

3 Fundamentos de reactividad inorgánica

PARTE I: Reacciones ácido-base

- 3.1 Acidez de Brønsted
- 3.2 Periodicidad de ácidos y bases
- 3.3 El efecto nivelador del disolvente
- 3.4 Ácidos y bases de Lewis
- 3.5 Ácidos de Lewis del bloque p
- 3.6 Reactividad ácido-base de Lewis: tipos de reacciones, ácidos y bases duros y blandos

3.1 Acidez de Brønsted

Definiciones. Brønsted y Lowry propusieron en 1923 que la característica esencial de una reacción ácido-base es la **transferencia de un protón** (H^+ , más correctamente ion hidrógeno). De forma genérica:



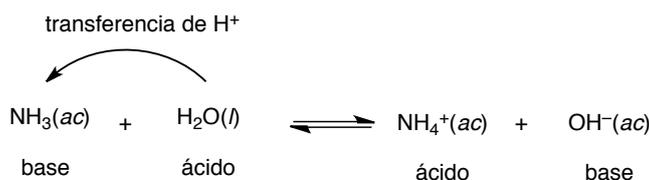
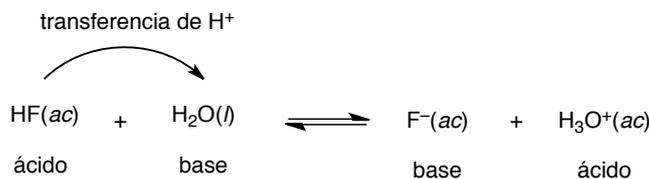
donde HA y BH^+ son las sustancias que actúan como dadoras de protones (**ácidos de Brønsted**) y B y A^- las sustancias que actúan comoceptoras (**bases de Brønsted**). Los ácidos y bases relacionados entre sí (HA y A^- o B y BH^+) se dice que son *conjugados*. Muchas sustancias son *anfipróticas*, es decir, pueden actuar como ácidos frente a una base o como bases frente a un ácido. Ejemplos: H_2O , HCO_3^- , HS^- , HSO_4^- .

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. Sin embargo, el comportamiento ácido-base de una sustancia determinada puede variar en gran medida con el disolvente (pasando de comportarse como un ácido a comportarse como una base, por ejemplo). Para comprender mejor el papel del disolvente en las reacciones ácido-base, repasaremos algunos conceptos relacionados con el comportamiento de ácidos y bases en agua.

Reacciones ácido-base en disolución acuosa. El agua es una sustancia anfiprótica, tal como puede observarse en su reacción de autoionización:

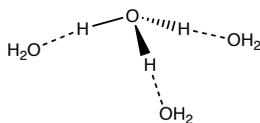


El anfiprotismo del agua explica también su capacidad para ionizar tanto a ácidos como a bases:



Tanto el agua, como el fluoruro de hidrógeno o el amoníaco, pueden comportarse potencialmente como dadores o aceptores de H^+ . El sentido espontáneo del proceso es aquel en el que la especie más ácida transfiere el protón a la especie menos ácida (HF a H_2O , H_2O a NH_3 , el orden de acidez de estas especies se discute en el apartado 3.2). *El sentido espontáneo de cualquier proceso ácido-base es el de neutralización en el que los ácidos y bases más fuertes generan ácidos y bases más débiles.*

El ion oxonio. El ion oxonio H_3O^+ ha sido encontrado como catión en la estructura cristalina en estado sólido de sustancias como $[\text{H}_3\text{O}][\text{ClO}_4]$. Esta fórmula es, sin embargo, una descripción muy simplificada de la situación del H^+ en agua, donde se cree que el catión se asocia fuertemente mediante enlaces de hidrógeno con más de una molécula de agua, dando lugar a especies complejas de fórmula $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$, como la mostrada a continuación:

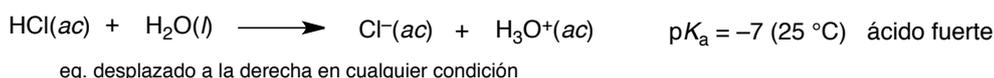
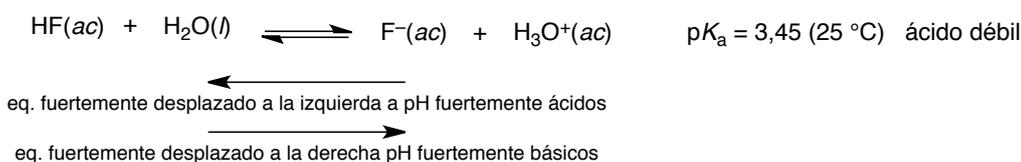


Ácidos fuertes y débiles. La constante de ionización de un ácido o de una base en agua es una medida de su fortaleza ácida o básica en dicho disolvente. Así, para un ácido HA

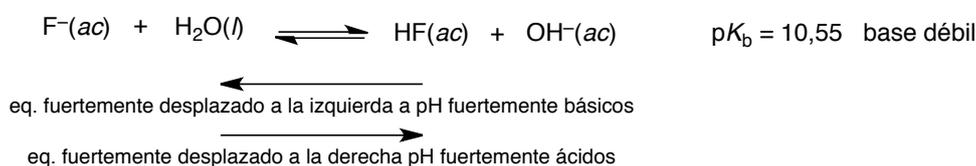


La concentración relativa de ácido HA y de su base conjugada A^- en el equilibrio es dependiente del pH de la disolución.

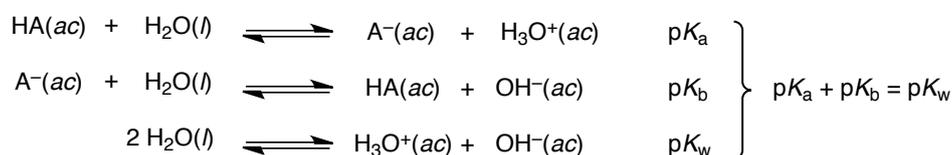
- Un ácido se califica como *fuerte* cuando puede suponerse completamente disociado en cualquier condición. Se puede asumir que esto es así para los ácidos en los que el valor de K_a es mucho mayor de 1, es decir, $\text{p}K_a < 0$.
- Un ácido se califica como *débil* cuando su grado de disociación es variable con la concentración o el pH, etc. Esto es lo que ocurre con los ácidos cuyo valor de K_a es menor de 1, es decir, $\text{p}K_a > 0$. Estos ácidos pasan de estar completamente disociados en medios suficientemente básicos a estarlo despreciablemente en medios suficientemente ácidos.



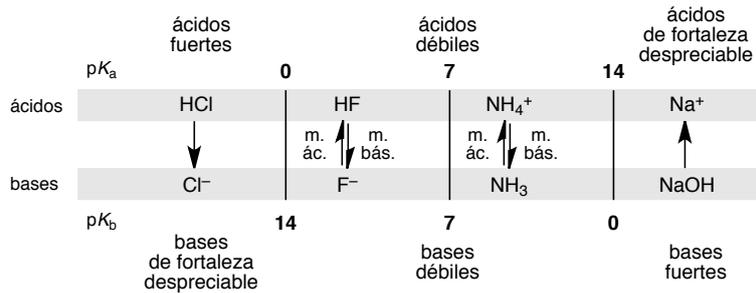
Criterios análogos se utilizan para clasificar las bases en fuertes y débiles. Si consideramos el caso del fluoruro, base conjugada del fluoruro de hidrógeno, su constante básica en agua es la correspondiente al equilibrio que se suele denominar de hidrólisis (aunque no es más que un equilibrio de transferencia de protones como los anteriores):



El equilibrio entre el HF y su base conjugada F^- se puede representar tanto mediante la reacción de disociación del HF como por la de hidrólisis de F^- . Ambos equilibrios están relacionados mediante el equilibrio de autoionización del agua de forma que $\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w$ (e igual a 14 a 25 $^\circ\text{C}$). Considerando las ecuaciones para un ácido genérico HA,



se concluye que cuanto más fuerte sea en ácido HA, más débil será su base conjugada A⁻. Sin embargo, **no** es correcto afirmar que la base conjugada de un ácido débil es una base fuerte.



3.2 Periodicidad de ácidos y bases

Factores de los que puede depender la acidez de Brønsted de una sustancia. El ciclo termoquímico de la Figura 3.1 nos permite relacionar la energía del proceso de disociación de un ácido HA con las energías de procesos más simples. La acidez de una sustancia en fase gaseosa está relacionada con la energía necesaria para romper heterolíticamente el enlace H–A (proceso B). Esta energía se puede obtener como la suma de la energía del enlace HA (entendida como la energía necesaria para romper el enlace homolíticamente, proceso B1) más la energía necesaria para ionizar H y A (que es igual a la suma del potencial de ionización del hidrógeno y la afinidad electrónica de A, proceso B2). Estos procesos son endotérmicos y, por ello, la disociación de un ácido no es favorable termodinámicamente en fase gas. En disolución acuosa los iones se hidratan fuertemente (y en especial el protón por su pequeño tamaño) y la energía desprendida en este proceso (C) es la que explica la disociación de los ácidos en agua. El ciclo se cierra con el proceso de deshidratación del ácido (proceso A), un proceso endotérmico pero que, por ser una especie neutra, implica energías inferiores a las del proceso de hidratación de iones.

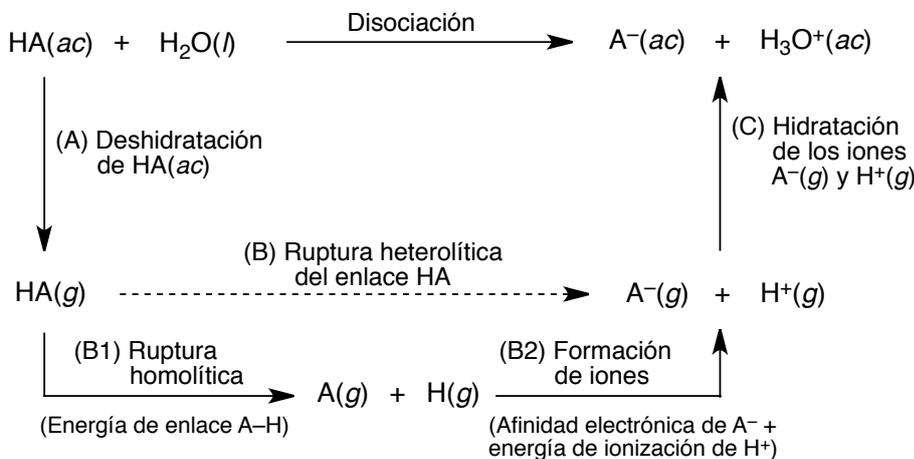
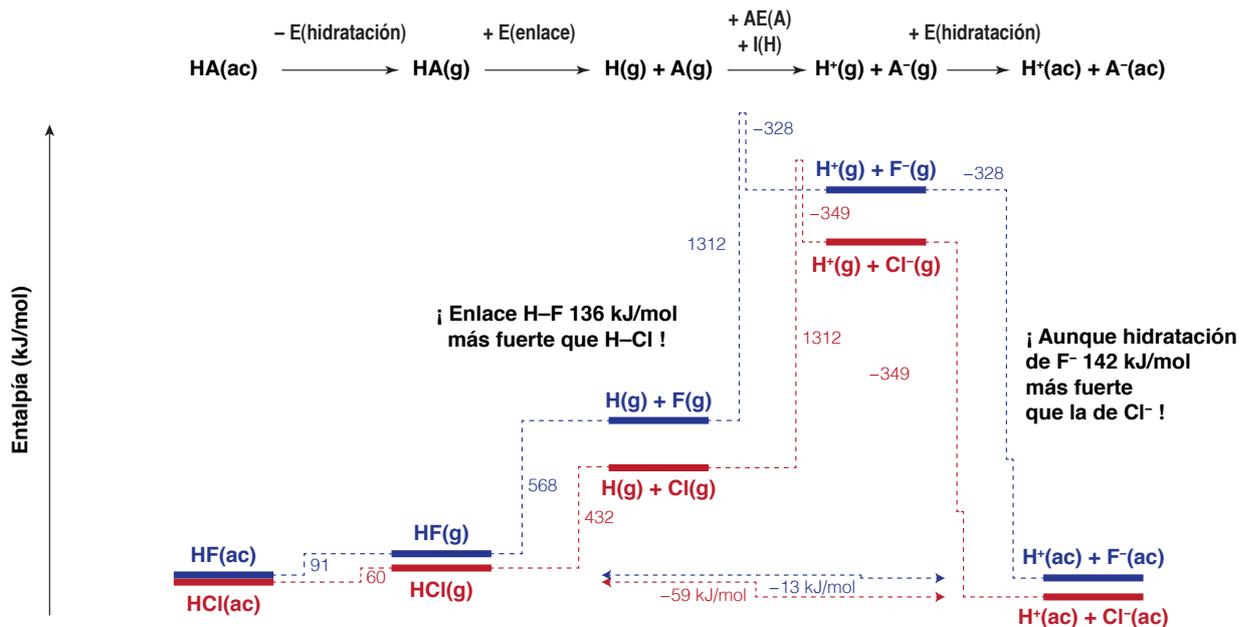


Figura 3.1. Ciclo termoquímico que relaciona la energía de disociación de un ácido HA con las energías de hidratación del ácido y sus iones, la energía de enlace HA, la energía de ionización del hidrógeno y la afinidad electrónica de A.

Considerando el ciclo en su conjunto, se puede entender que los tres factores más relevantes que determinan la acidez de una sustancia son (en general, por este orden):

- Las energías de enlace H–A (proceso B1). Los enlaces H–A más débiles favorecen la acidez.
- La polaridad de los enlaces (proceso B2). Los átomos o grupos atómicos A muy electronegativos favorecen la acidez ya que facilitan la formación de iones.
- Las energías de hidratación (proceso C). En algunos casos, las diferencias de acidez pueden deberse principalmente a diferencias en las energías de hidratación. Los iones se hidratan debido a las atracciones electrostáticas entre el ion y el polo de signo opuesto del agua. Por ello, los iones de menor tamaño y mayor carga se hidratan más fuertemente y favorecen la acidez de la especie correspondiente. Por esta razón, por ejemplo, el metanol es más ácido que el *tert*-butanol.



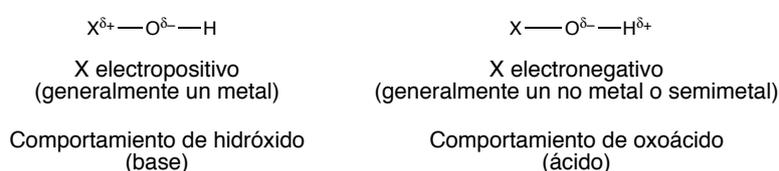
Ácidos hidrácidos y otros compuestos binarios del hidrógeno con elementos del bloque p. Los compuestos binarios que forma el hidrógeno con los elementos del grupo 17 se conocen con el nombre de ácidos hidrácidos. La acidez de estos compuestos aumenta conforme lo hace el tamaño del halógeno, de manera que el fluoruro de hidrógeno es un ácido débil mientras que el resto de haluros de hidrógeno son ácidos fuertes (tabla 3.1). Este resultado puede parecer contrario a la intuición ya que generalmente se tiende a asociar la acidez con la polaridad del enlace y el enlace H-F es el más polar de todos. Sin embargo, ya hemos señalado anteriormente que la polaridad del enlace no es más que uno de los varios factores que pueden influir en la acidez de una especie. La razón por la que el HF es el haluro de hidrógeno menos ácido en agua es que el enlace H-F es mucho más fuerte que el resto de enlaces H-halógeno (la variación de las energías de enlace se discutirá en el tema 6).

En cambio, el orden de acidez al pasar del grupo 15 al 17 en un mismo periodo (por ej., $\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{HF}$) es el opuesto al de las correspondientes energías de enlace ($\text{HF} > \text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3$), pero se corresponde con el aumento de la polaridad de los enlaces X-H ($\text{F} > \text{O} > \text{N}$).

Tabla 3.1. Comportamiento ácido-base en agua de compuestos binarios del hidrógeno con elementos del grupo p

Grupo 15	Grupo 16	Grupo 17
NH_3 , base en agua	H_2O	HF, ácido débil ($\text{p}K_a = 3,45$)
N-H: EE = 391 kJ/mol, $\Delta\chi = 0,9$	O-H: EE = 463 kJ/mol, $\Delta\chi = 1,1$	H-F: EE = 568 kJ/mol, $\Delta\chi = 1,3$
	H_2S , ácido débil ($\text{p}K_a = 7,04$)	HCl, ácido fuerte ($\text{p}K_a = -7$)
	H-S: EE = 368 kJ/mol, $\Delta\chi = 0,4$	H-Cl: EE = 432 kJ/mol, $\Delta\chi = 0,9$
		HBr, ácido fuerte ($\text{p}K_a = -9$)
		H-Br: EE = 366 kJ/mol, $\Delta\chi = 0,7$
		HI, ácido fuerte ($\text{p}K_a = -11$)
		H-I: EE = 351 kJ/mol, $\Delta\chi = 0,4$

Oxoácidos e hidróxidos. En la química acuosa juegan un papel muy relevante las especies que contienen enlaces X-O-H, como son los hidróxidos y los oxoácidos. La diferenciación entre estas especies se establece por el distinto comportamiento ácido-base que induce la naturaleza de X:



Esta relación entre la electronegatividad de X y el comportamiento ácido-base se puede observar en la siguiente serie de compuestos de los elementos del tercer periodo en su máximo estado de oxidación:

NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	H ₄ SiO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄
base fuerte	base débil	anfótero	ácido débil	ácido débil	ácido fuerte	ácido fuerte

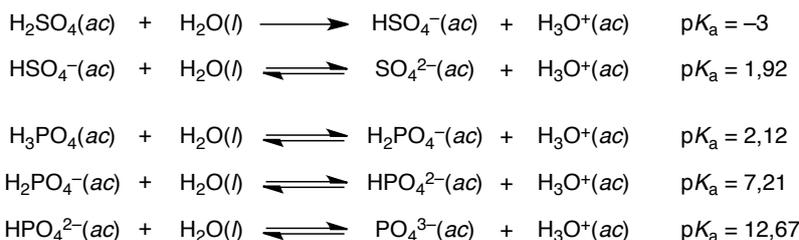
Manteniendo constante el estado de oxidación, la fuerza ácida decrece al bajar en un grupo:

As(OH) ₃	Sb(OH) ₃	Bi(OH) ₃
ácido débil	anfótero	base débil

La electronegatividad de un átomo no sólo depende de su posición en la tabla periódica, sino que es afectada también por el estado de oxidación o por los sustituyentes que tenga en un compuesto determinado. Así, la acidez de los oxoácidos de un elemento determinado suele aumentar con el estado de oxidación:

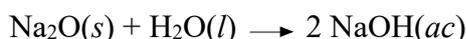
HNO ₃	ácido fuerte (pK _a = -1,4)	H ₂ SO ₄	ácido fuerte (pK _a = -3)	HClO ₄	ácido fuerte (pK _a = -8)
HNO ₂	ácido débil (pK _a = 3,4)	H ₂ SO ₃	ácido débil (pK _a = 1,81)	HClO ₃	ácido fuerte (pK _a = -1)
				HClO ₂	ácido débil (pK _a = 2)
				HClO	ácido débil (pK _a = 7,5)

La acidez de un ácido poliprótico disminuye en cada ionización consecutiva en aproximadamente 5 unidades de pK_a:

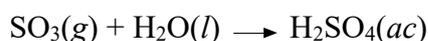


Óxidos. Los óxidos solubles en agua suelen reaccionar con ésta formando el hidróxido u oxoácido correspondiente. De esta forma, podemos distinguir entre (Figura 3.2):

- Óxidos básicos (generalmente, los óxidos de los metales), que generan el hidróxido correspondiente cuando se disuelven en agua:



- Óxidos ácidos (generalmente, los óxidos de los no metales y semimetales), que generan el oxoácido correspondiente cuando se disuelven en agua:



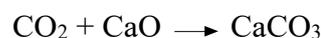
- Óxidos anfóteros, que muestran comportamiento ácido frente a bases y básico frente a ácidos:



básicos		anfóteros (As ^{III} , Sb ^{III} y Bi ^{III} : anfóteros; As ^V , Sb ^V y Bi ^V ácidos)					
ácidos		desconocidos					
1	2	13	14	15	16	17	18
	Be						
		Al					
		Ga	Ge	As			
		In	Sn	Sb			
		Pb	Bi				

Figura 3.2. Clasificación de los óxidos de acuerdo con su comportamiento ácido-base en agua.

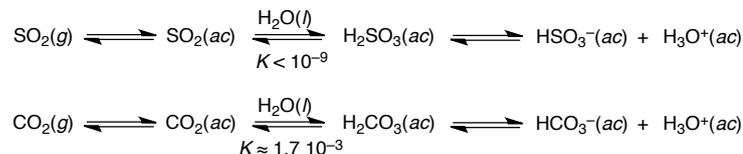
Los óxidos básicos reaccionan con ácidos mientras que los óxidos ácidos reaccionan con bases, por ejemplo con óxidos básicos:



No todos los óxidos reaccionan completamente con agua. Algunos óxidos, por ejemplo, son insolubles en agua aunque pueden disolverse a menudo en medios de pH adecuado:



El dióxido de carbono y el dióxido de azufre forman sustancias moleculares que son gaseosas a temperatura ambiente, pero que solamente reaccionan parcialmente con el agua.



Acidez de los cationes hidratados. La acidez de los cationes metálicos se interpreta de forma más general en términos de acidez de Lewis, tal como se describe más adelante. Sin embargo, en este apartado discutiremos cómo las interacciones entre los cationes y el agua explican la acidez de estos cationes en dicho disolvente.

La disolución de un soluto en un disolvente tiene como fuerza motriz las interacciones estabilizantes que se establecen entre las moléculas o iones del soluto y las moléculas del disolvente. Este proceso recibe el nombre genérico de solvatación o, en el caso específico de que el disolvente sea agua, de hidratación. Tales interacciones pueden implicar fuerzas de van der Waals (dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido o London) u otras de atracción electrostática (ion-dipolo), pero también enlaces de hidrógeno o, incluso, enlaces covalentes. Los iones y el agua establecen interacciones que pueden describirse generalmente en términos de interacción ion-dipolo con el oxígeno, en el caso de los cationes, o con los hidrógenos del agua, en el caso de los aniones (Figura 3.3a-b). Sin embargo, las interacciones entre el catión y las moléculas de agua de la primera esfera de hidratación (la más próxima al ion) pueden ser de naturaleza esencialmente covalente en el caso de cationes de metales menos electropositivos y, muy especialmente, de los metales de transición (Figura 3.3c). Este enlace covalente es el resultado de la donación del par solitario del oxígeno del agua, que actúa como una base de Lewis, a un orbital del metal, que actúa como ácido de Lewis.

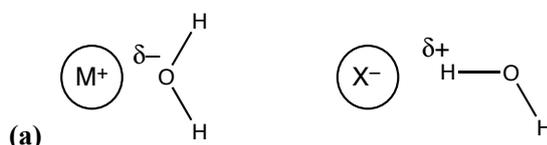
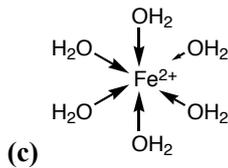
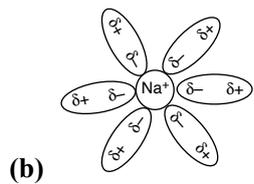
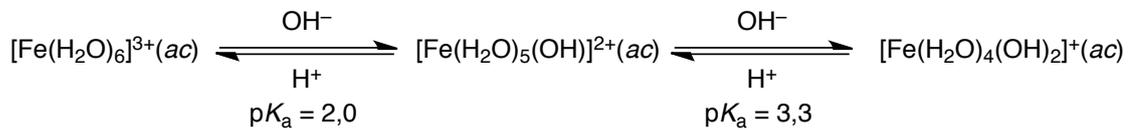


Figura 3.3. (a) Interacciones entre cationes y aniones y la molécula de agua. (b) Las interacciones entre el catión sodio y el agua son de tipo ion-dipolo incluso en la primera



esfera de coordinación. (c) El catión Fe^{2+} establece enlaces covalentes coordinados con las 6 moléculas de agua de su primera esfera de coordinación.

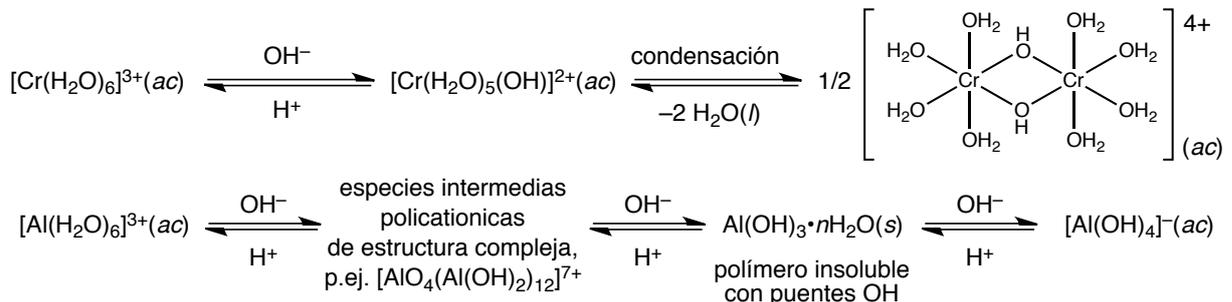
En muchas ocasiones, los cationes hidratados se comportan como ácidos de Brönsted:



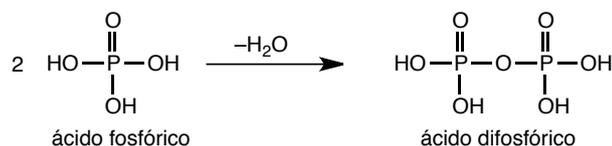
Los cationes más polarizantes (más pequeños y de mayor carga) retiran más carga del oxígeno y polarizan en mayor medida el enlace O–H, por lo que son más ácidos. Así, por ejemplo, el catión hierro(3+) es más ácido que el catión hierro(2+). Por otra parte, los cationes del bloque *d* y bloque *p* suelen ser más ácidos de lo esperado mediante este modelo iónico.

Formación de puentes. Las especies con grupos óxido o hidróxido dan lugar en muchas ocasiones a estructuras complejas (diméricas, triméricas, poliméricas...) por formación de puentes X–O(H)–X. De hecho, muchos óxidos e hidróxidos insolubles no están constituidos por moléculas discretas sino por redes tridimensionales cohesionadas mediante átomos de oxígeno que puentean a los átomos del elemento dado (por ejemplo, el óxido de silicio que se estudiará más adelante).

Policationes. La formación de policationes es típica de los cationes más ácidos, es decir, de aquellos que dan lugar a hidróxidos poco básicos o anfóteros:



Polioxoaniones. Los oxoaniones de algunos no metales condensan para dar lugar a diferentes tipos de estructuras. Boratos y, especialmente, silicatos forman una amplia variedad de polioxoaniones que se estudiarán en el tema 7. La química de polioxoaniones de fósforo también es especialmente importante. La formación de estos polioxoaniones puede ser interpretada a partir de procesos de condensación de los oxoácidos, el más simple del cuál consistiría en la dimerización del ácido fosfórico a ácido difosfórico:



Las estructuras más comunes son en forma de cadenas o de anillos (Figura 3.4).

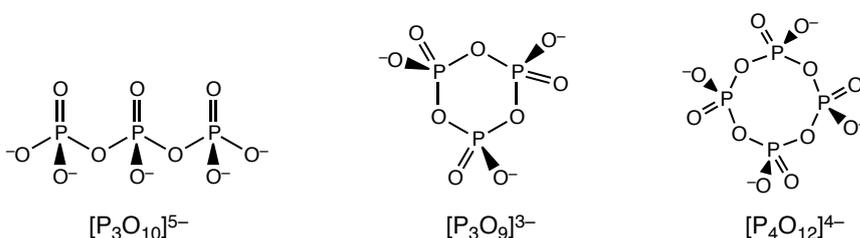
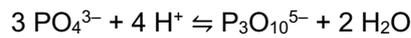
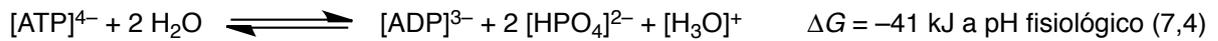


Figura 3.4. Representación esquemática de las estructuras de algunos polioxoaniones de fósforo.

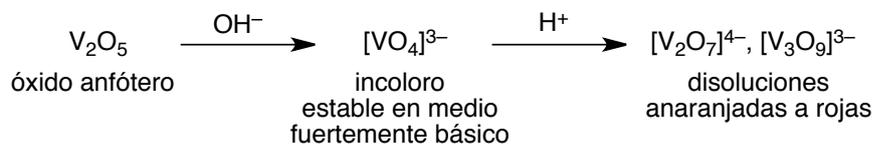
La condensación de aniones consume protones y, por tanto, es favorecida a pH menos básicos::



La hidrólisis de ATP (trifosfato de adenosina) en ADP (difosfato de adenosina) y fosfato y la reacción inversa de condensación forman parte del sistema de almacenamiento y liberación de energía de las células:



Oxoaniones de metales de transición. Algunos metales en estados de oxidación altos tienen una química acuosa basada en oxoaniones, en contraste con la química catiónica de los estados de oxidación bajos. Este comportamiento se puede racionalizar en base a la creciente electronegatividad que adquiere un elemento al aumentar su estado de oxidación. Esta dicotomía ocurre especialmente en los metales de transición, muchos de los cuáles presentan grandes variaciones entre sus estados de oxidación máximos y mínimos (comp, por ej., Mn(II) y (VII)). Obsérvese, por ejemplo, las similitudes que existen entre la composición y transformaciones de las siguientes especies de vanadio(V) y las descritas anteriormente para fósforo (aunque otras propiedades son claramente diferentes):



La formación de oxopolianiones es importante sobre todo para los elementos de los primeros grupos de transición (grupos 5 y 6). Las estructuras de los mismos son, en general, más complejas que las descritas para fósforo.

Estabilidad de las especies y pH. El cuadro esquemático mostrado en la figura 3.5 resume las distintas clases de especies descritas en este apartado ordenándolas por acidez, desde las de mayor carga positiva (más ácidas) a las de mayor carga negativa (más básicas). El rango posible de especies para un átomo X dado se encuentra limitado por su naturaleza. Así, la formación de especies catiónicas es típica de los elementos más electropositivos, pero es desfavorable para elementos menos electropositivos o en altos estados de oxidación. Cationes como Si^{4+} serían ácidos tan fuertes que se hidrolizarían completamente en agua [$\text{Si}^{4+} + 8 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4 + 4 \text{H}_3\text{O}^+$]. En sentido inverso, las especies aniónicas derivadas de los elementos más electropositivos serían demasiado básicas como para existir en agua. Dentro del rango de estabilidad ácido-base marcado por el disolvente, las especies más básicas predominan a los pH más básicos mientras que las más ácidas lo hacen en medio ácido. El valor de pH al cuál una especie determinada deja de ser predominante y pasa a serlo su especie conjugada viene dado por el $\text{p}K_a$ del equilibrio correspondiente, tal como puede observarse en el diagrama de distribución para las desprotonaciones consecutivas del ácido fosfórico (figura 3.6).

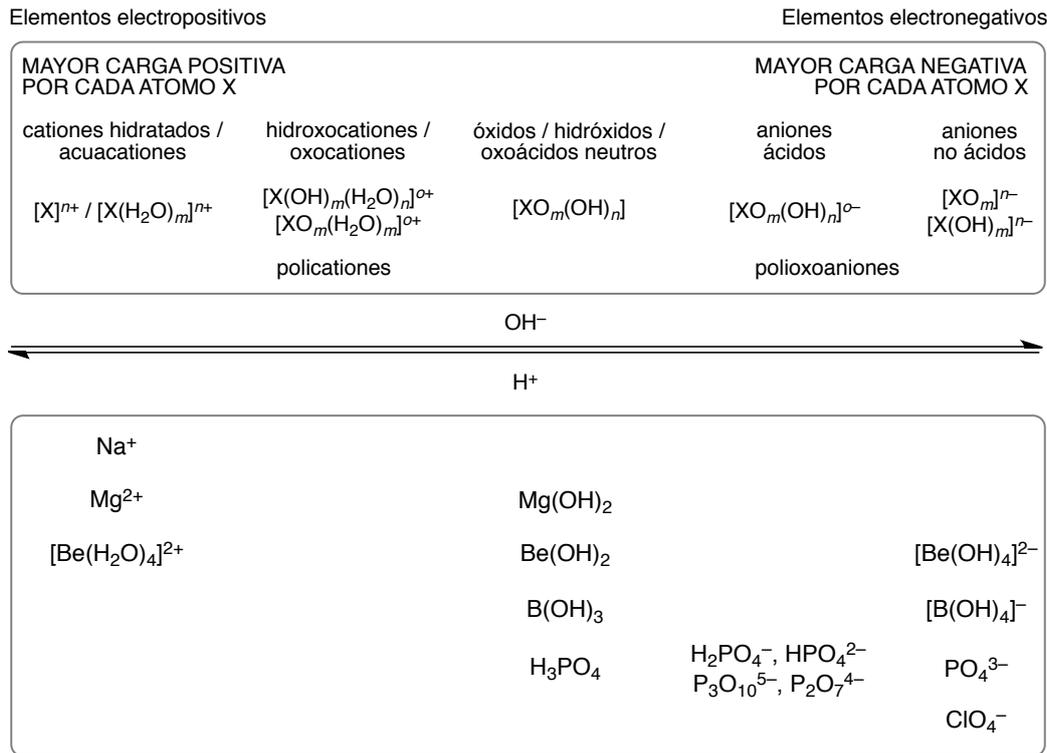


Figura 3.5. Cuadro esquemático de las especies acuá, oxo e hidróxido más habituales en agua y la dependencia de su estabilidad con el pH y la naturaleza de X.

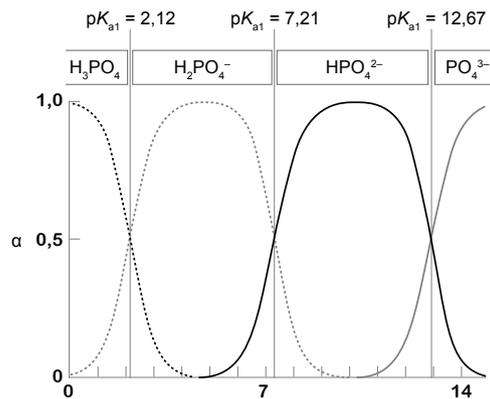
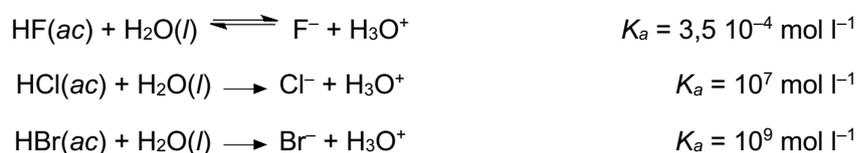


Figura 3.6. Diagrama de distribución para las distintas formas del ácido fosfórico como una función del pH.

3.3 El efecto nivelador del disolvente

Como hemos visto en los apartados anteriores, el agua juega un papel fundamental en las reacciones ácido-base (y también en las reacciones redox) que transcurren en dicho disolvente. El agua se caracteriza por ser un disolvente de alta permitividad relativa por lo que debilita las atracciones electrostáticas y favorece la separación de iones. La formación de iones, como hemos visto, también es favorecida por su significativo momento dipolar, que favorece las interacciones ion-dipolo. Además, hemos visto cómo, debido a sus características como ácido y base, interviene directamente en los procesos ácido-base que se desarrollan en ella. La introducción del concepto de rango de estabilidad nos ayudará a profundizar en la relación existente entre disolvente, acidez y basicidad.

Rango de estabilidad ácido-base en agua. Todo ácido fuerte en agua, como HCl o HBr, reúne dos características: (a) no existe como tal en agua sino únicamente en su forma disociada (X⁻ + H₃O⁺); (b) es más fuerte que el catión oxonio (H₃O⁺), ya que la cesión de protones ocurre desde el ácido HX al agua y no del H₃O⁺ al halogenuro.

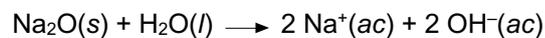


Como consecuencia del razonamiento anterior, podemos extraer dos conclusiones:

- El catión H_3O^+ es el ácido más fuerte que puede existir en agua, ya que cualquier otro más fuerte se encuentra completamente disociado en tal disolvente. Por motivos similares, la base más fuerte que puede existir en agua es el anión hidróxido, OH^- .
- La fortaleza del HCl y HBr , y de cualquier otro ácido fuerte en agua, se nivela a la fuerza del H_3O^+ (y la de cualquier base fuerte con la del OH^-).

El rango de estabilidad ácido-base en agua está limitado, por tanto, a los ácidos menos fuertes que el catión oxonio y a las bases menos fuertes que el anión hidróxido. Los ácidos y bases que se encuentran fuera de dicho rango se comportan como fuertes en agua y su fortaleza es nivelada con la del oxonio, en el caso de los ácidos, o la del hidróxido, en el caso de las bases (Figura 3.7). Los ácidos y bases que se encuentran dentro del rango de estabilidad ácido-base en agua son débiles.

El anión óxido (O^{2-}) es más básico que el hidróxido, del cual es su base conjugada, lo que explica que los óxidos metálicos generen hidróxidos cuando se disuelven en agua:



De la misma manera, ni el anión amida ni el metanuro pueden existir en disolución acuosa:

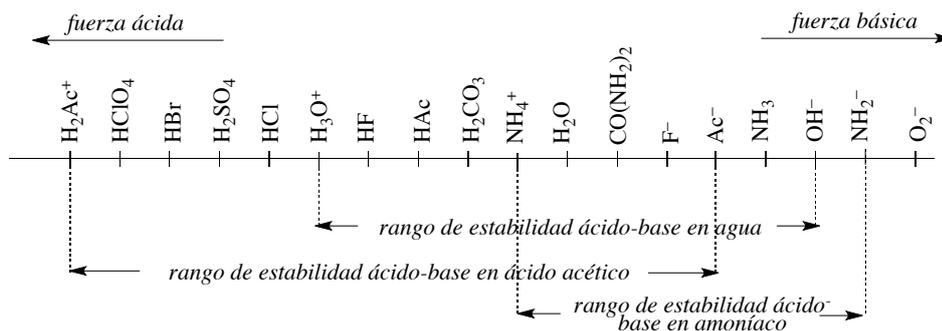
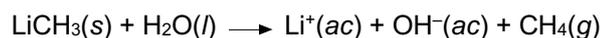
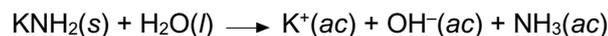
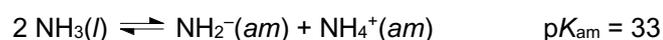


Figura 3.7. Rango de estabilidad ácido-base en agua y en otros disolventes.

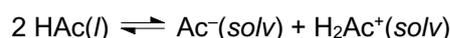
Amoníaco. El amoníaco líquido (p.eb. = -34°C) es un disolvente usado en algunos procesos y que guarda ciertas similitudes con el agua, estando igualmente sometido a un equilibrio de autoionización:



Sin embargo, es más básico que el agua y permite, por ejemplo, la preparación de amidas:



Ácido acético. El ácido acético es un disolvente más ácido que el agua, que permite discriminar entre la acidez de, por ejemplo, de HCl , HBr y H_2SO_4 . Su equilibrio de autoionización es:



3.4 Ácidos y bases de Lewis

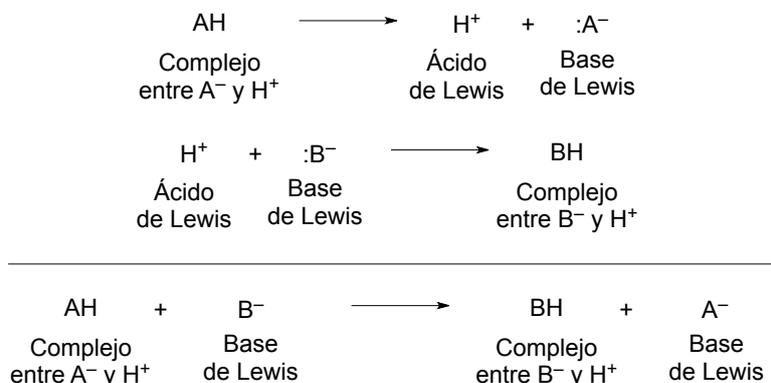
Un **ácido de Lewis** es un ion o molécula aceptor de pares electrónicos.

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

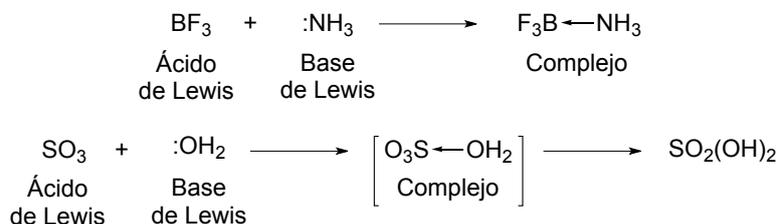
Una reacción ácido-base de Lewis es una reacción de formación de un complejo resultado de la cesión de un par electrónico de la base al ácido:



Relación entre el modelo de Lewis y de Brønsted. Las reacciones ácido-base de Brønsted estudiadas en los apartados anteriores se pueden considerar conceptualmente como el resultado de dos procesos ácido-base de Lewis: (1) ruptura del complejo entre el ácido de Lewis H^+ y la base más débil A^- para (2) formar otro con la base más fuerte B^- :



Obsérvese que un ácido protónico o de Brønsted es considerado en terminología de Lewis como un complejo entre una base y el ácido de Lewis H^+ . En contraste, la definición de una base de Brønsted como aceptor de protones no es más que un caso particular de la definición de base de Lewis en el que ésta interacciona con un protón. La definición de Lewis presenta como ventaja que se puede aplicar a otras muchas reacciones que no implican necesariamente la transferencia de protones:



Las sustancias que pueden actuar como ácidos o como bases de Lewis, se denominan *anfóteras*.

Ácidos, bases y orbitales frontera. Cualquier átomo, ion o molécula tiene tanto orbitales vacíos como llenos (si exceptuamos la especie H^+ , que no tiene electrones). Por tanto, el comportamiento ácido o básico de una especie no se basa en la mera presencia de pares electrónicos o de orbitales vacíos sino en la disponibilidad de éstos para formar enlaces. A la hora de entender la fortaleza como ácido o base de una especie se puede diferenciar entre dos tipos de factores:

a) *Electrónicos (orbitalarios)*: Son aquellos relacionados con la disponibilidad intrínseca de los orbitales de una especie para actuar como dadores o aceptores en la formación de enlaces coordinados, es decir con su energía y distribución espacial.

b) *Estéricos*. El orbital dador o aceptor también tiene que estar en una zona del espacio que sea accesible por el orbital de la otra especie sin grandes impedimentos estéricos. El centro ácido de una molécula verá su acidez reducida, por ejemplo, si se le rodea de sustituyentes voluminosos.

Desde el punto de vista electrónico, la primera condición que tiene que cumplir un ácido es que la energía de su LUMO sea lo suficientemente baja para que la aceptación de densidad electrónica procedente del par electrónico de la base sea energéticamente favorable. En sentido contrario, el HOMO de una especie básica tiene que ser de energía lo suficientemente alta para que su donación parcial al ácido sea energéticamente favorable. Las características de LUMO y HOMO determinan, por tanto, el comportamiento de una sustancia como ácido y base, respectivamente. De una forma aproximada, la

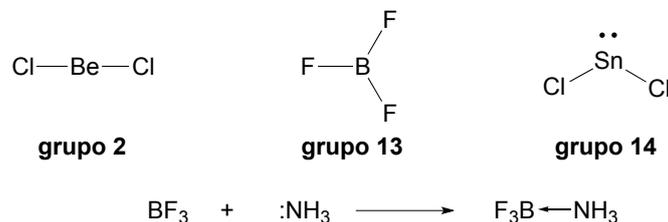
energía de un orbital frontera se puede relacionar con su carácter enlazante, no enlazante y antienlazante y con la simetría del enlace:

$$\sigma < \pi < \text{no enlazante} < \pi^* < \sigma^* \quad (\text{de menor a mayor energía})$$

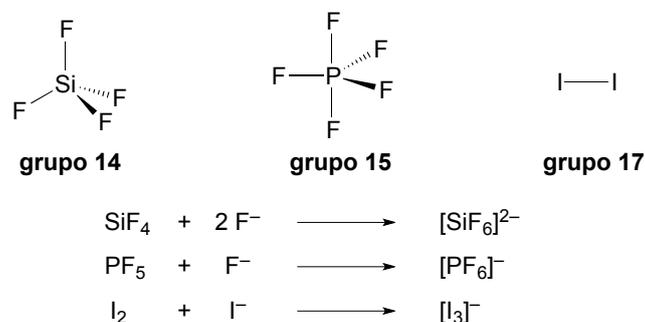
Por ello, los ácidos más comunes son los constituidos por especies cuyo LUMO es no enlazante o antienlazante π (ya que una especie estable raramente tiene orbitales enlazantes vacíos). Las bases más comunes son especies cuyo HOMO es no enlazante (o enlazante π). Por supuesto, la energía de un orbital molecular depende de forma muy relevante también de los orbitales atómicos que lo originan, por lo que esta ordenación sólo debe de considerarse como una guía orientativa.

Ácidos de Lewis. Las clases más importantes de ácidos de Lewis se clasifican y racionalizan a continuación en función del tipo de orbital aceptor:

1) *Moléculas o iones moleculares de elementos de los grupos principales con octeto incompleto.* El orbital aceptor es generalmente un orbital molecular no enlazante constituido por un orbital atómico de tipo p del átomo con el octeto incompleto. Ejemplos:



2) *Moléculas o iones moleculares con octeto completo.* Los compuestos de elementos del bloque p del 3º periodo y siguientes actúan en ocasiones como ácidos de Lewis aún a costa de expandir el octeto. Los ejemplos más comunes son los constituidos por haluros de los grupos 14 y 15. Se suele aducir que el orbital aceptor en tales casos es un orbital d , aunque este argumento puede no ser siempre correcto. Tal como se discutió en el tema 2, el modelo de orbitales moleculares aporta explicaciones alternativas basadas en la deslocalización de orbitales.



3) *Cationes metálicos monoatómicos.* Los cationes monoatómicos son ácidos de Lewis, aunque su fortaleza es dependiente de la energía de sus orbitales de valencia vacíos, en otras palabras, de la naturaleza y carga del catión. La acidez de los cationes determina que muchos de ellos formen complejos con el agua como, por ejemplo, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ o $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

CATIONES MENOS ÁCIDOS

- Cationes de metales
- muy electropositivos
 - de gran tamaño
 - baja carga

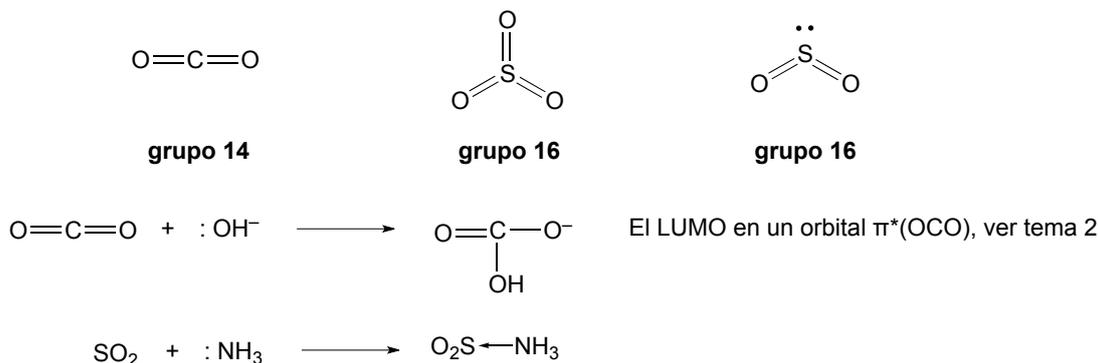
Cs^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , etc.

CATIONES MÁS ÁCIDOS

- Cationes de metales
- poco electropositivos
 - de pequeño tamaño
 - alta carga

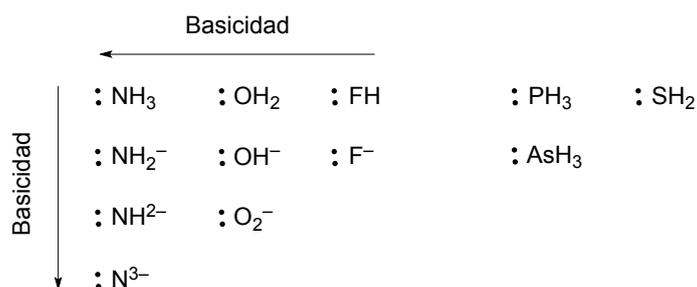
Be^{2+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , etc.
Cationes de metales de transición

4) *Moléculas o iones moleculares con enlaces π* . La formación del nuevo enlace con la base de Lewis puede hacerse a costa de un enlace de tipo π . En este caso, el orbital molecular aceptor es un orbital π antienlazante.

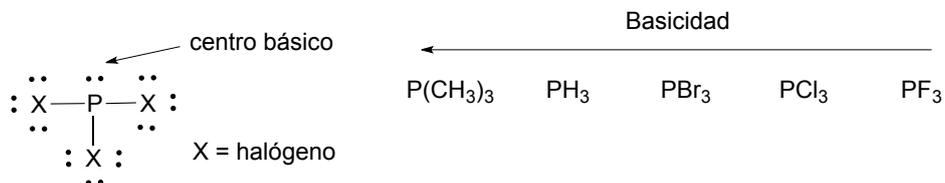


Bases de Lewis. Las bases de Lewis más comunes disponen de pares electrónicos libres o, expresado en términos de OM, orbitales no enlazantes llenos. No obstante, los pares de enlace también pueden actuar como pares básicos, especialmente los de naturaleza π .

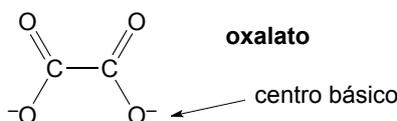
1) *Moléculas o iones con pares solitarios*. Un ejemplo representativo lo constituyen las moléculas en las que el átomo central es un elemento del bloque *p* en estado de oxidación inferior al máximo posible para el grupo. Los compuestos de los elementos de los grupos 15 o 16 con hidrógeno son ejemplos típicos de bases de Lewis.



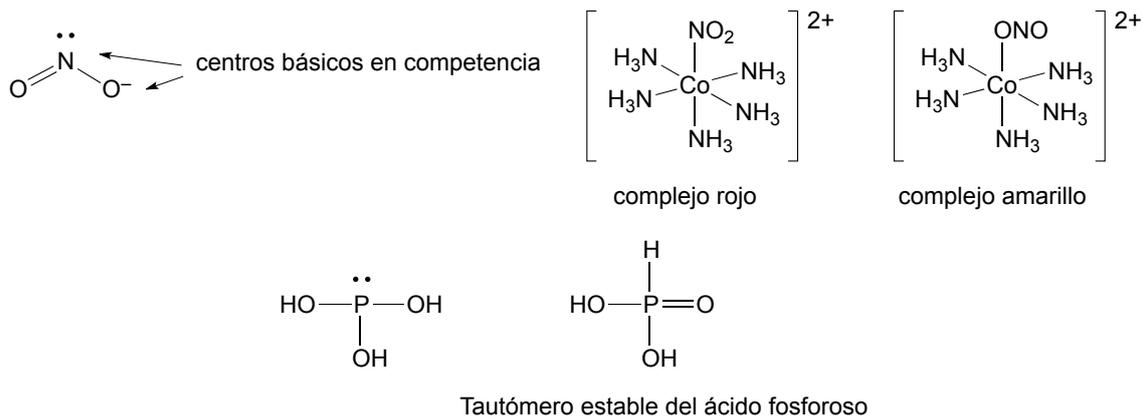
La sustitución del hidrógeno del amoníaco, fosfinas, etc. por un halógeno mantiene el centro básico sobre el átomo central, ya que este es el átomo menos electronegativo y, por tanto, el que más facilita la donación del par solitario. Sin embargo, es de esperar que la basicidad de la especie disminuya conforme el sustituyente retire más carga del átomo central.



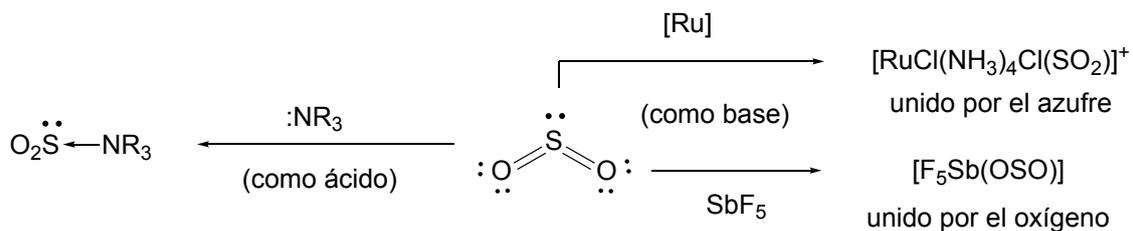
Los centros básicos de una molécula también pueden estar localizados en los átomos terminales. Un ejemplo relevante lo constituyen oxoaniones como el anión oxalato, cuyos centros de mayor basicidad están localizados en los oxígenos que soportan la carga negativa.



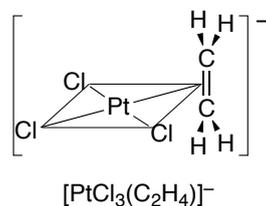
En los oxoaniones y oxoácidos de elementos que no estén en el máximo estado de oxidación del grupo, puede existir competencia entre la basicidad de los oxígenos y la del átomo central.



Obsérvese en el siguiente esquema la ambivalencia del comportamiento del SO_2 :

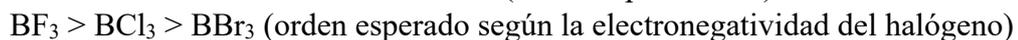
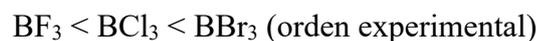


2) *Moléculas dadoras de pares de enlace*. La interacción ácido-base entre metales, especialmente de transición, y pares de enlace juega un papel fundamental en los eficientes procesos de formación y ruptura de enlaces que caracterizan la síntesis orgánica e inorgánica moderna. El ejemplo más antiguo conocido de este tipo de interacción es el de la sal $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$, sintetizada por Zeise en 1827, aunque no fue caracterizada hasta el siglo XX como un complejo de platino con etileno, en el que éste cede el par del enlace $\pi(\text{C}-\text{C})$ al platino (esta no es más que una descripción parcial de la situación real de enlace):

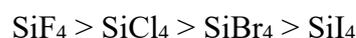


3.5 Ácidos de Lewis del bloque p

Trihaluros de boro. Los compuestos trivalentes de boro y aluminio constituyen, por sus aplicaciones, unas de las familias más importantes de ácidos de Lewis. El orden experimental de acidez encontrado en los trihaluros de boro es justamente el opuesto del que se espera considerando exclusivamente la electronegatividad de los sustituyentes:



El flúor es el sustituyente que retira más densidad electrónica del átomo de boro a través del sistema de enlace σ , lo que debería de favorecer la acidez del trifluoruro de boro. Esto es lo que ocurre generalmente con la acidez relativa de los compuestos con halógeno, por ejemplo:



Una explicación al orden inverso de acidez encontrado en los trihaluros de boro se encuentra en la consideración de que el átomo central de boro es un centro ácido de la molécula mientras que los átomos de halógeno terminales son centros básicos. Por tanto, se puede asumir razonablemente la existencia de una interacción parcial ácido-base π entre el átomo de boro y los átomos de halógeno de la misma molécula. Esta interacción intramolecular se puede describir en términos de resonancia, tal como se

muestra en la figura 3.8a, y se refleja asimismo en el diagrama de OM del trifluoruro de boro mostrado en la figura 3.8b (interacción a_2'').

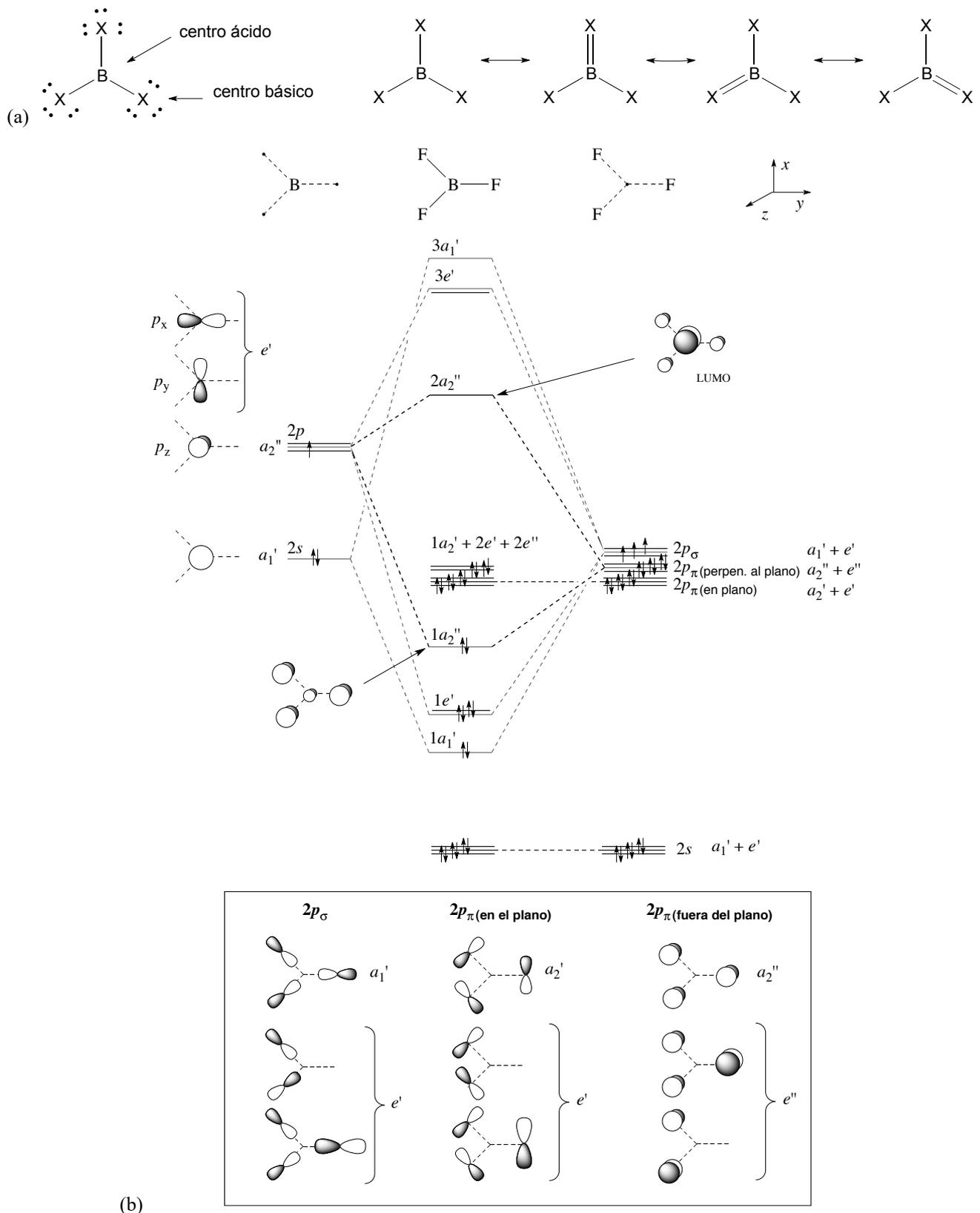


Figura 3.8. (a) Estructuras resonantes para los trihaluros de boro. (b) Diagrama de orbitales moleculares del BF_3 .

El resultado de dicha interacción π es una menor disponibilidad del orbital p_z del boro para aceptar el par electrónico de la base. Las interacciones entre orbitales π son laterales y, por ello, se debilitan fuertemente al aumentar la distancia entre los átomos enlazados. Por tanto, la disminución de la acidez por efecto de

esta interacción debe de ser mayor para flúor que para cloro o bromo, explicando de esta manera la inversión observada en la secuencia de acidez para los haluros de boro.

Trihaluros de aluminio. Los trihaluros de aluminio forman dímeros en fase vapor (Al_2X_6) y solamente se transforman en monómeros a temperaturas elevadas. La formación de dímeros se debe igualmente a la presencia de centros ácidos y básicos en el monómero AlX_3 . Sin embargo, el mayor tamaño del aluminio con respecto al boro desfavorece la formación de enlaces π intramoleculares y favorece el aumento del índice de coordinación, por lo que la interacción más favorable entre los centros ácidos y básicos es intermolecular en este caso:



Acidez de los halógenos. El orbital HOMO de un halógeno es un orbital $\pi^*(\text{X}-\text{X})$ y el orbital LUMO es $\sigma^*(\text{X}-\text{X})$ (ver el diagrama de moléculas homodiatómicas en tema 2). La transición de electrones entre HOMO y LUMO es la responsable de la coloración de los halógenos. En el orden $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$, las transiciones entre los orbitales $\pi^*(\text{X}-\text{X})$ y $\sigma^*(\text{X}-\text{X})$ se desplazan desde el UV cercano a la zona visible del espectro, lo que indica que la diferencia de energía entre HOMO y LUMO es pequeña en el caso de bromo y yodo. La energía más baja del orbital LUMO en estos dos halógenos explica su capacidad para formar complejos con moléculas dadoras. Así, por ejemplo, el yodo forma complejos con disolventes dadores como piridina, éteres, cetonas o benceno tomando coloraciones marrones o amarillas que son distintas a las rojizas que toma en disolventes no dadores como el ciclohexano. La figura 3.9 muestra la estructura en estado sólido de los complejos de bromo con (a) acetonitrilo y (b) benceno. La distancia $\text{Br}-\text{Br}$ en dichos casos es muy similar a la encontrada en el bromo libre (2,27 Å), lo que indicaría que la interacción es débil en tales casos.

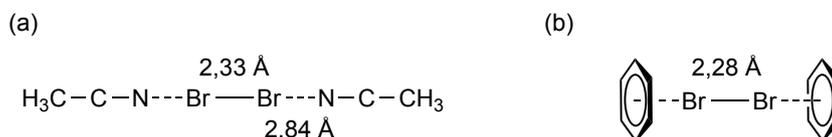


Figura 3.9. Complejos entre bromo y (a) acetonitrilo, (b) benceno.

El alargamiento de la distancia es, sin embargo, significativo en casos como el del anión triyoduro, si comparamos la distancia $\text{I}-\text{I}$ encontrada en el mismo con la de 2,66 Å en el I_2 (figura 3.10). Este alargamiento de la distancia atómica está de acuerdo con el carácter aceptor del orbital $\sigma^*(\text{I}-\text{I})$.

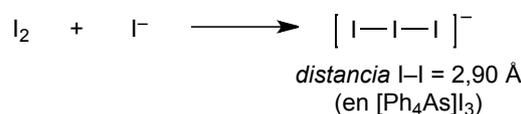


Figura 3.10. EL complejo de I_2 con I^- .

3.6 Reactividad ácido-base de Lewis: tipos de reacciones, ácidos y bases duros y blandos

Tipos fundamentales de reacción.

1) Reacciones de formación de complejos:



2) Reacciones de desplazamiento (o sustitución):



3) Reacciones de doble desplazamiento (o metatesis):



Ácidos y bases duros y blandos. En la definición de Lewis, la fuerza de un ácido se evalúa mediante la constante de formación del complejo con una base B de referencia.



No existe, sin embargo, una escala universal de acidez (o basicidad) de Lewis ya que la secuencia de acidez 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.

Se han desarrollado reglas cualitativas que permiten prever las bases por las que un ácido tendrá mayor afinidad. Estas reglas empíricas se basan en dividir los ácidos en:

- *Ácidos duros*, que son aquellos que se enlazan con los iones halogenuro en el siguiente orden de fortaleza: $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$.
- *Ácidos blandos*, que son aquellos que se enlazan con los iones halogenuro en el siguiente orden de fortaleza: $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$.

Los ácidos duros se encuentran con preferencia entre los cationes más polarizantes¹, mientras que los ácidos blandos se encuentran con preferencia entre los cationes menos polarizantes (tabla 3.2a). Es de destacar que, en los metales de transición, los ácidos duros se corresponden con los cationes con pocos electrones *d* mientras que los blandos son ricos en electrones *d*. La misma clasificación puede aplicarse a ácidos moleculares en los que la naturaleza y estado de oxidación del centro ácido es importante pero también lo es los sustituyentes que le rodean (obsérvese BF_3 , BBr_3 y BH_3 en la tabla 3.2a).

Tabla 3.2a. Ácidos duros y blandos comunes

<i>Ácidos duros</i>	<i>intermedios</i>	<i>blandos</i>
Cationes (grupos principales)		
H^+, Li^+, Na^+, K^+		Tl^+
$Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}$	Sn^{2+}, Pb^{2+}	
$Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Si^{4+}$	Sb^{3+}, Bi^{3+}	Tl^{3+}
Cationes (metales de transición)		
$Sc^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, V^{IV}, V^V, Cr^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+}$	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$	Cu^+
$Y^{3+}, Mo(VI)$	Ru^{3+}, Rh^{3+}	Pd^{2+}, Ag^+, Cd^{2+}
$La^{3+}, Ce^{4+}, U^{4+}, U^{VI}$	Os^{2+}, Ir^{3+}	$Pt^{2+}, Au^+, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}$
Compuestos neutros		
$SO_3, BF_3, AlCl_3$	SO_2, BBr_3	BH_3

Tabla 3.2b. Bases duras y blandas comunes

<i>Bases duras</i>	<i>intermedias</i>	<i>blandas</i>
F^-, OH^-, H_2O, NH_3	Br^-, N_3^-, SO_3^{2-}	H^-, R^-, CN^-, CO, I^-
$SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, NO_3^-, O^{2-}$	SCN^- (N es el centro básico)	SCN^- (S es el centro básico)
NR_3, R_2O	C_6H_5N (piridina)	PR_3, SR_2, RS^-

Las bases que, como fluoruro, presentan una mayor afinidad por los ácidos duros, se llaman *bases duras*, mientras que aquellas que, como el yoduro, se enlazan mejor a los ácidos blandos se llaman *bases blandas*.

Por tanto, los ácidos duros tienden a enlazarse a bases duras mientras que los ácidos blandos tienden a enlazarse a bases blandas.

¹ Recordatorio: Los cationes pequeños y de alta carga tienen fuerte capacidad polarizante. Los cationes con octeto incompleto tienen menor poder polarizante (esto es especialmente importante para los metales del bloque *d*).

Las bases duras tienen generalmente un átomo dador pequeño y muy electronegativo (N, O y F, tabla 3.2b) cuya densidad electrónica se polariza (se deforma) difícilmente. Por el contrario, el átomo dador de las *bases blandas* es generalmente menos electronegativo y de mayor tamaño, por lo es más polarizable.

Interpretación de la dureza. Este comportamiento experimental se puede explicar en algunos casos mediante un **modelo iónico-covalente** del enlace. Las bases duras son poco polarizables y tienden a establecer enlaces con un fuerte componente electrostático (iónico en el caso de ácidos y bases cargados, dipolo-dipolo en el de especies neutras) que serán más fuertes cuando el ácido sea duro, es decir con átomo dador pequeño y, en su caso, alta carga iónica. Los ácidos y bases blandas son más polarizables que los duros de manera que la componente covalente será más dominante en la interacción ácido-base.

Un modelo más apropiado para los complejos formados por cationes de los metales de transición es el que se describe a continuación.

Interacciones entre metales de transición y bases de Lewis. La interacción principal entre un ácido M^{n+} y una base X^- se produce por donación de un par electrónico de la base a un orbital vacío del metal para formar un enlace σ (figura 3.11a). Si el centro ácido es un metal de transición, éste tiene orbitales d de simetría π respecto de la dirección de enlace (orbital d_{π} , figuras 3.11b y c) que pueden interactuar con orbitales de la misma simetría de una base. Si la base es un halogenuro (por ejemplo, fluoruro o yoduro), sus orbitales de simetría π estarán llenos y podemos considerar dos casos:

- a) Los cationes M^{n+} que se comportan como ácidos duros, tienen pocos electrones d , por lo que el orbital d_{π} probablemente esté vacío (figura 3.11 b). La interacción π será estabilizante y reforzará el enlace σ . Como la interacción π es más fuerte con el anión de menor tamaño (fluoruro), es de esperar que el orden de afinidad sea $F^- > I^-$.

Obsérvese que, en este ejemplo, la base actúa como dadora tanto del par electrónico σ como del π . Tales bases se suelen describir como bases σ -bases π . De la misma manera, el ácido actúa como receptor σ y π , por lo que se le puede describir como ácido σ -ácido π .

- b) Los cationes M^{n+} que se comportan como ácidos blandos, son ricos en electrones d , por lo que el orbital d_{π} probablemente esté lleno (figura 3.11 c). La interacción π será desestabilizante y debilitará el enlace entre el ácido y la base. Como la interacción π es más fuerte con el anión de menor tamaño (fluoruro), es de esperar que el orden de afinidad sea en este caso $I^- > F^-$.

En otros términos, este es un ejemplo de interacción entre una especie que es base σ -base π y otra que es ácido σ -base π , y el origen de la desestabilización está en la repulsión entre ambas bases π .

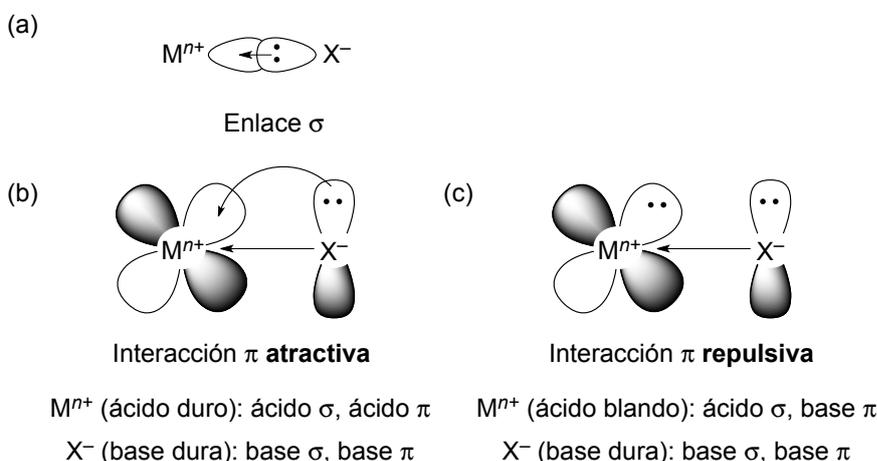


Figura 3.11. (a) Enlace σ en el que una base de Lewis X^- cede su par solitario a un orbital vacío de un ion metálico M.

(b) Interacción π estabilizante entre un orbital d vacío de un metal y un orbital lleno de simetría π del ligando.

(c) Interacción π desestabilizante entre un orbital d lleno de un metal y un orbital π lleno de un ligando.

Un catión M^{n+} blando (ácido σ -base π) forma complejos muy estables con bases que sean ácido π . Un ejemplo lo constituye el monóxido de carbono (figura 3.12), cuyo orbital HOMO es un orbital σ no

enlazante situado principalmente sobre el átomo de carbono mientras que el LUMO tiene carácter $\pi^*(\text{CO})$, está localizado también principalmente sobre el átomo de carbono y presenta las características adecuadas para actuar como orbital aceptor π .

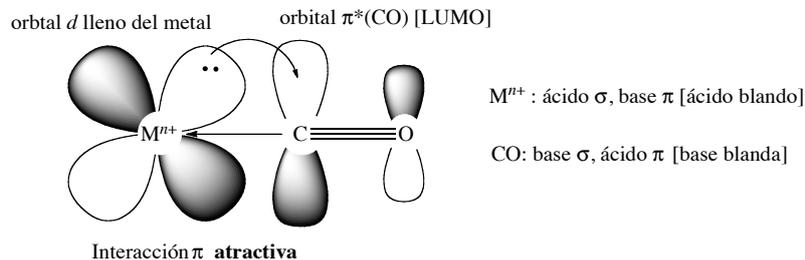


Figura 3.12. Interacción π estabilizante entre un el ligando carbonilo (ácido π) y una ion metálico rico en electrones d .

Bibliografía

Shriver (2ª edición), capítulo 5 completo; Shriver (4ª edición) capítulo 4 completo; Housecroft (2ª edición), apartados 6.1 a 6.8, partes del capítulo 8, principalmente 8.4 a 8.6, no existe una parte específica dedicada a ácidos y bases de Lewis.

Seminarios

Ácidos y bases de Brønsted

- 3.1 a) Dibuja las estructuras e indica las cargas de los tetraoxoaniones de Si, P, S y Cl. Ordénalos de acuerdo con su fortaleza como bases y justifica dicho ordenamiento.
 b) Escribe las ecuaciones para la primera disociación de los ácidos H_2PHO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, HSO_3NH_2 .
- 3.2 a) Para el ácido $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ se tabulan cuatro valores de $\text{p}K_a$ (1.0, 2.0, 7.0, 9.0). Escribe ecuaciones para mostrar las etapas de disociación en disolución acuosa y asigna, razonadamente, un valor de $\text{p}K_a$ para cada etapa.
 b) Los valores de $\text{p}K_a$ para CH_3COOH y CF_3COOH son 4.75 y 0.23. Sugiere razones para esta diferencia.
- 3.3 a) Los valores de $\text{p}K_a$ para la hidrólisis de Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , son 14,6, 12,7 y 11,4 respectivamente. Explica dicha tendencia.
 b) De los pares siguientes, ¿cuál es el ácido más fuerte? Explica la contestación: (i) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, (ii) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, (iii) $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{Ge}(\text{OH})_4$, (iv) HClO_3 , HClO_4 .
- 3.4 a) Señala cuáles de los siguientes óxidos serán probablemente ácidos, básicos o anfóteros en disolución acuosa: MgO , SnO , CO_2 , P_2O_5 , Sb_2O_3 , SO_2 , Al_2O_3 , BeO .
 b) Ordena los óxidos Na_2O , Al_2O_3 , B_2O_3 , BaO , CO_2 , Cl_2O_7 y SO_3 según la secuencia partiendo desde más ácido, pasando por anfótero, hasta más básico.

Efecto nivelador del disolvente

- 3.5 Escribe las reacciones de autoionización para las siguientes sustancias: a) $\text{NH}_3(\text{l})$; b) $\text{HCN}(\text{l})$.
- 3.6 a) La constante ácida del H_2S en agua es $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$. ¿Puede sugerir un disolvente en el que la constante ácida sea mayor y otro en el que sea menor?
 b) El amoníaco es una base débil en agua. ¿Lo es necesariamente también en ácido acético?
 c) El ácido acético es débil en agua mientras que el ácido sulfúrico es fuerte. El ácido acético en el disolvente ácido sulfúrico, ¿espera que sea un ácido o una base? Escriba la reacción del ácido acético con el disolvente.
- 3.7 El ácido nítrico se comporta como un ácido según la teoría de Brønsted-Lowry en agua, pero como una base en ácido sulfúrico. Escriba las reacciones del ácido nítrico en ambos disolventes.

- 3.8 Al empezar a estudiar las reacciones químicas en amoníaco líquido, se observó que los compuestos de nitrógeno se comportaban en el NH_3 líquido de manera similar a las especies análogas que contienen oxígeno en agua. Por ejemplo, $\text{K}(\text{NH}_2)$ es análogo a $\text{K}(\text{OH})$ y $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ es análogo a $(\text{H}_3\text{O})\text{Cl}$.
- a) ¿Cuáles serían, en el sistema de nitrógeno, los compuestos correspondientes a los siguientes en el sistema de oxígeno? (i) H_2O_2 ; (ii) MeOH ; (iii) H_2CO_3 ; (iv) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.
- b) Explique las observaciones siguientes: el cinc se disuelve en una disolución de amido de sodio en amoníaco líquido desprendiéndose hidrógeno; la adición cuidadosa de yoduro de amonio a la disolución resultante produce un precipitado blanco que se disuelve al añadir exceso de yoduro de amonio.

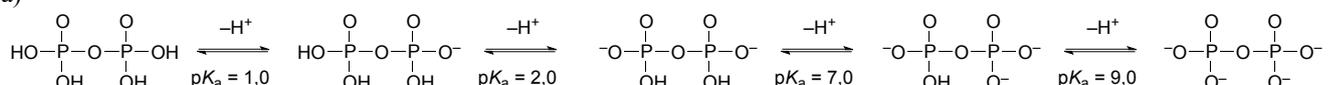
Ácidos y bases de Lewis

- 3.9 Clasifica las siguientes sustancias como ácidos o bases: NO_3^- , HClO_4 , PCl_3 , V^{5+} , V^{2+} , $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, BF_3 , Cl^- , CO_3^{2-} , BeCl_2 , SO_2 , NH_4Cl , LiOH , AlCl_3 , OH^- , H_2O , NH_3 , Fe^{3+} .
- 3.10 Identifica en cada uno de los procesos siguientes, los ácidos y bases que intervienen, y caracteriza el proceso como de formación de complejo o de desplazamiento ácido-base: (a) $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$; (b) $\text{KCl} + \text{SnCl}_2 \rightarrow [\text{SnCl}_3]^- + \text{K}^+$; (c) $\text{AsF}_3(\text{g}) + \text{SbF}_5(\text{l}) \rightarrow [\text{AsF}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$
- 3.11 ¿Cuál esperas que sea el mejor ácido de Lewis BMe_3 o BCl_3 ? ¿Por qué?
- 3.12 a) De cada una de las series siguientes, selecciona el compuesto que sea ácido o base de Lewis más fuerte y da la razón de la selección realizada: (i) BeCl_2 , BCl_3 ; (ii) $\text{B}(n\text{-Bu})_3$, $\text{B}(t\text{-Bu})_3$; (iii) MeNH_2 , PhNH_2 ; (iv) 2-metilpiridina, 4-metilpiridina.
- b) Las entalpías de reacción del trimetilboro con NH_3 , MeNH_2 , Me_2NH y Me_3N son -58 , -74 , -81 y -74 kJ mol^{-1} , respectivamente. ¿Por qué la trimetilamina no sigue la tendencia observada en los otros compuestos?
- 3.13 Utilizando el concepto de ácidos y bases duros y blandos, ¿para cuáles de las reacciones siguientes se puede predecir que la constante de equilibrio es mayor que 1?
- a) $\text{R}_3\text{PBBBr}_3 + \text{R}_3\text{NBF}_3 \rightleftharpoons \text{R}_3\text{PBF}_3 + \text{R}_3\text{NBBR}_3$
- b) $[\text{AgCl}_2]^- (\text{ac}) + 2 \text{CN}^- (\text{ac}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- (\text{ac}) + 2 \text{Cl}^- (\text{ac})$
- 3.14 a) ¿Cuál de los dos complejos $\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$ y $\text{F}_3\text{B}-\text{PH}_3$ es más estable?
- b) La molécula $\text{Me}_2\text{N}-\text{PF}_2$ posee dos átomos básicos, P y N. Uno de ellos se une al boro en un complejo con BH_3 y el otro al B en un complejo con BF_3 . Decide qué átomo es en cada caso y razona la contestación.
- c) Utiliza los conceptos ácido-base para explicar que la única mena importante de mercurio es el cinabrio, HgS , mientras que el cinc se encuentra en la naturaleza como sulfuro, silicato, carbonato y óxido.
- 3.15 Discute el tipo de enlace que puede establecerse entre, teniendo en cuenta la contribución π : a) Ti^{4+} y F^- ; b) Pd^{2+} y CO .

Soluciones a los ejercicios

- 3.1 a) De mayor a menor basicidad: $\text{SiO}_4^{4-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{ClO}_4^-$. Todos tienen estructura tetraédrica; b) $\text{H}_2\text{PHO}_3 \rightleftharpoons \text{HPO}_3 + \text{H}^+$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{HS}_2\text{O}_3^- + \text{H}^+$, $\text{HSO}_3\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3\text{NH}_2^- + \text{H}^+$.

- 3.2 a)



La acidez disminuye con las desprotonaciones consecutivas, pero sobre todo cuando el protón que se ioniza está sobre un fósforo que ya ha perdido un primer protón; obsérvese que en este último caso el pK_a aumenta en unas cinco unidades. b) El grupo CF_3 es más electroattractor que el metilo, por lo que, al retirar carga del grupo carboxílico, aumenta su acidez.

- 3.3 a) La acidez aumenta con la carga del ion y disminuye con el tamaño. b) Fe(III) > Fe(II), Al(III) > Ga(III), Si(IV) > Ge(IV), Cl(V) < Cl(VII).
- 3.4 a) Ácidos: CO₂, P₂O₅, SO₂. Anfóteros: SnO, Sb₂O₃, Al₂O₃, BeO. Básicos: MgO. b) De más ácidos a más básicos: Cl₂O₇ < SO₃ < CO₂ < B₂O₃ < Al₂O₃ (anfótero) < BaO ≈ Na₂O.
- 3.5 a) 2 NH₃(l) \rightleftharpoons NH₄⁺(am) + NH₂⁻(am); b) 2 HCN(l) \rightleftharpoons CN⁻(solv) + HCNH⁺(solv).
- 3.6 a) Mayor en amoníaco, menor en ácido acético. b) Los disolventes ácidos fomentan la basicidad de las especies, de forma que el amoníaco es una base fuerte en ácido acético. c) Es de esperar que sea una base. H₂SO₄(solv) + HAc(l) \rightleftharpoons HSO₄⁻(solv) + H₂Ac⁺(solv).
- 3.7 En agua: HNO₃(ac) + H₂O(l) \rightleftharpoons NO₃⁻(ac) + H₃O⁺(ac) En ácido sulfúrico: HNO₃(solv) + H₂SO₄(l) \rightleftharpoons H₂NO₃⁺(solv) + HSO₄⁻(solv).
- 3.8 a) H₂NNH₂ (hidrazina), MeNH₂, CO(NH₂)₂ (urea), [Cr(NH₃)₆]Cl₃. b) Zn + 2NaNH₂ + 2NH₃ → Na₂[Zn(NH₂)₄] + H₂; Na₂[Zn(NH₂)₄] + 4 NH₄I → [Zn(NH₃)₄]I₂ + 4 NH₃ + 2NaI.
- 3.9 Ácidos de Lewis: V⁵⁺, V²⁺, Al(CH₃)₃, BF₃, BeCl₂, SO₂, AlCl₃, Fe³⁺. Ácidos de Brönsted: NH₄Cl, HClO₄, H₂O, NH₃ (no en agua). Bases: NO₃⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, OH⁻, H₂O, NH₃, LiOH, PCl₃, SO₂.
- 3.10 a) ácido + complejo → complejo + ácido (desplazamiento); b) base + ácido → complejo (formación de complejo); c) complejo + ácido → ácido + complejo (desplazamiento).
- 3.11 Los factores electrónicos favorecen la acidez de BCl₃ ya que los cloruros retiran carga mientras que los metilos aportan carga al boro.
- 3.12 a) En este ejercicio se trata de valorar cómo los factores electrónicos y estéricos pueden afectar a la acidez y la basicidad. Las respuestas únicamente pueden tener un carácter orientativo ya que la naturaleza del ácido o base al que se enfrenten o el disolvente pueden afectar a la reactividad. BeCl₂ < BCl₃ (boro es más electronegativo que berilio); B(*n*-Bu)₃ > B(*t*-Bu)₃ (se considera más importante la diferencia estérica que electrónica, aunque *t*-Bu sea más dador que *n*-Bu); PhNH₂ < MeNH₂ (los factores electrónicos son probablemente dominantes aquí, Me tiene efecto +I y Ph efecto -I); 2-metilpiridina < 4-metilpiridina (los factores estéricos son probablemente dominantes aquí). b) El comportamiento irregular se explica porque en el sentido NH₃, MeNH₂, Me₂NH, Me₃N, la presencia de más sustituyentes dadores debe de favorecer la basicidad, mientras que la presencia de más sustituyentes más voluminosos debe de desfavorecerla.
- 3.13 La reacción (a) está desfavorecida ya que los complejos de la izquierda asocian ácidos duros con bases duras y ácidos blandos con bases blandas, lo que desfavorece el intercambio de parejas. En cambio, la reacción (b) está favorecida ya que el cianuro (base blanda) forma complejos más fuertes con la plata(I) (ácido blando) que el cloruro, que es una base más dura.
- 3.14 a) F₃B—NH₃ ya que el trifluoruro de boro y el amoníaco son duros. b) El BH₃ es un ácido más blando que el BF₃ por lo que es más favorable su asociación con el centro básico más blando (el localizado sobre el fósforo). c) El mercurio(II) es blando por lo que se asocia más favorablemente a bases blandas como el sulfuro, mientras que el cinc(II) es fronterizo entre los ácidos blandos y los duros.
- 3.15 a) Donación σ y π desde el fluoruro al titanio. b) Donación σ del carbonilo al paladio y donación π del paladio al carbonilo.