</sub>	ScCl <sub>3</sub>	TiCl <sub>4</sub>
<b>Carácter iónico-covalente</b>	iónico	iónico	intermedio	covalente
<b>Tipo de sólido</b>	iónico	iónico		molecular
<b>Punto de fusión (°C)</b>	770	782	939	-25

Los halógenos forman halogenuros covalentes con otros halógenos, con otros no metales, y con metales de transición en altos estados de oxidación. Los halogenuros iónicos forman sólidos iónicos que, por tanto, tienen altos puntos de fusión. Los halogenuros covalentes pueden formar sólidos moleculares o, sobretudo los halogenuros límites entre los iónicos y los covalentes, sólidos covalentes monodimensionales (cadenas infinitas) o bidimensionales (capas). Por ello, pueden ser a temperatura ambiente sólidos, líquidos o gases.

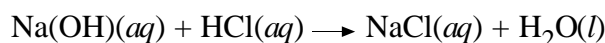
**Preparación de los halogenuros.** La mayor parte de halogenuros se pueden preparar por síntesis directa del halógeno con el metal o no metal. La facilidad con la que se produce la reacción suele corresponderse con la reactividad del halógeno  $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ . La síntesis directa suele emplearse para preparar halogenuros metálicos anhidros, en los casos en los que en agua se obtienen hidratados.



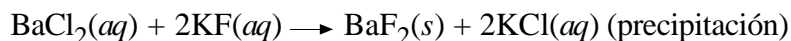
También puede partirse de un óxido en lugar del metal (en el ejemplo, el carbono reduce al cloro).



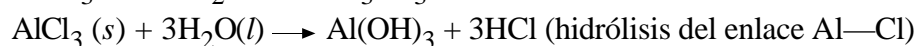
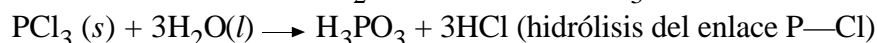
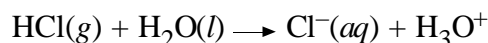
Los halogenuros de los metales más electropositivos pueden también obtenerse por reacción ácido-base entre el ácido HX y el hidróxido, óxido o carbonato:



Los halogenuros pueden también prepararse por desplazamiento:



**Reactividad de los halogenuros covalentes.** Algunos halogenuros covalentes se comportan como ácidos, aunque por razones distintas. Otros halogenuros como el  $CCl_4$  son *cinéticamente* inertes (inaccesibilidad de la esfera de coordinación).



## 16.5 Calcogenuros

**Naturaleza de los calcogenuros.** Se llaman calcogenuros a los compuestos binarios de los elementos del grupo 16 (calcógenos) en estado de oxidación  $-2$ . Los calcógenos tienen electronegatividades menores que los halogenuros, por lo que habrá más calcogenuros covalentes que halogenuros covalentes. Los calcogenuros de los grupos 1 y 2 son fundamentalmente iónicos. Sólo los óxidos de metales de transición en bajos estados de oxidación pueden considerarse iónicos. Como es lógico, al descender en el grupo (O, S, Se y Te) se produce un aumento del carácter covalente de sus compuestos con los elementos electropositivos.

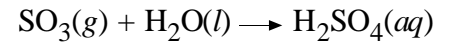
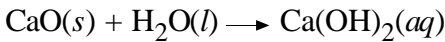
**Electronegatividad de los calcógenos en la escala de Pauling**

<b>Calcógeno</b>	Oxígeno	Azufre	Selenio	Teluro
<b>Electronegatividad</b>	3,4	2,5	2,4	2,1

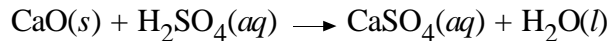
Los calcogenuros covalentes se presentan como sólidos moleculares o covalentes en capas o en cadenas. Los sólidos moleculares se dan preferentemente entre los óxidos de elementos de pequeño tamaño, ya que en dichos casos se favorece la existencia de enlaces dobles  $M=O$  y por tanto la naturaleza monómera del compuesto. Así  $SO_2$  y  $N_2O_3$  forman moléculas discretas mientras que  $SeO_2$  y  $As_2O_3$  forman redes.

**Óxidos.** Los óxidos de elementos de la izquierda son básicos mientras que los de la derecha son ácidos

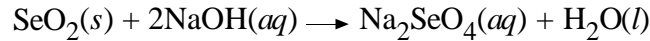
(recordar que el anión  $O^{2-}$  no es estable en agua).



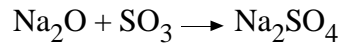
Los óxidos básicos reaccionan con ácidos y los óxidos ácidos con hidróxidos.



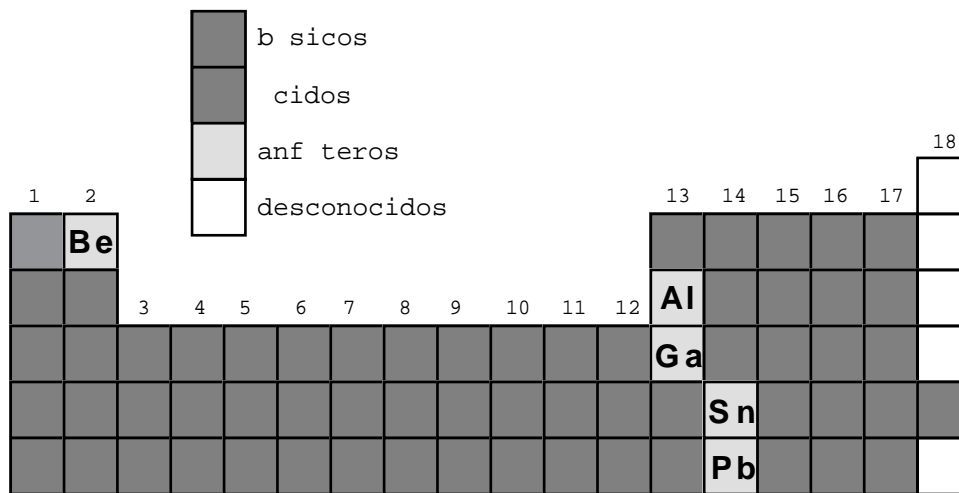
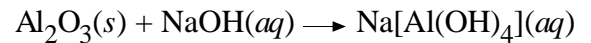
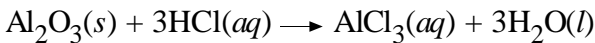
De esta forma se pueden disolver los óxidos más insolubles (por ejemplo los sólidos covalentes formados por redes).



Los óxidos ácidos pueden reaccionar con los óxidos básicos:

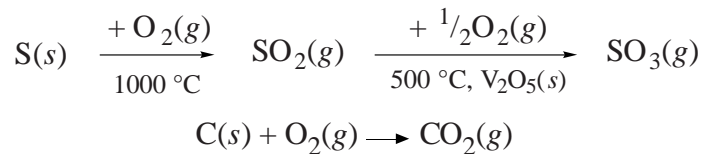


Algunos óxidos tienen tanto comportamiento ácido como básico (son anfóteros).

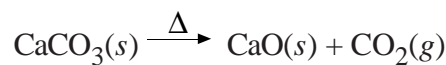


Las diferentes clases de óxidos en la tabla periódica

**Preparación.** El método más general es la síntesis directa a partir de los elementos.



Los óxidos metálicos pueden prepararse por descomposición térmica de los carbonatos.



## 16.6 Oxoácidos y sus sales

Los oxoácidos y oxoaniones pueden clasificarse en sencillos, catenados y condensados.

**Oxoácidos y oxoaniones sencillos.** Los oxoácidos sencillos constan de un átomo de un no metal al que está enlazado uno o más grupos oxhidrilo,  $-OH$ , más quizá, átomos de oxígeno adicionales no enlazados al hidrógeno, lo que conduce a la fórmula general  $XO_m(OH)_n$ . El  $H^+$  unido al oxígeno se puede eliminar más o menos fácilmente, dando lugar a un oxoanión.

Además de los no metales, los metaloides y algunos metales de transición en altos estados de oxidación forman oxoácidos o oxoaniones. También los hidróxidos de berilio y aluminio tienen carácter ácido. En algunos casos sólo se conocen los oxoaniones en forma de sales y no los correspondientes oxoácidos. En el caso del ácido fosforoso, uno de los hidrógenos está directamente unido al fósforo y no presenta carácter ácido.

**Oxoácidos y oxoaniones sencillos de los no metales**

<b>Grupo 13</b>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (no hay boratos sencillos)			
<b>Grupo 14</b>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> * SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	H <sub>4</sub> GeO <sub>4</sub> * GeO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	
<b>Grupo 15</b>	HNO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> HNO <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> PHO <sub>3</sub> PHO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	
<b>Grupo 16</b>		H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub> * TeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> Te(OH) <sub>6</sub> TeO(OH) <sub>5</sub> <sup>-</sup>
<b>Grupo 17</b>	HO <sub>F</sub> OF <sup>-</sup>	HClO ClO <sup>-</sup> HClO <sub>2</sub> ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> HClO <sub>3</sub> ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  HClO <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HBrO BrO <sup>-</sup> HBrO <sub>2</sub> BrO <sub>2</sub> <sup>-</sup> HBrO <sub>3</sub> BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  HBrO <sub>4</sub> BrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HIO IO <sup>-</sup>   HIO <sub>3</sub> IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub> <sup>3-</sup> H <sub>2</sub> IO <sub>6</sub> <sup>3-</sup> HIO <sub>4</sub> IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>

\* No se conoce

**Fuerza ácida de los oxoácidos sencillos.** El carácter ácido de los oxoácidos se debe a la polarización que M provoca en el enlace O–H, lo que permite la eliminación más o menos sencilla de H<sup>+</sup>. Esta polarización será tanto mayor cuanto mayor sea la electronegatividad de M. Este razonamiento simple nos permite comprender las siguientes tendencias observadas en la fuerza ácida de los oxoácidos:

- Manteniendo constante el estado de oxidación, la fuerza ácida aumenta al desplazarnos hacia la derecha en un período:

Al(OH) <sub>3</sub> Anfótero	HNO <sub>2</sub> Ácido muy débil ( $K_a = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ )	HClO <sub>2</sub> Ácido débil ( $K_a = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ )
---------------------------------	--	---

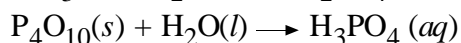
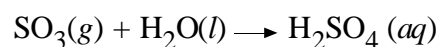
- Manteniendo constante el estado de oxidación, la fuerza ácida decrece al bajar en un grupo.

As(OH) <sub>3</sub> Ácido débil	Sb(OH) <sub>3</sub> Anfótero	Bi(OH) <sub>3</sub> Base débil
------------------------------------	---------------------------------	-----------------------------------

- La fuerza ácida aumenta al aumentar el estado de oxidación.

HClO Ácido débil	HClO <sub>2</sub> Ácido semifuerte	HClO <sub>3</sub> Ácido fuerte	HClO <sub>4</sub> Ácido muy fuerte
---------------------	---------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------------

**Preparación de oxoácidos sencillos.** Con frecuencia, los oxoácidos pueden ser obtenidos por reacción de los óxidos con agua:

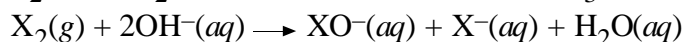


También se obtienen en algunos casos por desplazamiento de una sal por otro ácido como ácido sulfúrico:

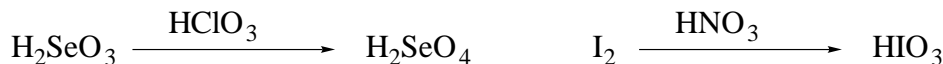




Los oxoácidos XOH, donde X = Cl, Br, I, pueden obtenerse por reacción entre halógeno y agua.

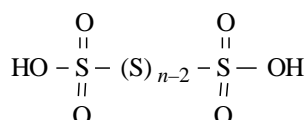


A partir de XOH pueden obtenerse otros oxoácidos en estados superiores de oxidación. La oxidación desde un estado de oxidación inferior a otro superior es otro método general de preparación de oxoácidos.

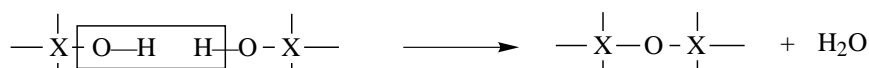


Recordemos que otro método de obtener oxoácidos es por hidrólisis de halogenuros covalentes (ver 16.3).

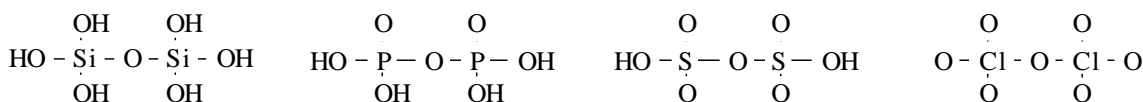
**Oxoácidos catenados.** Son oxoácidos que contienen dos o más átomos de los no metales unidos directamente entre sí. Por ejemplo, los ácidos politiónicos  $H_2S_nO_6$  ( $n \geq 2$ ).



**Oxoácidos condensados.** Estas sustancias constan de dos o más átomos de los no metales unidos por medio de puentes de oxígeno. Se producen primordialmente en el tercer período y sucesivos. Pueden considerarse formalmente como derivados de los oxoaniones sencillos por pérdida de moléculas de agua. (Eso no implica que se puedan preparar en todos los casos por deshidratación del oxoácido sencillo.) En el caso de oxoácidos sencillos  $H_nXO_4$ , la pérdida de una molécula de agua lleva a oxoácidos de fórmula general  $H_mX_2O_7$  llamados *piro*, en los que dos tetraedros comparten un vértice.

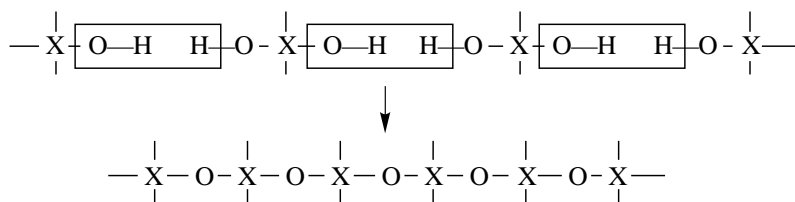


**Oxoácidos, óxidos y oxoaniones "piro"**

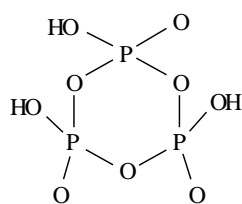


<b>Oxoácido</b>	$H_6Si_2O_7$	$H_4P_2O_7$	$H_2S_2O_7$	$Cl_2O_7$
<b>Oxoanión</b>	$Si_2O_7^{6-}$	$P_2O_7^{4-}$	$S_2O_7^{2-}$	

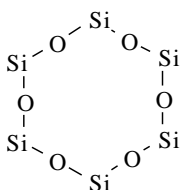
Por la pérdida de dos moléculas de agua, se forman oxoácidos *meta*, que forman cadenas infinitas o ciclos, en los que cada tetraedro comparte dos vértices. La fórmula general de estos oxoácidos es  $(H_mXO_3)_x$ .



Al compartirse dos vértices, se pueden formar estructuras infinitas en cadenas. Un ejemplo es el anión del mineral *espodumena*  $LiAl(SiO_3)_2$ .



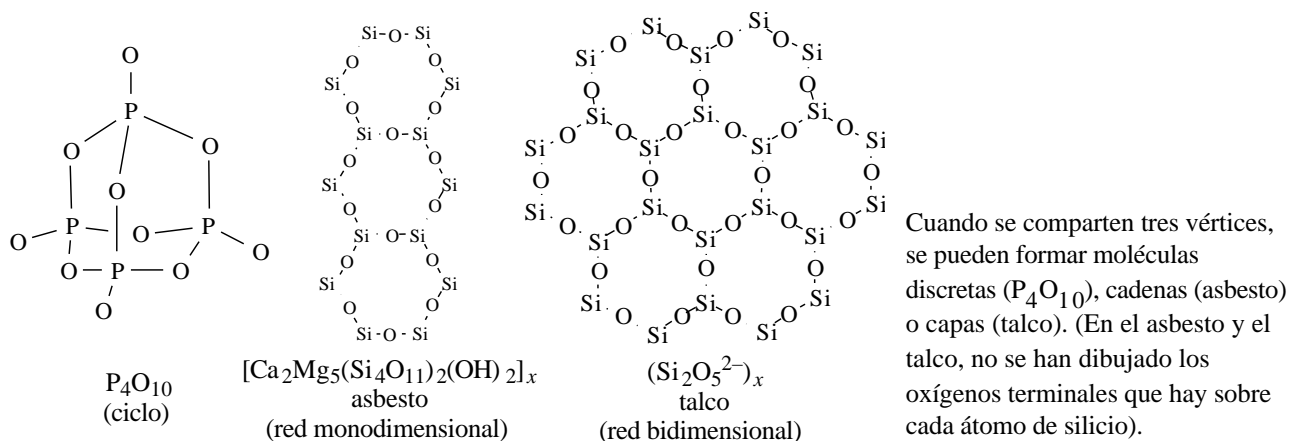
$H_3P_3O_9$   
(anión cíclico)



$Be_3Al_2(Si_6O_{18})$   
Mineral Berilo  
(anión cíclico)

Otra posibilidad es la formación de ciclos, como los de los ejemplos de la izquierda, dando lugar a moléculas discretas. (En el anión  $Si_6O_{18}^{12-}$ , no se han dibujado los dos oxígenos terminales situados sobre cada silicio)

Por la pérdida de tres moléculas de agua, se pueden formar estructuras más complejas, en las que cada tetraedro comparte tres vértices. La fórmula general de estos oxoácidos es  $(H_mX_2O_5)_x$ .



Por la pérdida de cuatro moléculas de agua, se pueden formar estructuras más complejas, en las que cada tetraedro comparte los cuatro vértices. Este es el caso del cuarzo ( $SiO_2$ )<sub>x</sub>, que forma una red tridimensional.

<b>Oxoaniones y óxidos de los no metales formados por condensación de unidades <math>XO_4</math></b>				
	Silicio	Fósforo	Azufre	Cloro
<b>Aniones sencillos (sin puentes <math>X-O-X</math>)</b> Moléculas o iones moleculares discretos	$SiO_4^{4-}$	$PO_4^{3-}$	$SO_4^{2-}$	$ClO_4^-$
<b>Aniones "piro" (un puente <math>X-O-X</math>)</b> Moléculas o iones moleculares discretos (dímeros)	$Si_2O_7^{6-}$	$P_2O_7^{4-}$	$S_2O_7^{2-}$	$Cl_2O_7$
<b>Aniones "meta" (dos puentes <math>X-O-X</math>)</b> Moléculas o iones moleculares discretos o en cadenas	$(SiO_3)_x^{2x-}$	$(PO_3)_x^{x-}$	$(SO_3)_x$ (en sólido)	
<b>Tres puentes <math>X-O-X</math></b> Moléculas o iones moleculares discretos, cadenas o láminas	$(Si_2O_5)_x^{2x-}$	$(P_2O_5)_2$		
<b>Cuatro puentes <math>X-O-X</math></b> Redes tridimensionales	$(SiO_2)_x$			

**Solubilidad de las sales de oxoaniones sencillos.** Al igual que para el resto de sales, la energía de red es generalmente el factor que determina mayormente la solubilidad de estas sales, de forma que la solubilidad disminuye al aumentar la energía de red, es decir al aumentar la carga de los iones y al disminuir su tamaño. Como reglas específicas de solubilidad pueden darse las siguientes:

1. Todos los acetatos, cloratos, nitratos, nitritos y percloratos son solubles.
2. Los sulfatos son solubles excepto los de  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  y  $Pb^{2+}$  que son muy poco solubles.
3. Sólo son solubles los hidróxidos, carbonatos, cromatos, sulfitos y fosfatos alcalinos y de amonio.
4. Las sales ácidas suelen ser solubles.

## 16.7 Compuestos de coordinación

Un complejo es el resultado de la interacción entre un *átomo central* ácido de Lewis y una o varias bases de Lewis, llamadas *ligandos*, que resulta en la formación de un enlace covalente coordinado. Por eso los complejos reciben también el nombre de compuestos de coordinación. El conjunto puede ser neutro, catiónico o aniónico. Los ligandos forman la *primera* esfera de coordinación, mientras que los contraiones forman la *segunda* esfera.

El átomo central tiene que disponer de orbitales vacíos capaces de aceptar pares electrónicos. Por ello habitualmente es un catión metálico. Sin embargo, los cationes de los grupos 1 y 2, al disponer de orbitales con poca tendencia a aceptar pares electrónicos, tienen poca tendencia a formar complejos. Los metales de transición tienen una elevada tendencia a formar complejos. Por ejemplo, muchos cationes de metales de transición en disolución acuosa se encuentran formando aquocomplejos, por ejemplo  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ .

Los enlaces formados por los cationes metálicos en altos estados de oxidación o por los no metales suelen describirse mejor como enlaces covalentes normales (no coordinados) por lo que sus compuestos no suelen considerarse como complejos.

A menudo, sólo se consideran como complejos las sustancias que contienen ligandos que tienen existencia libre. Algunos ejemplos de ligandos se recogen en la siguiente tabla.

<i>Ligandos comunes en los complejos (en negrita el átomo que generalmente actúa como dador)</i>						
<i>Monodentados (generalmente)</i>	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	CO	NO	CN <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>
	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
	SCN <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	ONO <sup>-</sup>		
<i>Bidentados</i>	<sup>-</sup> OOC-COO <sup>-</sup>	oxalato		H <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	etilenodiamina	

**Tipos de ligandos.** Los ligandos pueden clasificarse en

- **monodentados:** aquellos que tienen un sólo átomo dador. Los ligandos cuyo átomo dador tiene más de un par electrónico que puede ser cedido, pueden coordinarse de forma *terminal* o *punte*.
- **polidentados** (bi-, tri-, etc): aquellos que tienen más de un átomo dador. Los ligandos bidentados pueden coordinarse de forma *quelato* (los dos átomos dadores unidos al mismo metal) o *punte* (cada átomo dador unido a un metal diferente).

**Número o índice de coordinación.** El *número de coordinación* es el número total de átomos unidos al átomo central en un complejo. Los índices de coordinación y geometrías más habituales son:

<i>Índices de coordinación más habituales en complejos</i>							
<i>Índice de coordinación</i>	2	3	4	4	5	6	
<i>Geometría</i>	lineal	triangular plana	plano-cuadrada	tetraédrica	bipirámide trigonal	octaédrica	

**Isomería en los complejos.** *Isómeros* son compuestos que contienen el mismo número de los mismos átomos pero distribuidos diferentemente. En química de la coordinación es habitual la existencia de isómeros. Podemos distinguir dos grandes grupos de isomerías:

- **isomería estructural:** los átomos están enlazados de diferente forma. Algunos ejemplos:
  - isomería de ionización: [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Br]SO<sub>4</sub> y [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]Br.
  - isomería de hidratación: [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> y [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O.
  - isomería de enlace: [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (nitro) y [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>ONO]<sup>2+</sup> (nitrito).

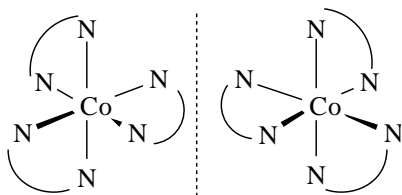
Los compuestos anteriores tienen distintas propiedades y son sustancias diferentes.

- **estereoisomería:** los átomos están enlazados de la misma forma pero varía la disposición espacial.
  - isomería geométrica:



Cada isómero es una especie química diferente aunque a veces sus propiedades son semejantes.

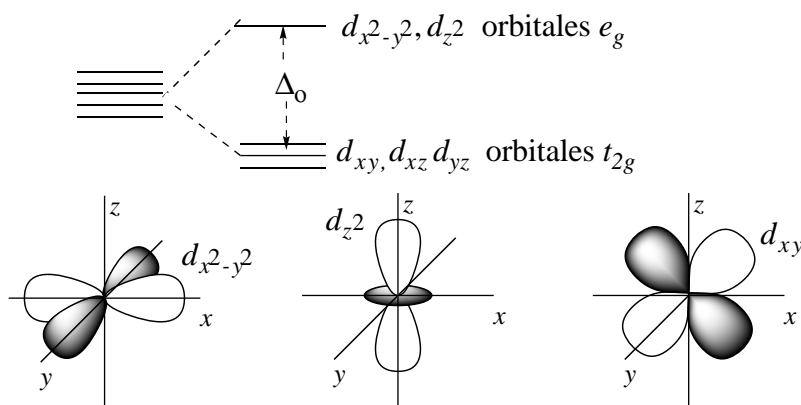
- **isomería óptica:** ocurre cuando un complejo y su imagen en el espejo no son superponibles. Cada isómero recibe el nombre de *enantiómero* y la molécula se dice que es *quiral*. En química de la coordinación este tipo de isomería se da habitualmente en complejos octaédricos. Ejemplo, [Co(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> (en = etilenodiamina = H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>).



Los enantiómeros tienen idénticas propiedades físicas y químicas salvo que pueden reaccionar de forma diferente con otros compuestos quirales, y que desvían de diferente forma la luz polarizada (son ópticamente activos). Cuando se sintetiza un compuesto quiral a partir de compuestos no quirales, se obtiene una *mezcla racémica* (una mezcla que contiene idénticas cantidades de ambos

enantiómeros y que es ópticamente inactiva).

**Teoría del campo ligando.** Aunque la teoría de orbitales moleculares (y la TEV) es aplicable también a los complejos dando una explicación completa de su estabilidad y propiedades, la teoría del campo ligando es un modelo simple que permite discutir ciertas propiedades de los complejos de los metales de transición como estabilidades relativas, coloración, magnetismo, etc. En un catión libre de un metal de transición, los cinco orbitales  $d$  tienen la misma energía. Cuando se acercan los ligandos para formar el complejo, los orbitales situados en la dirección de acercamiento de los ligandos se verán desestabilizados con respecto al resto, tendrán una menor tendencia a llenarse ya que un electrón en ellos sufrirá las repulsiones de los pares electrónicos de los ligandos. En concreto, en un complejo octaédrico se diferenciarán dos niveles de energía llamados  $t_{2g}$  y  $e_g$ .



La separación de energía ( $\Delta_o$ ) entre los dos conjuntos de orbitales se llama *desdoblamiento del campo ligando*. Los orbitales se llenan aplicando el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund. Sin embargo, al introducir el cuarto electrón, éste se puede introducir tanto en un orbital  $t_{2g}$ , experimentando una repulsión con el otro electrón que lo ocupa que se llama *energía de apareamiento (P)*, o en  $e_g$ , donde sufre la repulsión  $\Delta_o$  de los ligandos. La configuración adoptada será la que tenga una menor energía global. Los ligandos que crean altos campos como  $\text{NH}_3$ , favorecen las configuraciones de *bajo espín*, mientras que los ligandos de bajo campo como  $\text{F}^-$  favorecen las configuraciones de *alto espín*. Una *serie espectroquímica* es una ordenación de ligandos de acuerdo al desdoblamiento  $\Delta_o$  que producen.

#### Configuraciones electrónicas de los complejos octaédricos $d^n$

Núm. de electrones $d$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
bajo espín	$t_{2g}^1$	$t_{2g}^2$	$t_{2g}^3$	$t_{2g}^4$	$t_{2g}^5$	$t_{2g}^6$	$t_{2g}^6 e_g^1$	$t_{2g}^6 e_g^2$	$t_{2g}^6 e_g^3$	$t_{2g}^6 e_g^4$
alto espín				$t_{2g}^3 e_g^1$	$t_{2g}^3 e_g^2$	$t_{2g}^4 e_g^2$	$t_{2g}^5 e_g^2$			

#### Serie espectroquímica

##### Ligandos de campo fuerte

$\text{CN}^-$     $\text{CO}$     $\text{NO}_2^-$     $\text{NH}_3$

##### Ligandos de campo débil

$\text{H}_2\text{O}$     $\text{OH}^-$     $\text{F}^-$     $\text{SCN}^-$     $\text{Cl}^-$     $\text{Br}^-$     $\text{I}^-$

**Color de los complejos.** Muchos complejos de metales de transición son coloreados debido a que la energía  $\Delta_o$  se corresponde a la frecuencia de la luz visible. Algunos complejos pueden absorber luz visible pasando un electrón de un nivel  $t_{2g}$  a uno  $e_g$ , con lo que mostrarán el color complementario (un complejo que absorba el verde presentará una coloración roja y viceversa).

#### Bibliografía

Ver bibliografía del Tema 15.

#### Seminarios

- 16.1 Identifica los dos pares conjugados ácido-base en cada una de las siguientes reacciones:
- $C_2H_3O_2^- + H_2O \rightleftharpoons HC_2H_3O_2 + OH^-$
  - $HF + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + F^-$
  - $Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightleftharpoons ZnO_2^{2-} + 2H_2O$
  - $O^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2OH^-$
  - $HCN + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2CN^+ + HSO_4^-$
- 16.2 Escribe las reacciones de autoionización para las siguientes sustancias:
- $H_2O(l)$ ; b)  $NH_3(l)$ ; c)  $HCN(l)$ .
- 16.3 El sulfuro de hidrógeno es un ácido más fuerte que la fosfina. ¿Qué puede concluirse sobre las fuerzas de sus bases conjugadas,  $HS^-$  y  $PH_2^-$ .
- 16.4 La constante ácida del  $H_2S$  en agua es  $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ . ¿Puedes sugerir un disolvente en el que la constante ácida sea mayor y otro en el que sea menor?
- 16.5 El amoníaco es una base débil en agua. ¿Lo es también en ácido acético?.
- 16.6 El ácido acético en el disolvente ácido sulfúrico, ¿esperas que sea un ácido o una base?. ¿Y el ácido perclórico?. Escribe la reacción del ácido acético y el perclórico con el disolvente.
- 16.7 Indica si esperas que las siguientes sustancias sirvan como ácidos o bases de Lewis:
- $AlCl_3$ ; b)  $OH^-$ ; c)  $Br^-$ ; d)  $H_2O$ ; e)  $NH_3$ ; f)  $Fe^{3+}$ .
- 16.8 Los valores de  $pK_a$  para la hidrólisis de  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ , son 14,6, 12,7 y 11,4 respectivamente. Explica dicha tendencia.
- 16.9 ¿Quién crees que tiene mayor a) poder reductor,  $Fe^{3+}$  o  $Fe^{2+}$ ?; b) fuerza ácida,  $Fe^{3+}$  o  $Fe^{2+}$ ?; c) poder oxidante,  $Cl_2$  o  $F_2$ ?; d) poder reductor,  $Li$  o  $Ca$ ?
- 16.10 Clasifica las siguientes sustancias como ácidos o como bases, de acuerdo a los criterios que conozcas:
- $H_2SO_4$ ; b)  $SO_2$ ; c)  $BCl_3$ ; d)  $H_2O$ ; e)  $Ti^{2+}$ ; f)  $NH_4Cl$ ; g)  $LiOH$ ; h)  $F^-$ .
- 16.11 ¿Es  $SiO_2 + CaO \longrightarrow CaSiO_3$  una reacción ácido-base de Brønsted? ¿Y de Lewis?
- 16.12 ¿Cuál es la diferencia entre una sustancia anfótera y una anfiprótica?
- 16.13 Di si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones:
- Un ácido y su base conjugada reaccionan entre sí para formar sal más agua.
  - El ácido agua es su propia base conjugada.
  - La base conjugada de un ácido débil es una base fuerte.
  - El  $HNO_3$  es un ácido en  $NH_3$  líquido.
  - El  $BF_3$  es una base de Lewis.
- 
- química de los elementos de los grupos principales**
- 16.14 Escribe una ecuación para la reacción que ocurre cuando el hidruro de sodio se agrega sobre:
- agua, b) amoníaco líquido.
- 16.15 Predice el orden de la fuerza ácida de cada uno de los siguientes pares de ácidos protónicos:
- $H_2S$  y  $HBr$ ; b)  $HF$  y  $HCl$ ; c)  $H_2S$  y  $H_2Se$ .
- 16.16 ¿Cuál de los siguientes compuestos esperas que tenga el punto de fusión más alto,  $CaF_2$  o  $SF_2$ ?
- 16.17 ¿Por qué a temperatura ambiente los óxidos de los metales son sólidos, mientras que muchos de los no metales tienden a ser gases?
- 16.18 Las propiedades del  $CO_2$  (el sólido es fácil comprimirlo y sublima a 195 K) son muy diferentes a las del  $SiO_2$  (es muy duro y tiene un punto de fusión de 1 883 K). ¿Qué diferencia estructural crees que hay entre ambos compuestos que justifica esa diferencia de propiedades? Explica esta diferencia de comportamiento en términos de los enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  relativos de las especies moleculares  $CO_2$  y  $SiO_2$ .
- 16.19 Indica tres métodos de preparación de óxidos y escribe la reacción química de cada uno de ellos.

- 16.20 Escribe una ecuación para la reacción que ocurre cuando se añade agua a cada compuesto:  
a)  $K_2O$ , b)  $SO_2$ , c)  $Na$ , d)  $P_2O_5$ , e)  $PCl_3$ .
- 16.21 Escribe un método de preparación de ácido fosfórico.
- 16.22 ¿Cuál de los siguientes pares de ácidos crees que será el más fuerte?  
a)  $HBrO_3$  o  $HBrO$ , b)  $HClO$  o  $HBrO$ , c)  $H_2SO_3$  o  $H_2SeO_3$ , d)  $HIO$  o  $HIO_2$ .
- 
- química de la coordinación**
- 16.23 Identifica los ligandos y sus cargas, el átomo central y su carga, y el índice de coordinación para los complejos:  
a)  $[Cr(NH_3)_2(H_2O)_2Br_2]^+$ ; b)  $[Co(C_2O_4)_2Cl_2]^{3-}$ ; c)  $K_3[Au(CN)_4]$ ; d)  $[Mo(CO)_4Br_2]$ ;  
e)  $[Co(CN)_5(OH)]^{3-}$ .
- 16.24 Clasifica los siguientes ligandos en monodentados, bidentados, etc.:  
a)  $P(CH_3)_3$ ; b)  $H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$ ; c)  $^-OOC-CH_2-COO^-$ ; d)  $H_2O$ ; e)  $CO_3^{2-}$ .
- 16.25 Esquematiza la geometría de  
a) *cis*- $[Cu(H_2O)_2Br_4]^{2-}$ ; b)  $[Co(H_2O)_2Cl_2]$  (tetraédrico); c)  $[Ag(CN)_2]^-$ ; d)  $[Cu(C_2O_4)_3]^{4-}$ ;  
e) *cis*- $[Ni(H_2O)_2Cl_2]$ .
- 16.26 ¿Cuáles de los siguientes complejos muestran isomería geométrica? Dibuja las estructuras de los posibles isómeros.  
a)  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ; b)  $[Fe(H_2O)_2Cl_3Br]^-$ ; c)  $[Fe(H_2O)_2Cl_2Br_2]^-$ .
- 16.27 ¿Cuántos isómeros geométricos existen del compuesto de coordinación  $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ ?
- 16.28 ¿Por qué no puede haber isómeros geométricos en compuestos tetraédricos?
- 16.29 ¿Cuál de los siguientes iones metálicos formarán complejos octaédricos paramagnéticos con ligandos de alto campo? ¿Y con ligandos de bajo campo?  
a)  $Mn^{3+}$ , b)  $Co^{3+}$ , c)  $Rh^{3+}$ , d)  $Ti^{2+}$ , e)  $Mo^{2+}$ , f)  $Fe^{2+}$ .
- 16.30 ¿Por qué  $[CoF_6]^{3-}$  es paramagnético y  $[Co(CN)_6]^{3-}$  es diamagnético?

### Soluciones a los seminarios

- 16.1 Ácido/Base: a)  $HC_2H_3O_2/C_2H_3O_2^-$ ,  $H_2O/OH^-$ ; b)  $HF/F^-$ ,  $NH_4^+/NH_3$ ; c)  $Zn(OH)_2/ZnO_2^-$ ,  $H_2O/OH^-$ ;  
d)  $OH^-/O^{2-}$ ,  $H_2O/OH^-$ ; e)  $H_2CN^+/HCN$ ,  $H_2SO_4/HSO_4^-$ .
- 16.2 a)  $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ ; b)  $2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$ ; c)  $2HCN \rightleftharpoons H_2CN^+ + CN^-$ .
- 16.3 Si  $H_2S$  es más ácido que  $PH_3$ , entonces  $HS^-$  es menos básico que  $PH_2^-$ .
- 16.4 La fuerza ácida será mayor en un disolvente más básico que el agua como es el  $NH_3$  y menor en un disolvente más ácido como es el ácido acético.
- 16.5 No. En ácido acético es una base fuerte (ver figura en apartado 16.1).
- 16.6 El ácido acético será una base y el ácido perclórico un ácido (ver figura en apartado 16.1).
- 16.7 Ácidos de Lewis:  $AlCl_3$ ,  $Fe^{3+}$ . Bases de Lewis:  $OH^-$ ,  $Br^-$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ .
- 16.8 La hidrólisis de un catión es tanto más favorable cuanto mayor es su fuerza ácida (capacidad de atraer pares electrónicos de una base), y esta fuerza es tanto mayor cuanto menor sea su tamaño y mayor su carga. Por ello el orden de acidez es  $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+$ , y en ese orden disminuye su hidrólisis (al disminuir la hidrólisis, disminuye  $K_a$  y aumenta  $pK_a$ ).
- 16.9 a)  $Fe^{2+}$ ; b)  $Fe^{3+}$ ; c)  $F_2$ ; d)  $Li$ .
- 16.10 Ácidos: a), b), c), e) y  $NH_4^+$  en f). Bases:  $Cl^-$  en f), g) y h). Sustancia anfiprótica:  $H_2O$ .
- 16.11 Es una reacción ácido-base de Lewis pero no de Brønsted.
- 16.12 Ver teoría.
- 16.13 a) Falso, b) falso, c) falso, d) cierto, e) falso.
- 16.14 a)  $NaH + H_2O \longrightarrow NaOH + H_2$ ; b)  $NaH + NH_3 \longrightarrow NaNH_2 + H_2$ .
- 16.15 Más ácidos son: a)  $HBr$ ; b)  $HCl$ ; c)  $H_2S$ .
- 16.16  $CaF_2$  porque es una sustancia iónica, mientras que  $SF_2$  es molecular.
- 16.17 Los óxidos de los metales son en muchos casos sustancias iónicas mientras que muchos óxidos de los no metales son moleculares.
- 16.18 El carbono es más pequeño que el silicio, lo que la estabiliza los enlaces dobles. El  $CO_2$  es un sólido molecular formado por moléculas  $O=C=O$ , mientras que el  $SiO_2$  es un sólido covalente tridimensional en el que cada átomo de oxígeno está unido mediante enlaces sencillos a dos átomos de silicio:  $-Si-O-Si-O-$ .

16.19 Ver teoría.

16.20 a)  $K_2O + H_2O \rightarrow 2KOH$ ; b)  $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$ ; c)  $2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$ ;  
 d)  $P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$ ; e)  $PCl_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl$ .

16.21  $P_4 + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5$ ;  $P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$ .

16.22 a)  $HBrO_3$ ; b)  $HClO$ ; c)  $H_2SO_3$ ; d)  $HIO_2$ .

16.23 a) Ligandos:  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $Br^-$ . Átomo central:  $Cr^{3+}$ . Índice de coordinación: 6.

b) Ligandos:  $C_2O_4^{2-}$  (bidentado),  $Cl^-$ . Átomo central:  $Co^{3+}$ . Índice de coordinación: 6.

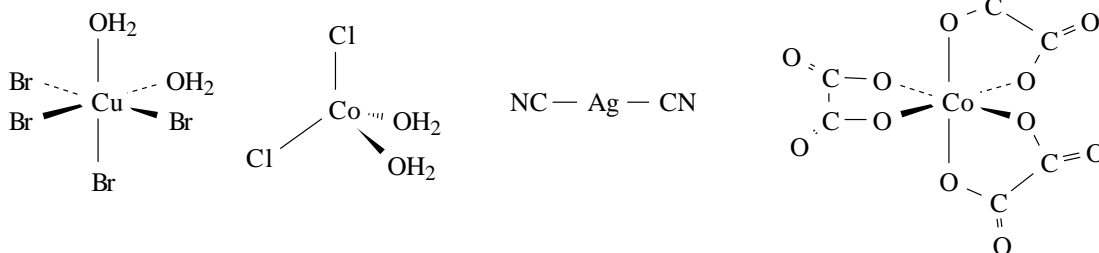
c) Ligandos:  $CN^-$ . Átomo central:  $Au^+$ . Índice de coordinación: 4.

d) Ligandos:  $CO$ ,  $Br^-$ . Átomo central:  $Mo^{2+}$ . Índice de coordinación: 6.

e) Ligandos:  $OH^-$ ,  $CN^-$ . Átomo central:  $Co^{3+}$ . Índice de coordinación: 6.

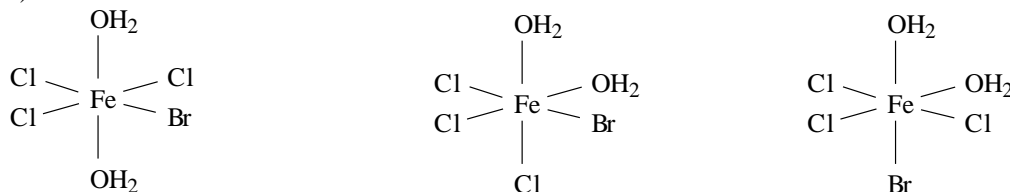
16.24 a) Monodentado; b) tridentado; c) bidentado; d) monodentado; e) bidentado.

16.25

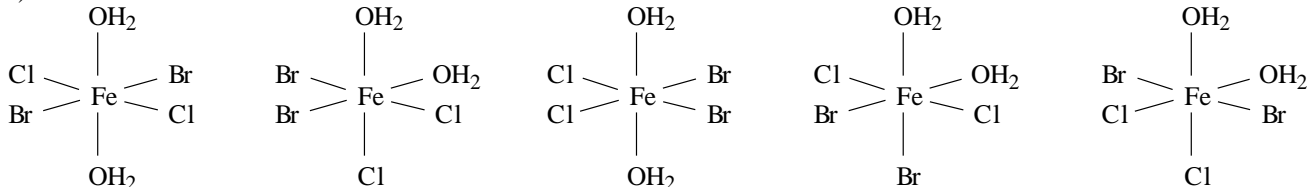


16.26 a) Un sólo isómero.

b)



c)



16.27



16.28 Porque las cuatro posiciones de coordinación de un tetraedro tienen siempre la misma disposición espacial relativa entre sí.

	<b>Catión</b>	<b>Configuración del catión</b>	<b>Configuración del complejo</b>	<b>Magnetismo</b>
a)	$Mn^{3+}$	$d^4$	$t_{2g}^3 e_g^1$ (alto espín)	Paramagnético
b)	$Co^{3+}$	$d^6$	$t_{2g}^4 e_g^2$ (bajo espín)	Paramagnético
			$t_{2g}^4 e_g^2$ (alto espín)	Paramagnético
c)	$Rh^{3+}$	$d^6$	$t_{2g}^6 e_g^0$ (bajo espín)	Diamagnético
			$t_{2g}^4 e_g^2$ (alto espín)	Paramagnético
			$t_{2g}^6 e_g^0$ (bajo espín)	Diamagnético
d)	$Ti^{2+}$	$d^2$	$t_{2g}^2 e_g^0$	Paramagnético
e)	$Mo^{2+}$	$d^4$	$t_{2g}^3 e_g^1$ (alto espín)	Paramagnético
			$t_{2g}^4 e_g^0$ (bajo espín)	Paramagnético
f)	$Fe^{2+}$	$d^6$	$t_{2g}^4 e_g^2$ (alto espín)	Paramagnético
			$t_{2g}^6 e_g^0$ (bajo espín)	Diamagnético

16.30 Ambos son complejos de  $Co^{3+}$  ( $d^6$ ) (ver ejercicio 16.29, apartado b). El complejo de flúor (ligando de campo débil) tiene una configuración de alto espín por lo que es paramagnético, mientras que el complejo de cianuro (ligando de campo fuerte) tiene una configuración de bajo espín por lo que es diamagnético.