7 Química descriptiva de los grupos principales

7.1 Metales alcalinos y alcalino-térreos
7.2. Compuestos del oxígeno con boro, aluminio y silicio
7.3 Compuestos organometálicos de silicio: siliconas
7.4 Boruros, carburos y nitruros
7.5 Química redox del nitrógeno
7.6 Reactividad de haluros y óxidos de carbono, fósforo y azufre
7.7 Dioxígeno, ozono y peróxido de hidrógeno
7.8 Química redox de los halógenos en agua

7.1 Metales alcalinos y alcalino-térreos

La estabilidad térmica de carbonatos, peróxidos y superóxidos. Los carbonatos, peróxidos y superóxidos metálicos descomponen fácilmente por calentamiento. Como resultado, se forma el óxido del metal y se libera dióxido de carbono, en el caso de los carbonatos, u oxígeno, en el de peróxidos y superóxidos.

Carbonato de calcio: $CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$

Peróxido de sodio: $Na_2O_2(s) \xrightarrow{\Delta} Na_2O(s) + {}^1/_2\, O_2(g)$

Superóxido de sodio: $KO_2(s) \xrightarrow{\Delta} {}^1/_2\, K_2O(s) + {}^3/_4\, O_2(g)$

Se observa experimentalmente que los aniones carbonato, peróxido y superóxido son más estables térmicamente con cationes alcalinos (carga 1+) que con cationes alcalino-térreos (carga 2+). Además, la estabilidad es mayor para cationes de mayor tamaño. Se observan efectos similares de los cationes en la descomposición térmica de otros aniones como hidrogenocarbonato, nitrato o sulfatos. En sentido contrario, la carga y tamaño del anión también afecta a la estabilidad térmica de cationes como amonio. Es interesante, por ello, intentar entender de qué forma un ion puede afectar a la estabilidad de otro ion en una sal, tomando los carbonatos de los metales alcalino-térreos como ejemplo.

El efecto del tamaño del catión en la estabilidad de los carbonatos del grupo 2 es evidente en el aumento regular de la temperatura de descomposición de magnesio a bario que se observa en la tabla 7.1.

Tabla 7.1. Descomposición térmica de carbonatos del grupo 2

Metal	**Mg**	**Ca**	**Sr**	**Ba**
Temperatura de descomposición (° C)	**400**	**900**	**1290**	**1360**

Por otra parte, la tabla 7.2 muestra los datos termodinámicos a 25° C de los procesos de descomposición correspondiente:

$$MCO_3(s) \rightarrow MO(s) + CO_2(g) \quad (M = Mg, Ca, Sr, Ba)$$

Tabla 7.2. Datos termodinámicos para la reacción $MCO_3(s) \rightarrow MO(s) + CO_2(g)$ a 25° C

Metal	**Mg**	**Ca**	**Sr**	**Ba**
$\Delta H°$ (kJ mol^{-1})	100,6	178,3	234,6	269,3
$\Delta S°$ (J K^{-1} mol^{-1})	175,0	160,6	171,0	172,1
$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$ (kJ mol^{-1}, a 25°C)	48,4	130,4	183,6	218,0
Temp. termodinámica teórica de desc. = $\Delta H°/\Delta S°$ (° C)	**302**	**837**	**1099**	**1292**

La tabla recoge también la temperatura a la que la descomposición se hace termodinámicamente favorable (es decir, la temperatura a la que $\Delta G°$ se hace cero). Los datos mostrados permiten establecer las siguientes conclusiones:

- Las temperaturas reales de descomposición (tabla 7.1) son próximas a las temperaturas termodinámicas teóricas (tabla 7.2), siguiendo ambas una tendencia similar. Este hecho sugiere que el aumento de la estabilidad al aumentar el tamaño del catión es de origen termodinámico y no cinético.
- El valor de la entropía de descomposición ($\Delta S°$) es elevado, positivo (por ello, la reacción se favorece con el aumento de la temperatura) y varía poco de un carbonato a otro. Los tres hechos son lógicos ya que la entropía viene marcada esencialmente por el desprendimiento de dióxido de carbono gaseoso.
- En cambio, el valor de la entalpía de descomposición ($\Delta H°$) aumenta fuertemente al aumentar el tamaño del catión, haciendo el proceso más endotérmico y menos favorable. Por tanto, **el catión modifica la estabilidad de un carbonato porque afecta a las entalpías de descomposición.**

¿Por qué dependen tanto las entalpías de descomposición de la naturaleza del catión? El ciclo termoquímico de la figura 7.2 ayuda a entenderlo.

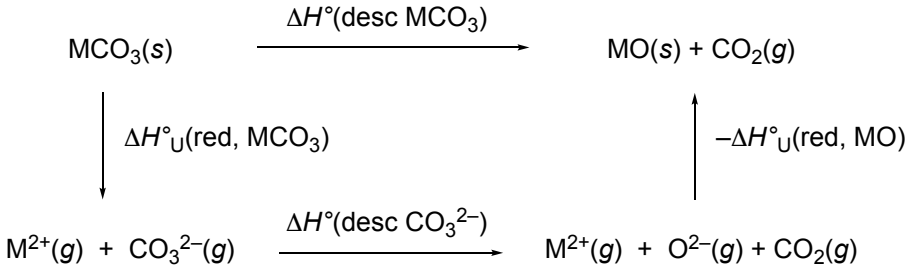


Figura 7.1. Ciclo termodinámico que relaciona la energía de descomposición de un carbonato metálico con las energías de red de carbonato y óxido.

La entalpía de descomposición de un carbonato metálico es el resultado de dos aportaciones:

$$\Delta H°(\text{desc } MCO_3) = \underbrace{\Delta H°(\text{desc } CO_3^{2-})}_{(a)} + \underbrace{\Delta H°_U(\text{red, } MCO_3) - \Delta H°_U(\text{red, MO})}_{(b)}$$

(a) la **entalpía de descomposición intrínseca del anión carbonato**. Esta descomposición es endotérmica e independiente del catión.

(b) la **diferencia entre la entalpía de red** del sólido que descompone (el carbonato metálico) y la del que se forma (el óxido metálico). Esta diferencia sí que es dependiente del catión.

La tabla 7.3 recoge los valores de entalpía de red de los carbonatos y de los óxidos de los metales alcalinos y alcalino-térreos. La diferencia (b) entre la entalpía de red del carbonato y del óxido de cada catión se ha recogido en la última columna.

Tabla 7.3. Entalpías de red (kJ mol^{-1}) de carbonatos y óxidos de los grupos 1 y 2

Grupo 1	*M_2CO_3*	*M_2O**	*Diferencia***	*Grupo 2*	*MCO_3*	*MO*	*Diferencia*
Li	2269	2799	**–530**	Be	sin datos	4443	**--**
Na	2030	2481	**–451**	Mg	3122	3791	**–669**
K	1858	2238	**–380**	Ca	2810	3401	**–591**
Rb	1795	2163	**–368**	Sr	2688	3223	**–535**
Cs	1702	sin datos	**--**	Ba	2554	3054	**–500**

* Valor calculado. El resto de valores son los obtenidos a través del ciclo termoquímico de Born-Haber. Fuente: CRC. Handbook of Chemistry and Physics. ** $\Delta H°_U(M_xCO_3) - \Delta H°_U(M_xO)$

- El proceso global de ruptura de la red del carbonato y formación de la red del óxido es siempre exotérmico (entalpía negativa), independientemente del catión considerado. La razón es que la red del óxido es siempre más estable que la red del carbonato por el menor tamaño del primero.

- Los carbonatos con cationes de menor tamaño (por ejemplo, Li^+ en el grupo 1) y mayor carga (comparar, por ejemplo, Mg^{2+} con Na^+) son menos estables porque la transformación de la red de carbonato en óxido es más exotérmica en tales casos.

Esta tendencia puede justificarse con argumentos sencillos asumiendo que el enlace en tales compuestos es fundamentalmente iónico. La ecuación de Born-Landé es una buena aproximación para la estimación de las energías de red en tales casos:

$$\Delta H_U = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{N_A \mathcal{M} z_+ z_- e^2}{d_0}\left(1-\frac{1}{n}\right)$$

En un modelo puramente iónico de atracción exclusivamente electrostática, la energía de red se espera que sea directamente proporcional al producto de las cargas iónicas e inversamente proporcional a la distancia entre catión y anión. Despreciando otros efectos, las energías de red de carbonatos y óxidos deberían ser el doble para los cationes del grupo 2 (carga 2+) que para los cationes del mismo tamaño del grupo 1 (carga 1+). Aunque esto no sea más que una simplificación grosera (las energías no llegan a duplicarse en los cationes del mismo periodo, como puede verse en la tabla 7.3), nos permite entender el efecto de la carga en la estabilidad. Un aumento de la carga produce un aumento de las entalpías de red absolutas del carbonato y del óxido pero, en consecuencia, también de su diferencia.

Algo similar puede argüirse para justificar el que una disminución del tamaño del catión produzca un aumento en la diferencia de entalpía de carbonato y óxido. La disminución del tamaño del anión afecta por igual a la distancia interiónica en términos absolutos, independientemente del catión (figura 7.2). Sin embargo, el porcentaje de cambio de dicha distancia es mayor en cationes pequeños. Por ello, la diferencia de entalpías de red entre óxido y carbonato es mayor con tales cationes pequeños, haciendo más favorable la descomposición.

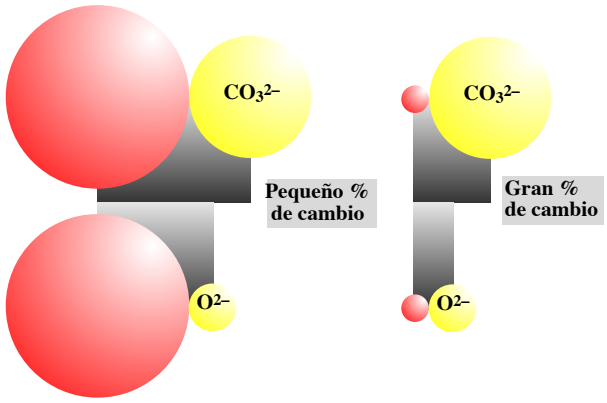


Figura 7.2. Disminución de la distancia entre catión y anión cuando el anión carbonato (arriba) descompone a óxido (abajo). La disminución en valor absoluto es igual a la diferencia de radios entre ambos aniones y es independientemente del tamaño del catión. Sin embargo, la disminución de la distancia entre catión y anión en términos relativos es mucho mayor cuando el catión es pequeño (derecha). Esto favorece la descomposición del carbonato porque la red del óxido es comparativamente mucho más estable en tales casos.

Conclusión general. Es conveniente destacar la importancia que tiene la estabilidad de la redes en las reacciones químicas en las que participan sólidos. El papel que juega el tamaño del catión en la descomposición de los carbonatos puede extrapolarse al comportamiento de otras sustancias iónicas cuyo anión pueda descomponer, lo que suele enunciarse con la afirmación:

Un catión grande estabiliza a un anión grande (y un anión grande a un catión grande)

El efecto de la carga y tamaño del catión en la estabilidad de aniones descomponibles se observa de forma análoga en peróxidos y superóxidos. Así, por ejemplo, la oxidación de los metales alcalinos y alcalinotérreos con el oxígeno da un óxido, peróxido o superóxido. La formación de óxidos está sin embargo favorecida con cationes pequeños y de alta carga mientras que los cationes grandes y de baja carga generan preferentemente peróxidos y superóxidos (tabla 7.4).

Tabla 7.4. Productos obtenidos de la oxidación de un meta del grupo 1 o 2 con oxígeno

Grupo 1	**Li**	**Na**	**K**	**Rb**	**Cs**
M + O_2 →	Li_2O (óxido)	Na_2O_2 (peróxido)	KO_2 (superóxido)	RbO_2 (superóxido)	CsO_2 (superóxido)
Grupo 2	**Be**	**Mg**	**Ca**	**Sr**	**Ba**
M + O_2 →	BeO (óxido)	MgO (óxido)	CaO (óxido)	SrO (óxido)	BaO_2 (peróxido)

Los mismos principios se aplican a otras sales del grupo 1 y 2 con aniones descomponibles, como nitratos. La descomposición térmica de nitratos puede generar NO_2 (como en el ejemplo siguiente) u otros productos de reducción del nitrógeno, tal como se estudia más adelante en este tema.

Nitrato de magnesio: $Mg(NO_3)_2(s) \xrightarrow{\Delta} MgO(s) + 2NO_2(g) + {}^1/_2\, O_2(g)$

El electrón solvatado en las disoluciones de metales alcalinos y alcalino-térreos en amoníaco líquido. Se comentó en el tema 3 que los metales alcalinos y alcalino-térreos eran muy activos y eran en algunos casos virulentamente oxidados por el agua. Sustancias menos próticas que el agua, como el amoníaco (o aminas primarias o secundarias), son también capaces de ser reducidas por los metales más activos.

$$M + H_2O \longrightarrow M(OH) + {}^1/_2\, H_2$$

$$M + NH_3 \longrightarrow MNH_2 + {}^1/_2\, H_2$$

Sin embargo, cuando los metales alcalinos y otros metales como Ca, Sr, Ba (o Eu e Yb) se introducen en amoníaco líquido puro, no se observa el desprendimiento inmediato de hidrógeno sino que se forman disoluciones de color azul o color bronce, dependiendo de la concentración del metal disuelto. Estas disoluciones han sido muy estudiadas debido a su extraña composición y por su utilidad en síntesis orgánica e inorgánica.

Las disoluciones azules se observan en concentraciones no muy elevadas y están formadas por cationes metálicos y electrones solvatados por moléculas de amoníaco:

$$M \xrightarrow{NH_3(l)} M^+(am) + e^-(am)$$

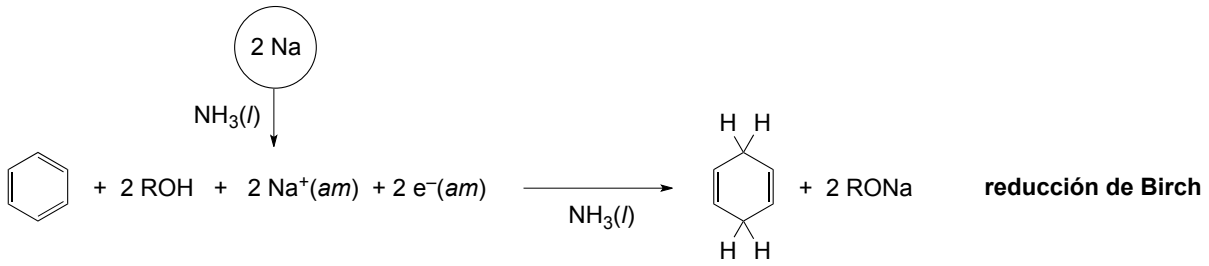
Algunas características de estas disoluciones que apoyan esta formulación son:

- Son conductores electrolíticos extremadamente buenos con conductividades molares equivalentes mayores que las de cualquier otro electrolito conocido en cualquier disolvente conocido. Esta elevada conductividad está relacionada con la alta movilidad del electrón solvatado.
- El color azul es idéntico para distintos metales lo que está de acuerdo con que esta coloración está asociada con el electrón amoniacal que es idéntico en todos los casos.
- Las disoluciones diluidas tienen una elevada susceptibilidad magnética como corresponde a lo esperado para una disolución de electrones con espines independientes no apareados.

Las disoluciones azules son metaestables, descomponiendo en hidrógeno y la amida metálica, aunque este proceso es lento y sólo el 1% de los electrones solvatados descomponen al día en amoníaco líquido (siempre que esté muy seco):

$$M \xrightarrow{NH_3(l)} M^+(am) + e^-(am) \xrightarrow{\text{lento}} MNH_2(am) + {}^1/_2\, H_2(g)$$

El excelente carácter reductor de estas disoluciones hace que se empleen como agentes reductores:



En concentraciones elevadas, las disoluciones toman un color bronce de aspecto típicamente metálico y adquieren una conductividad comparable a los metales puros. Los metales convencionales se describen a menudo de una forma simplificada como una estructura de cationes metálicos sumergida en un "mar" de electrones deslocalizados. De una forma comparable, estas disoluciones bronce se pueden concebir como "metales expandidos" similares a los metales fundidos, pero en las que el catión metálico se encuentra solvatado por moléculas de amoníaco en lugar de desnudo. De hecho, estas disoluciones se forman cuando la relación entre moléculas de amoníaco y átomos metálicos es coherente con los número de coordinación de los iones metálicos (por ejemplo, NH_3/Na entre aproximadamente 5 y 10 para las disoluciones de sodio).

La formación de disoluciones de electrones solvatados no se da exclusivamente en amoníaco, pero su vida media en otros medios es muy escasa. Por ejemplo, se forman también en agua mediante rayos X, gamma u otras irradiaciones de alta energía:

$$H_2O(l) \xrightarrow[\text{alta energía}]{\text{irradiación de}} H_2O^+(ac) + e^-(ac)$$

pero su vida media en dicho medio es muy corta (10^{-4} s en agua neutra).

Compuestos de coordinación. Los cationes de los elementos del bloque *s* son aceptores muy pobres de pares de electrones, si exceptuamos los de mayor carga y menor tamaño como el berilio y, en menor medida, litio y magnesio. El mejor átomo dador para los ligandos[1] acomplejantes de estos cationes es el oxígeno, a veces junto con el nitrógeno, ya que son ácidos de Lewis duros que se enlazan a bases duras con enlaces que pueden poseer una importante componente electrostática. Así, el berilio forma complejos con ligandos como agua o amoníaco:

Ejemplos de complejos de berilio con índice de coordinación 4: $[Be(OH_2)_4]^{2+}$ $[Be(NH_3)_4]^{2+}$

Sin embargo, los metales más pesados del bloque *s* y, especialmente los metales alcalinos, no forman complejos estables con ligandos monodentados[2] como el agua o amoniaco.

Los ligandos quelato[3] forman complejos mucho más estables que los monodentados, un fenómeno conocido como *efecto quelato*, cuya base termodinámica se estudiará en el próximo curso y que puede aumentar la constante de estabilidad de un complejo en varios órdenes de magnitud. Se conocen algunos complejos de metales alcalinos con ligandos quelato (figura 7.3a), aunque la variedad de complejos de los metales alcalino-térreos es más amplia, por su mayor carga. Un ligando muy útil en análisis cuantitativo de magnesio o calcio es el tetraanión etilenodiaminatetraacetato (EDTA, figuras 7.3b y 7.3c).

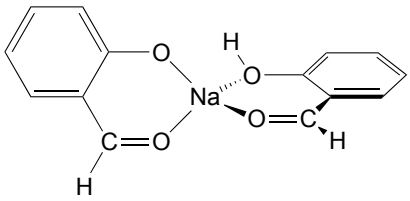
---

1 En química de la coordinación, se utiliza el término ligando para referirse a un ion o molécula que se une a un centro metálico ácido formando un complejo de coordinación. Un ligando es, por tanto, una base de Lewis.

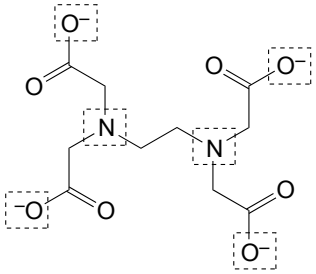
2 Se llama denticidad de un ligando al número de átomos coordinantes que tiene: un ligando monodentado tiene un único átomo dador, un ligando didentado tiene dos, etc.

3 Un ligando quelato es un ligando polidentado con al menos dos átomos dadores coordinándose a un mismo centro metálico.

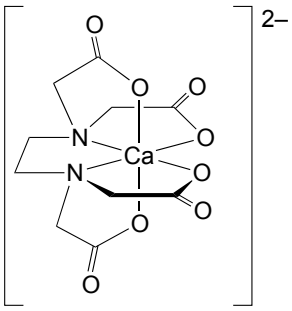
El calcio es también acomplejado por los polifosfatos, un tipo de aditivo que ha sido muy usual en los detergentes para atrapar cationes calcio y disminuir la dureza del agua.



(a)



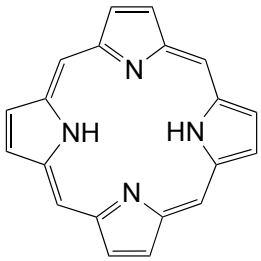
(b)



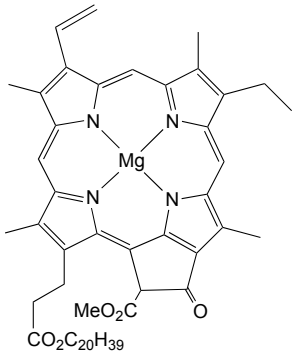
(c)

Figura 7.3. (a) Complejo tetracoordinado de sodio con dos ligandos de tipo salicilaldehido (uno de ellos está desprotonado y compensa la carga positiva del sodio). Potasio, rubidio y cesio forman complejos similares pero octaédricos. (b) El ligando tetraaniónico EDTA con los seis átomos dadores recuadrados. (c) Complejo exacoordinado de calcio con EDTA.

La estabilidad de un complejo también puede ser mejorada por el *efecto macrocíclico* que aprovecha la mayor estabilidad observada en ligandos cíclicos con respecto a sus análogos de cadena abierta. Un ejemplo lo constituye el dianión porfirinato, obtenido por desprotonación de la porfirina (figura 7.4a) y que forma parte de la estructura de numerosas moléculas de interés biológico como la clorofila, sustancia que media en la fotosíntesis de las plantas y en la que el ion metálico coordinado es Mg^{2+} (figura 7.4b), o la hemoglobina, que actúa de transportador de oxígeno y en la que el ion coordinado es hierro.



(a)



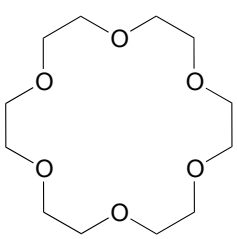
(b)

Figura 7.4. Las estructuras de (a) porfirina y (b) clorofila a.

Una clase importante de ligandos macrocíclicos son los *éteres corona* (*crown ether*, figura 7.5a) y los *criptandos* (figuras 7.5b y 7.5c),[4] que tienen átomos dadores de oxígeno (o nitrógeno) y acomplejan eficazmente a iones del bloque *s*. Una diferencia importante entre los ligandos macrocíclicos y los de cadena abierta es que su capacidad de acomplejar un ion dado depende del tamaño de la cavidad en la que dicho ion se aloja. Los cationes que encajen bien en el interior de la estructura verán favorecida su coordinación mientras que la estabilidad de cationes menores, que no pueden situarse a distancia de enlace de todos los átomos dadores, o mayores se verá desfavorecida. Por ejemplo, el éter corona 18-crown-6 tiene una cavidad interna de aproximadamente 1,30 Å, muy similar al radio del ion potasio con

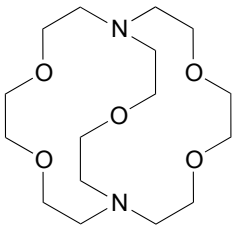
[4] Charles J. Pedersen publicó la síntesis de éteres corona en 1967, trabajando en Du Pont. Basándose en los trabajos de Pedersen, Jean-Marie Lehn desarrolló los criptatos en 1969 en la Universidad de Estrasburgo. Por estos trabajos recibieron, junto con Donald J. Cram, el Premio Nobel de Química en 1987.

el que forma complejos más fuertes que con el resto de iones alcalinos (figura 7.5d). De la misma forma, el criptando 2.2.2 acompleja preferentemente al catión potasio, con un efecto aumentado por su estructura tridimensional, mientras que el criptando 2.2.1, de menor cavidad, se asocia más fuertemente con sodio.



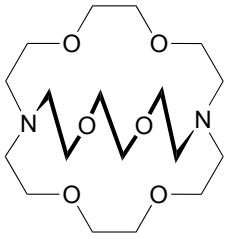
18-crown-6

(a)



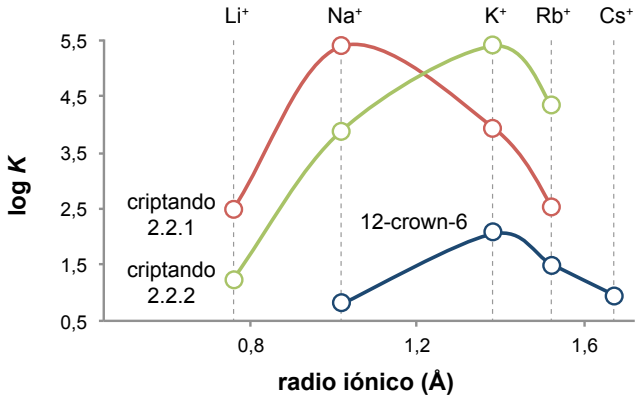
criptando-[2.2.1]

(b)



criptando-[2.2.2]

(c)



(d)

Figura 7.5. (a) El éter corona 18-crown-6. El 18 se refiere al número de átomos del ciclo y el 6 al número de átomos dadores. (b) Criptando-[2.2.1]. (c) Criptando-[2.2.2]. (d) Constantes de formación de los complejos de los metales alcalinos con los macrociclos, medidas en agua a 25 °C.

La adición de éteres corona es una forma común de facilitar la disolución de sales metálicas en disolventes orgánicos. El éter corona acompleja al catión mediante sus átomos de oxígeno dejando expuesta al medio disolvente la parte más hidrofóbica de la molécula. También son utilizados para estabilizar aniones por el aumento del tamaño de sus contracationes. Pero una de las características que hace más importantes a estos ligandos es su capacidad de reconocer cationes por su tamaño, tal como se ha señalado anteriormente. ¡No hay muchas reacciones capaces de diferenciar sodio de potasio! De hecho, estas moléculas aportan sistemas modelo del movimiento de iones a través de las membranas biológicas.

7.2 Compuestos del oxígeno con boro, aluminio y silicio

Boro, aluminio y silicio forman enlaces sencillos muy fuertes con el oxígeno (536, 585, 452, respectivamente), tal como se discutió en el tema anterior, y comparables a las de un enlace O–H (459 kJ/mol). Anteriormente, en el tema 3, describimos de una forma somera la formación de polifosfatos y señalamos la importancia de la química de polioxoaniones en el boro (boratos) y silicio (silicatos).

Ácido bórico y boratos. El ácido bórico está constituido por moléculas discretas de fórmula $B(OH)_3$. En el estado sólido, estas moléculas se organizan en capas mediante enlaces de hidrógeno, tal como se representa en la figura 7.6a. El calentamiento del ácido bórico produce su deshidratación parcial para dar ácido metabórico a 130 °C, una de cuyas formas polimórficas tiene igualmente una estructura en capas y se representa en la figura 7.5b. El calentamiento a temperaturas superiores produce óxido de boro en forma amorfa. La estructura de la forma cristalina α-B_2O_3 se representa en la figura 7.6c. La adición de agua reversibiliza las reacciones anteriores:

$$B(OH)_3 \underset{+H_2O}{\overset{-H_2O,\ \Delta}{\rightleftharpoons}} HBO_2 \underset{+{}^1/_2\ H_2O}{\overset{-{}^1/_2\ H_2O,\ \Delta}{\rightleftharpoons}} {}^1/_2\ B_2O_3$$

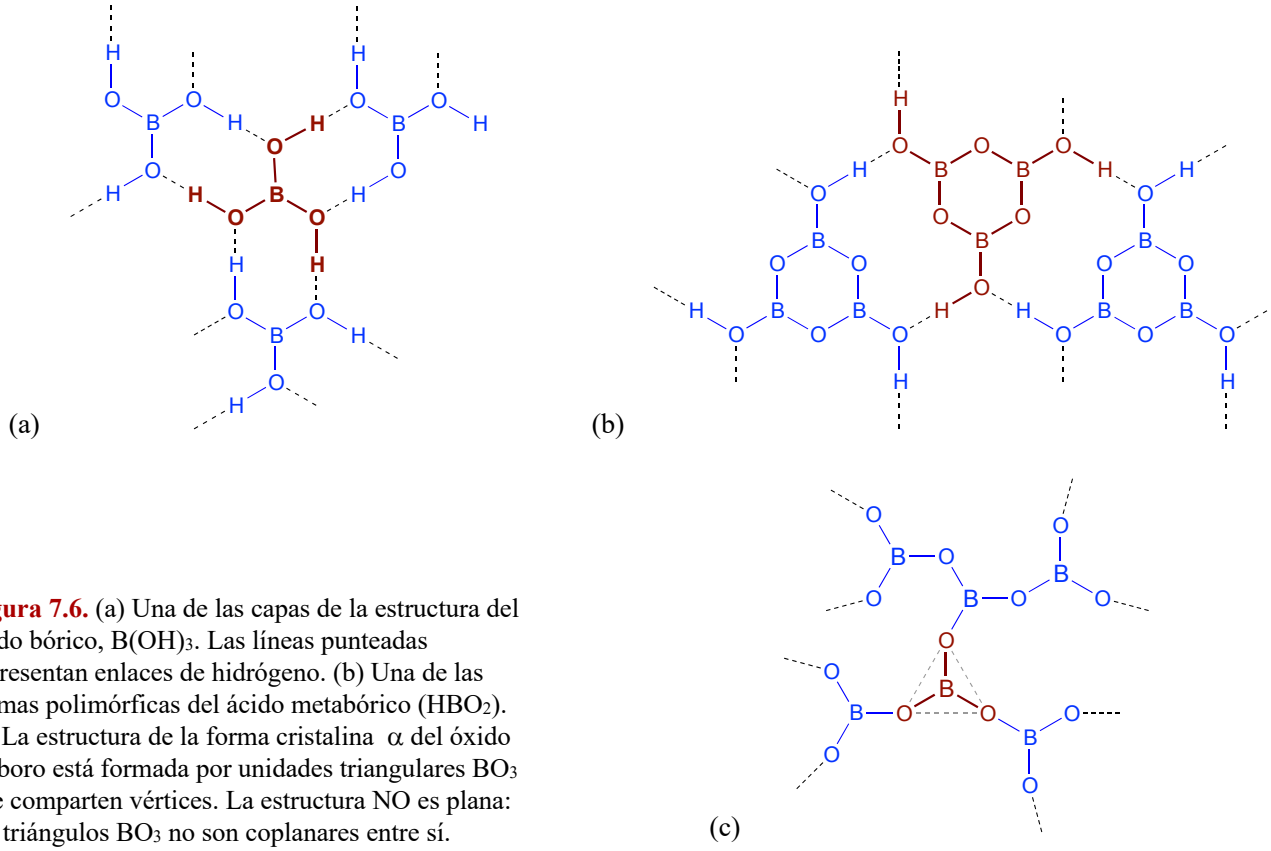


Figura 7.6. (a) Una de las capas de la estructura del ácido bórico, $B(OH)_3$. Las líneas punteadas representan enlaces de hidrógeno. (b) Una de las formas polimórficas del ácido metabórico (HBO_2). (c) La estructura de la forma cristalina α del óxido de boro está formada por unidades triangulares BO_3 que comparten vértices. La estructura NO es plana: los triángulos BO_3 no son coplanares entre sí.

El ácido bórico es un ácido débil que, más que como ácido de Brönsted (dador de protones), actúa como ácido de Lewis, aceptando hidróxidos:

$$B(OH)_3(ac) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons [B(OH)_4]^-(ac) + H_3O^+(ac) \qquad pK_a = 9{,}2$$

En disoluciones concentradas, se forman una diversidad de poliboratos, cuya identidad exacta depende del pH y de la concentración, tal como puede preverse considerando los equilibrios ácido-base considerados:

$$5\ B(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons B_5O_6(OH)_4^- + 6\ H_2O$$
$$3\ B(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons B_3O_3(OH)_4^- + 3\ H_2O$$
$$2\ B(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons {}^1/_2\ B_4O_5(OH)_4^{2-} + {}^5/_2\ H_2O$$
$$B(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons B(OH)_4^-$$

Boratos más básicos

$$B(OH)_3 \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} B_5O_6(OH)_4^- \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} B_3O_3(OH)_4^- \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} B_4O_5(OH)_4^{2-} \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} B(OH)_4^-$$

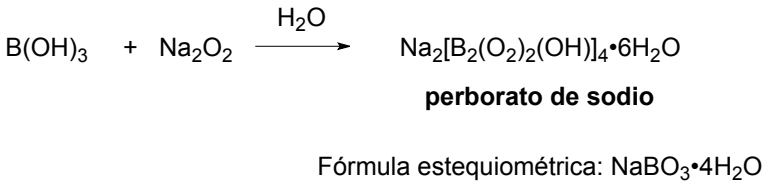
La estructura de algunos poliboratos se recoge en la figura 7.7. El anión tetraborato se encuentra presente en el mineral bórax, la fuente principal de boro, y cuya fórmula es $Na_2[B_4O_5(OH)_4]\cdot 8H_2O$.

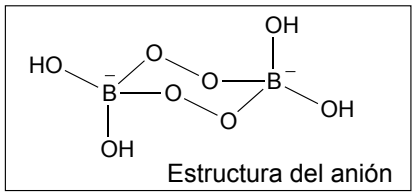
El ácido bórico reacciona con alcoholes en presencia de ácido sulfúrico para formar alcóxidos de boro, $B(OR)_3$. Esta reacción se encuentra favorecida para 1,2-dioles por el efecto quelato, produciéndose en este caso boratos:

$$B(OH)_3 + 2\ HOCH_2CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} \left[\ \right]^- + H_3O^+ + 2H_2O$$

La reacción de ácido bórico con peróxido de sodio genera perborato de sodio (peroxidoborato de sodio), un peróxido que es un importante constituyente de detergentes porque en agua se hidroliza generando

peróxido de hidrógeno, que es un agente blanqueador. La utilización de perborato de sodio en lugar de peróxido de hidrógeno es ventajosa porque es más estable, solo descomponiendo y liberando oxígeno a temperaturas elevadas.





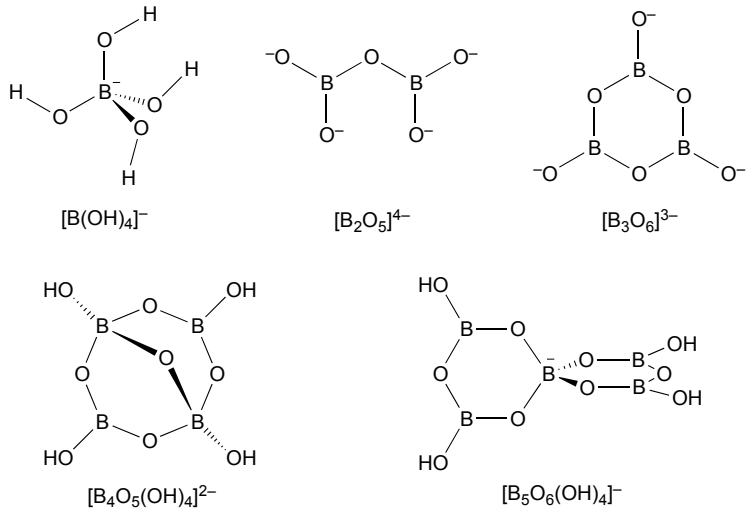


Figura 7.7. Estructuras de algunos boratos seleccionados.

Óxidos de aluminio. El óxido de aluminio, también conocido comúnmente como *alúmina*, forma múltiples polimorfos y especies hidratadas, tanto cristalinas como amorfas, cuyas propiedades (y aplicaciones) son muy diferentes entre sí. El estudio de las características estructurales de algunas de las formas cristalinas es interesante para comprender tanto propiedades como métodos de preparación. Las formas cristalinas de la alúmina tienen estequiometrías Al_2O_3, $AlO(OH)$ o $Al(OH)_3$ que se corresponden con un distinto nivel de hidratación y cuyas fórmulas pueden también escribirse como $Al_2O_3{\cdot}nH_2O$ con $n = 0$, 1 y 3, respectivamente.

Existen dos formas cristalinas del óxido de aluminio anhidro, α-Al_2O_3 y γ-Al_2O_3. La forma α se encuentra en la naturaleza formando el mineral *corindón*.[5] Su estructura puede describirse como un empaquetamiento hexagonal compacto de iones O^{2-} con cationes Al^{3+} ocupando dos tercios de los intersticios octaédricos (figura 7.8a). La unidad AlO_6, formada por un átomo de aluminio y los 6 oxígenos que tiene coordinados, se puede representar como un octaedro (figuras 7.8b y c). La representación en forma de poliedros es una herramienta útil para la visualización de estructuras de sólidos y ayuda a establecer relaciones entre ellas, tal como se verá con las alúminas hidratadas que se discuten a continuación. La figura 7.8b representa un corte de la estructura del corindón paralelo a los ejes cristalográficos *a* y *b*. Si los oxígenos situados en los vértices de las caras triangulares superiores de los octaedros en la vista de la figura 7.8b son los oxígenos de la capa marcada como A en la figura 7.8a, los de la cara opuesta del octaedro serían los de la capa B. Los huecos observados entre los octaedros en la figura 7.8b son el tercio de los intersticios octaédricos que no contienen un átomo de aluminio en su interior. El corindón no constituye un sólido laminar ya que las capas descritas se apilan también mediante enlaces Al–O–Al. Las capas apiladas se han representado alternadamente en azul y amarillo en la figura 7.4c para una mayor claridad.

[5] Rubí y zafiro son dos piedras preciosas que corresponden a variedades del corindón que contienen cationes de metales de transición como impurezas que son los responsables de la coloración (Cr^{3+} en el caso del rubí).

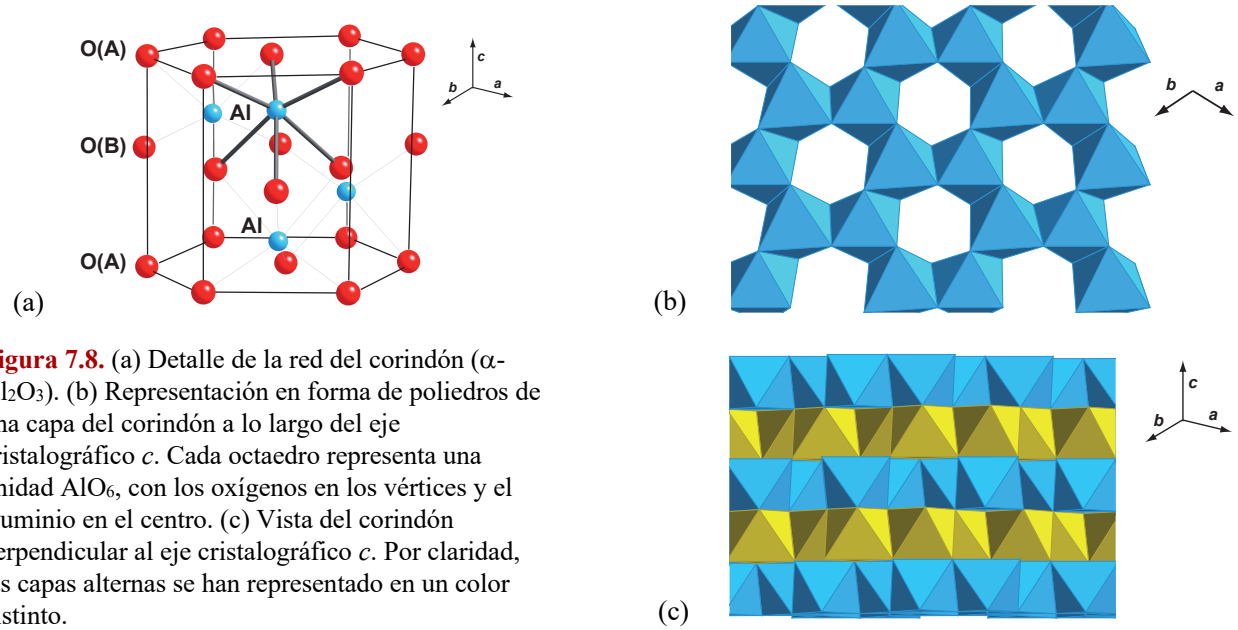


Figura 7.8. (a) Detalle de la red del corindón (α-Al_2O_3). (b) Representación en forma de poliedros de una capa del corindón a lo largo del eje cristalográfico *c*. Cada octaedro representa una unidad AlO_6, con los oxígenos en los vértices y el aluminio en el centro. (c) Vista del corindón perpendicular al eje cristalográfico *c*. Por claridad, las capas alternas se han representado en un color distinto.

Se conocen también varias formas cristalinas del óxido de aluminio trihidratado o trihidróxido de aluminio. Una de las cuáles, el polimorfo γ-$Al(OH)_3$, se encuentra en la naturaleza como el mineral gibbsita, también conocido como hidrargilita. Su estructura está compuesta por capas que, al igual que las descritas arriba para el α-Al_2O_3, contienen octaedros AlO_6 que comparten una arista con otros tres octaedros vecinos (figura 7.9a). A diferencia del corindón, cada átomo de oxígeno tiene un hidrógeno unido, de manera que la estequiometría es:

1 aluminio por octaedro + 6 oxígenos compartidos por dos octaedros + 1 hidrógeno por oxígeno = $Al(OH)_3$

y el sólido es laminar ya que no existen interacciones fuertes entre sus capas (figura 7.9b)

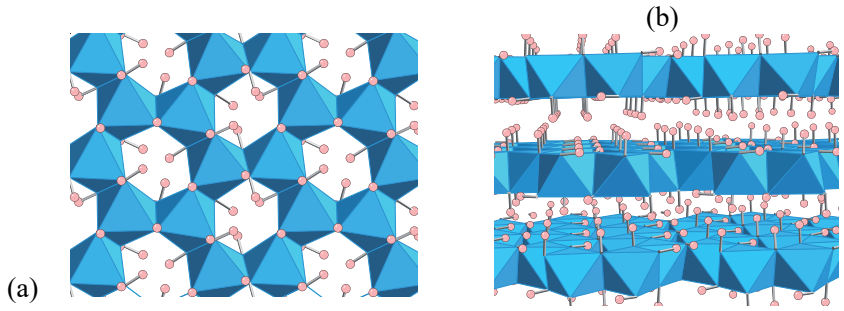


Figura 7.9. Detalle de la estructura en capas de la forma γ del trihidróxido de aluminio. Los octaedros representan unidades AlO_6. Las varillas y esferas representan enlaces O–H. Vistas paralela (a) y perpendicular (b) al eje cristalográfico *c*.

Una primera comparación interesante es la que puede establecerse entre el hidróxido de aluminio y el ácido bórico. A pesar de su similitud estequiométrica y de la proximidad de boro y aluminio en la tabla periódica, e incluso de la semejanza de las emergías de enlace B–O y Al–O, el ácido bórico y el hidróxido de aluminio mantienen diferencias notables en la mayoría de sus propiedades (tabla 7.5). El bajo punto de fusión y ebullición, la baja densidad y la solubilidad en agua del ácido bórico son propiedades coherentes con una estructura en estado sólido formada por moléculas discretas enlazadas mediante enlaces de hidrógeno, tal como se mostró en la figura 7.6c. En el caso del hidróxido de aluminio, la fórmula $Al(OH)_3$ refleja meramente la estequiometría y no su estructura que es la de un sólido covalente. De ahí su mayor densidad y punto de fusión, así como su baja solubilidad en agua neutra. Su solubilidad en ácidos y álcalis se debe a que reacciona con ellos debido a su carácter anfiprótico. Las diferencias estructurales entre ácido bórico e hidróxido de aluminio pueden ser asignadas tanto a la mayor tendencia del aluminio a aumentar su índice de coordinación como a la mayor polaridad del enlace aluminio-oxígeno (figura 7.10).

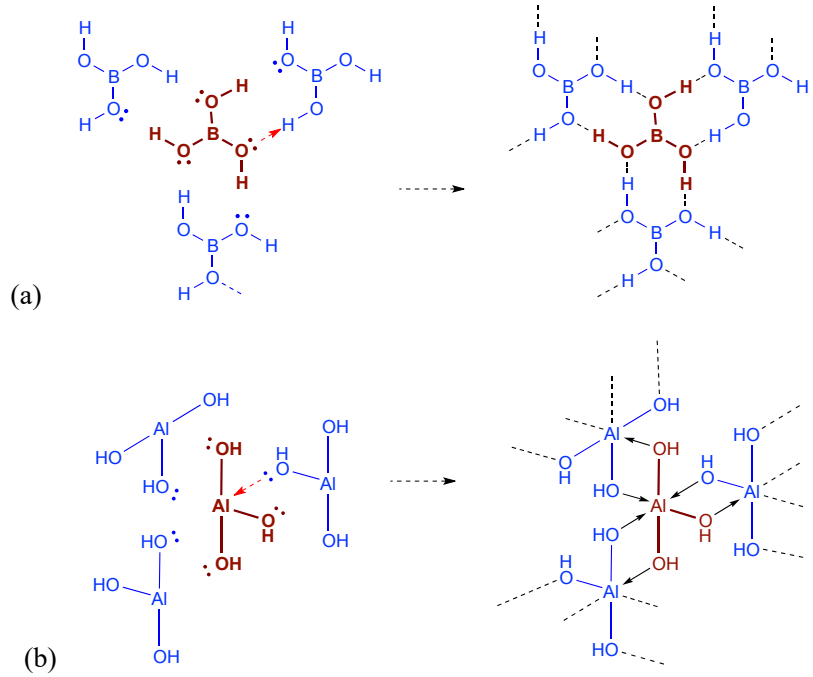


Figura 7.10. (a) El ácido bórico solidifica mediante interacciones de enlace de hidrógeno entre los pares libres del oxígeno y el hidrógeno cargado positivamente. El índice de coordinación del boro se mantienen en tres. (b) La formación de la forma γ-$Al(OH)_3$ se podría entender como el resultado de la interacción entre los pares libres del oxígeno y el centro ácido de aluminio. El índice de coordinación del aluminio pasaría de tres a séis.

Tabla 7.5. Comparación entre las propiedades del ácido bórico y el hidróxido de aluminio

	Ácido bórico	*Hidróxido de aluminio (forma γ)*
Densidad	1.435 g/cm^3	2.42 g/cm³
Punto de fusión	170.9 °C	300 °C
Punto de ebullición	300 °C	descompone
Solubilidad en agua	5.7 g/100 mL (25 °C)	0.0001 g/100 mL (20 °C) soluble en ácidos y álcalis

Se puede establecer una segunda comparación estructural relevante entre las estructuras de alúminas con distinto grado de hidratación. Como se ha discutido anteriormente, α-Al_2O_3 (corindón) y γ-$Al(OH)_3$ (gibbsita) están ambas formadas por capas de octaedros AlO_6 que comparten aristas, de manera que la estructura del corindón puede describirse en términos de condensación entre grupos hidroxilo de distintas capas en la gibbsita (observar las vistas del apilamiento mostradas en las figuras 7.8c y 7.9b). Esta es una descripción meramente formal, pero en cierta forma refleja los fenómenos físicos y químicos asociados con la hidratación de óxidos y nos servirá de guía para entender algunos de las observaciones experimentales que se recogen a continuación.

Antes de seguir, es conveniente mostrar la estructura de la diáspora, α-AlO(OH), que tiene un nivel intermedio de hidratación entre corindón y gibbsita. La estructura está formada por cadenas dobles de octaedros AlO_6 que se asocian mediante enlaces Al–O–Al para generar una estructura tridimensional que presenta canales donde se alojan los enlaces O–H (figura 7.11). La comparación de las estructuras de corindón, diáspora y gibbsita nos muestra que el aumento de la hidratación resulta en estructuras más abiertas y con una estructura tridimensional más débil. Así, la estructura del corindón es muy compacta (densidad de 4 g/cm^3), lo que unido a la fortaleza de los enlaces Al–O explica no sólo su elevado punto de fusión (2072 °C) y ebullición (2977 °C) sino su elevada dureza (9 en la escala de Mohs) y resistencia química a la hidratación y ataque por ácidos, unas propiedades muy distintas a las de la mucho menos densa, más blanda y mas reactiva gibbsita (tabla 7.6).

El grado de hidratación no es único factor que determina las propiedades de una alúmina, ya que existen varias variaciones estructurales para cada una de las composiciones discutidas en el párrafo anterior. Así, la forma γ de la alúmina anhidra tiene una estructura que puede ser vista como la de una espinela con defectos, que es menos densa que el corindón y que, en oposición a la inercia de éste, toma agua y se

disuelve en ácidos (tabla 7.6). La forma α se utiliza, entre otras aplicaciones, como material refractario o como abrasivo.[6] La alta superficie específica de la forma γ explica sus usos como catalizador o como fase estacionaria en cromatografía. La actividad de la alúmina γ en ambas aplicaciones es muy dependiente de su grado de hidratación, entre otros factores, ya que ésta determina la actividad de y características ácido-base de las mismas.

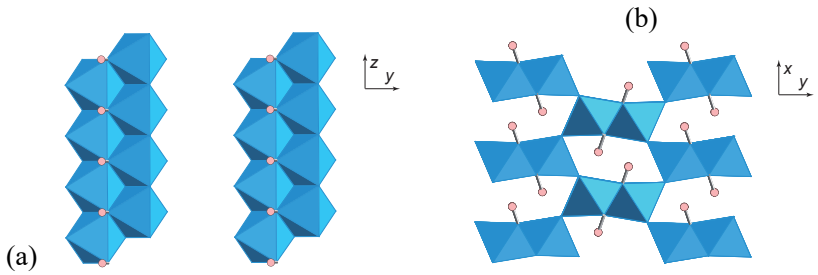
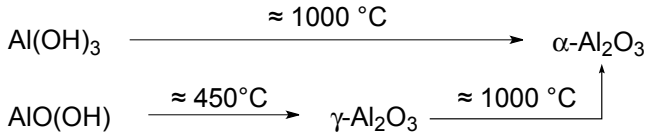


Figura 7.11. (a) La estructura de la α-AlO(OH) (diáspora) está basada en cadenas dobles formadas por octaedros AlO_6 que comparten aristas. (b) Estas cadenas dobles se asocian en una estructura tridimensional mediante enlaces Al–O–Al por compartición de vértices.

Tabla 7.6. Comparación entre las propiedades de distintas formas cristalinas del óxido de aluminio

	α-Al_2O_3 (corindón)	***γ-Al_2O_3***	***α-AlO(OH) (diáspora)***	***γ-$Al(OH)_3$ (gibbsita)***
Densidad	4.05 g/cm^3	3.5 g/cm^3	3,38 g/cm^3	2.42 g/cm^3
Punto de fusión	2044 °C		--	300 °C
Dureza (escala de Mohs)	9		6,5-7	2,5-3
Reactividad	Insoluble. Resiste hidratación y ataque por ácidos	Se hidrata. Se disuelve en ácidos		Soluble en ácidos y álcalis

Los óxidos de aluminio se pueden obtener por descomposición térmica de hidróxido de aluminio o, en general, de óxidos de aluminio hidratados. La obtención de la forma α o γ de la alúmina depende de la temperatura y del óxido hidratado del que se parta, algo que es fácil de explicar a raíz de la discusión estructural anterior:



El proceso de deshidratación de una alúmina y de otros óxidos metálicos hidratados no ocurre toda a una misma temperatura sino que se produce de forma progresiva en un rango de temperaturas. La reactividad en estado sólido tiene características muy distintas a la que ocurre en disolución. Las moléculas en una disolución se comportan primordialmente de forma independiente, ya que están muy alejadas entre sí, y además todas están sometidas a entorno idéntico, al menos en una media temporal. En un sólido, en cambio, los grupos funcionales pueden tener una reactividad muy distinta en función de su localización en la superficie, aristas, o interior del sólido, y estas diferencias se acentúan en sólidos amorfos por su estructura irregular (figura 7.12). Además, la proximidad mutua de los grupos funcionales hace que la transformación de alguno de ellos pueda afectar a la reactividad de aquellos que están cercanos. Por otra parte, una reacción incompleta en un sólido puede generar un sólido de composición no estequiométrica en lugar de una mezcla de productos. Por ello, el nivel de hidratación de un óxido de aluminio ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$, n = 0 a 3) y sus características estructurales pueden ser muy variables en función del método de su tratamiento, de su exposición a la humedad del aire y de otros factores.

[6] Esmerilar procede del mineral "esmeril", una variante impura del corindón.

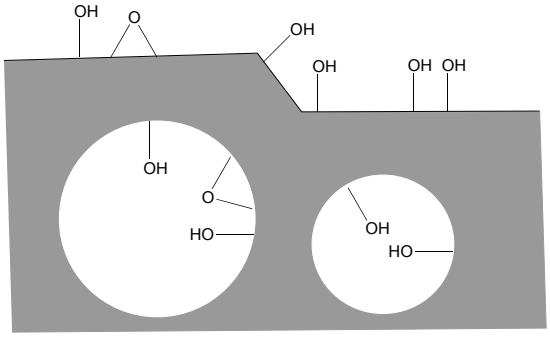
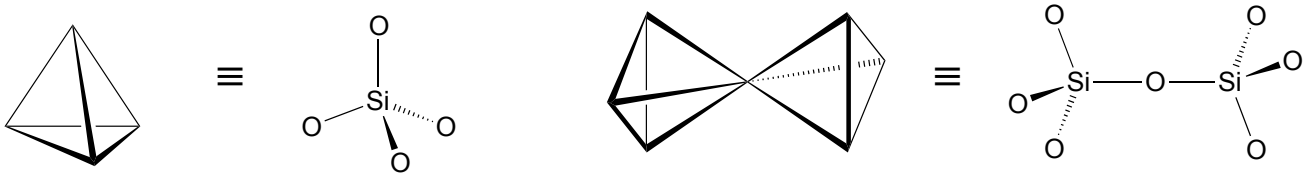


Figura 7.12. Los grupos hidroxilo de la figura tienen entornos químicos y, por tanto, reactividad diferenciable.

Sílice y silicatos. La sílice y los silicatos forman la base esencial de la corteza terrestre. Presentan como rasgo estructural común que sus estructuras se pueden describir como constituidas por tetraedros SiO_4 que pueden condensar por compartición de uno o más vértices entre sí. Los vértices compartidos representan enlaces Si–O–Si:



Esta descripción sirve para sistematizar la variedad estructural de los silicatos mediante su clasificación en función del número de vértices compartidos (figura 7.13). La situación más simple se encuentra en los ortosilicatos (nesosilicatos en su clasificación geoquímica), que están constituidos por tetraedros $[SiO_4]^{4-}$ interconectados por cationes metálicos que compensan la carga 4+.[7,8] El siguientes grupo, en creciente aumento de complejidad estructural, es el formado por las sustancias que contienen formalmente el anión pirosilicato $[Si_2O_7]^{2-}$ (sorosilicatos en terminología geoquímica), constituidas por tetraedros que comparten vértices. Obsérvese la relación que hay entre el número de vértices compartidos en la estructura, la composición Si:O del mineral y la carga aniónica del esqueleto del silicato. Por compartición de dos vértices se obtienen cadenas simples o cíclicas con aniones de composición $[SiO_3]^{2-}$ (metasilicatos). Las cadenas dobles de los anfíboles se pueden racionalizar como el resultado de unir dos cadenas simples a través de un vértice de cada dos tetraedros, lo que resulta en una estequiometría $[Si_4O_{11}]^{6-}$. La estructura del silicato se extiende en dos direcciones del espacio cuando se comparten tres vértices por tetraedro resultando en la formación de láminas de composición $[Si_2O_5]^{2-}$ típicas de las arcillas como el talco y de las micas. Con la compartición de 4 vértices, la red es eléctricamente neutra, se expande en las tres dimensiones del espacio y tiene la composición SiO_2. Las diferentes formas de la sílice se describen debajo.

Las figuras 7.14 a 7.20 recogen ejemplos de minerales que contienen cada una de las situaciones descritas en la figura 7.13.

[7] El anión $[SiO_4]^{4-}$ sólo existe como tal en estado sólido. La basicidad que le aporta la carga 4– es demasiado elevada como para que pueda ser estabilizado en agua. Las disoluciones de ortosilicatos o de ácido ortosilícico "H_4SiO_4" en agua son en realidad mezclas complejas de aniones con diferentes grados de condensación y protonación.

[8] Esta forma de describir la estructura no implica nada sobre la naturaleza iónica o covalente de la interacción entre los oxígenos del silicato y los cationes que formalmente compensan la carga.

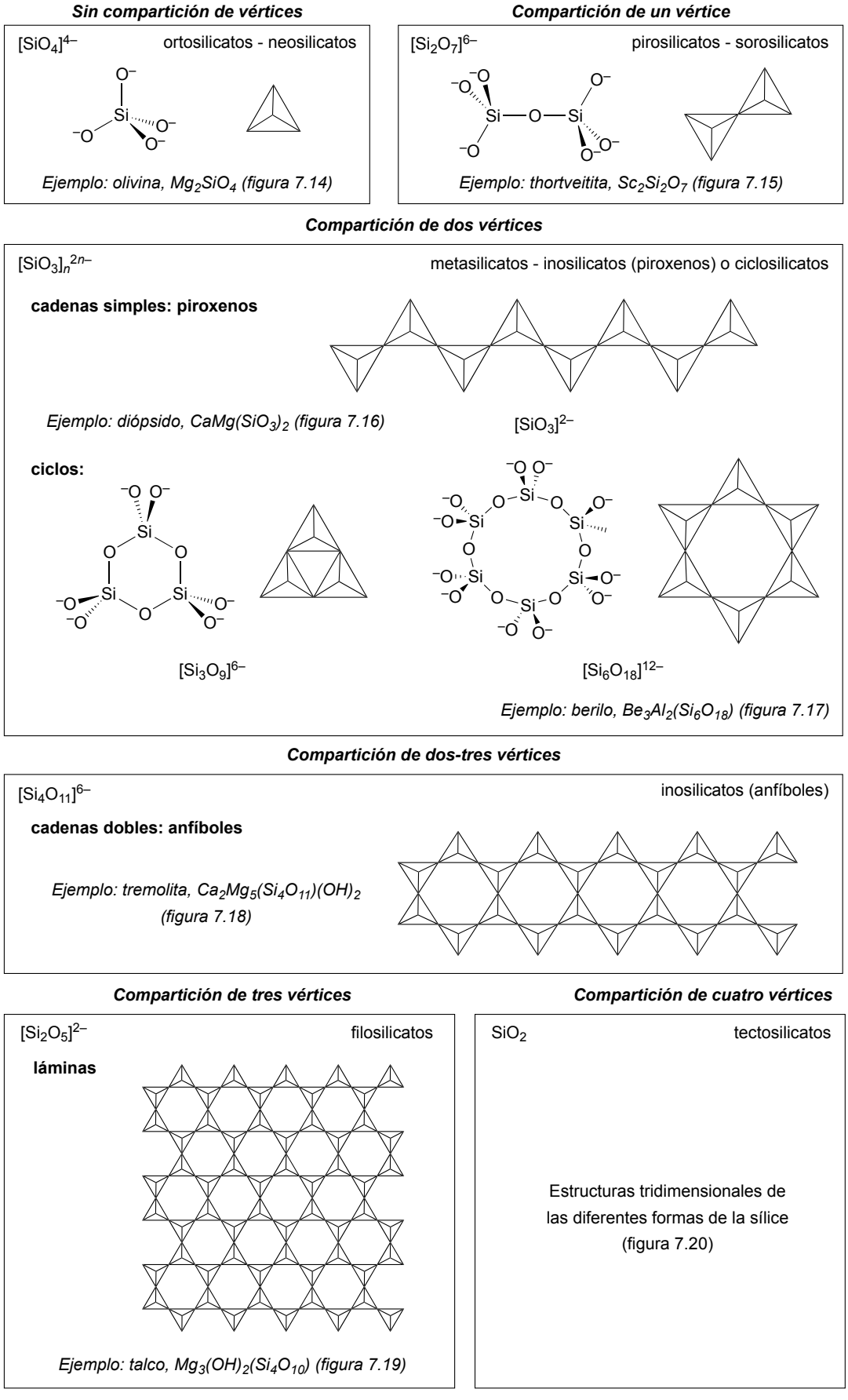


Figura 7.13. Clasificación estructural de los silicatos.

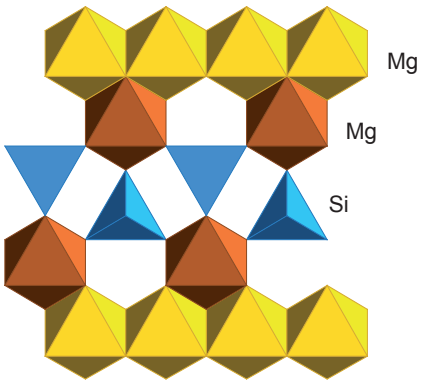


Figura 7.14. Estructura del mineral olivina Mg_2SiO_4.

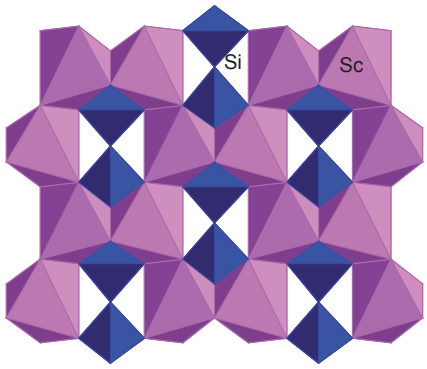


Figura 7.15. Estructura del mineral thortveitita $Sc_2Si_2O_7$ mostrando las unidades dímeras $Si_2O_7^{2-}$.

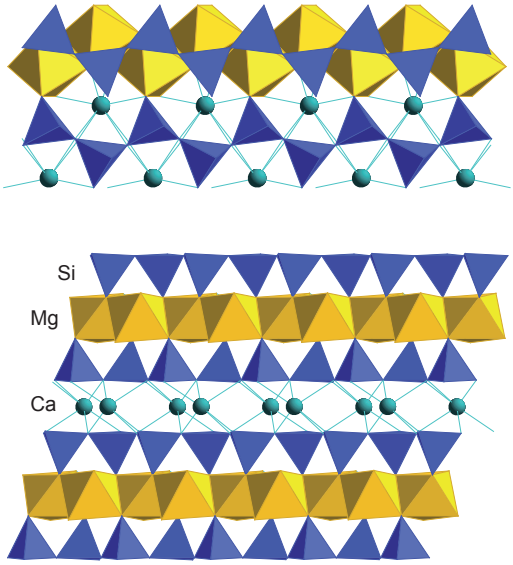


Figura 7.16. Dos vistas en direcciones perpendiculares de la estructura del mineral diópsido $CaMg(SiO_3)_2$. En la superior se observa la estructura de las cadenas simples de silicato. En la inferior se observa cómo las cadenas están separadas alternadamente por iones de magnesio y de calcio.

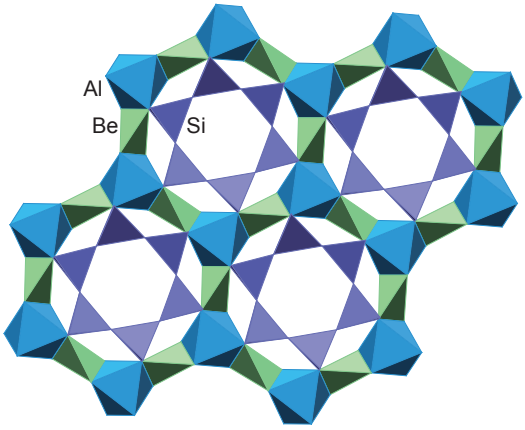


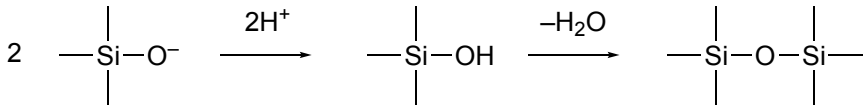
Figura 7.17. Vista superior de los hexámeros $(Si_6O_{18})^{12-}$del mineral berilo $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$. Los cationes aluminio y berilio se organizan en unidades octaédricas AlO_6 y tetraédricas BeO_4, respectivamente.

La diferentes tipos de aniones silicato se pueden relacionar mediante equilibrios ácido-base como los que se muestran debajo:

$$[SiO_4]^{4-} \underset{-\,1/2\,H_2O}{\overset{+\,H^+}{\rightleftharpoons}} \tfrac{1}{2}\,[Si_2O_7]^{6-} \underset{-\,1/2\,H_2O}{\overset{+\,H^+}{\rightleftharpoons}} [SiO_3]^{2-} \underset{-\,1/2\,H_2O}{\overset{+\,H^+}{\rightleftharpoons}} \tfrac{1}{2}\,[Si_2O_5]^{2-} \underset{-\,1/2\,H_2O}{\overset{+\,H^+}{\rightleftharpoons}} [SiO_2]$$

mayor basicidad

La formación de polioxoaniones por acidificación la podemos entender como el resultado de, en primer lugar, de la protonación del oxoanión. El ácido silícico así formado no es estable ya que los enlaces Si–OH tienden a condensar para formar puentes Si–O–Si.



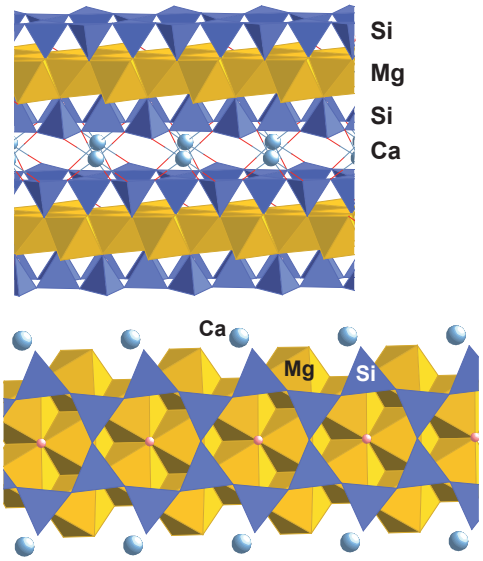


Figura 7.18. Dos vistas en direcciones perpendiculares de la estructura del mineral tremolita $Ca_2Mg_5(OH)_2(Si_4O_{11})$ mostrando su estructura en forma de cadenas dobles de unidades SiO_4.

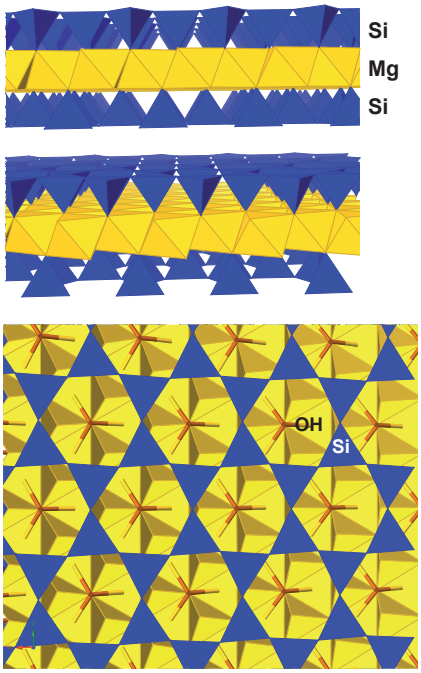


Figura 7.19. Dos vistas en direcciones perpendiculares del mineral talco $Mg_3(OH)_2(Si_4O_{10})$ mostrando su estructura en láminas.

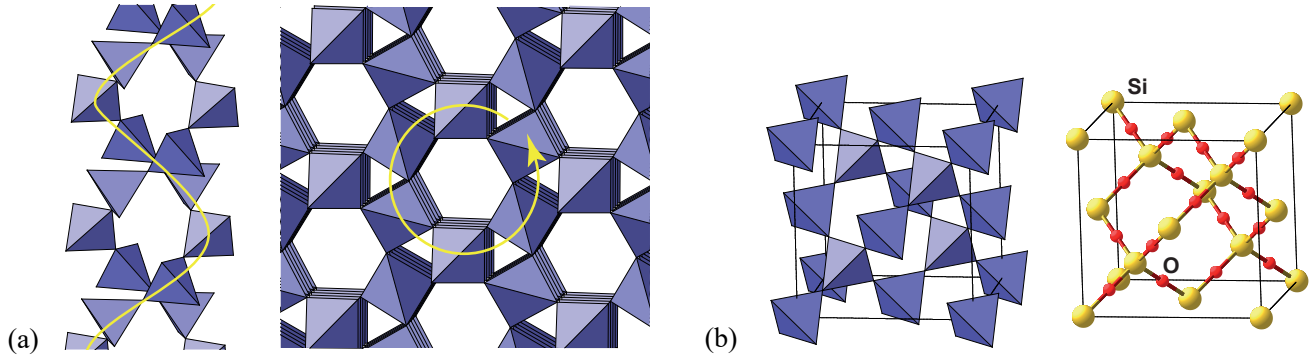
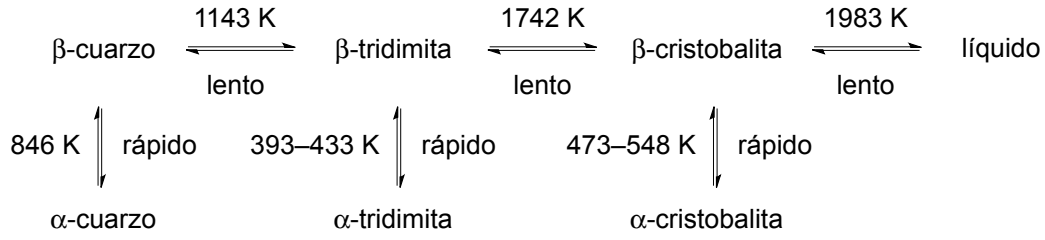


Figura 7.20. (a) Estructura del cuarzo α en forma de cadenas helicoidales entrelazadas. La flecha relaciona una de las cadenas helicoidales en las dos vistas de la estructura. Dos cadenas forman una doble hélice de simetría hexagonal (vista de la izquierda) y estas dobles hélices se enlazan unas a otras tal como se muestra en la vista de la derecha. La simetría helicoidal hace que el cuarzo tenga quiralidad y explica que sea ópticamente activo. (b) La celdilla cúbica de la cristobalita-β en dos representaciones distintas, de poliedros y de esferas y varillas. Esta segunda representación permite observar la similitud de la estructura de cristobalita y diamante, la primera tiene enlaces Si–O–Si donde la segunda tiene uniones C–C.

La sílice, SiO_2, tiene tres polimorfos estables a presión atmosférica, cuarzo, cristobalita y tridimita que poseen una modificación de baja (α) y otra de alta temperatura (β) (figura 7.20). Las transiciones entre las tres formas suponen la ruptura de enlaces Si–O–Si, ya que los tetraedros SiO_4 se conectan de forma diferente en cada caso, por lo que requieren altas temperaturas:

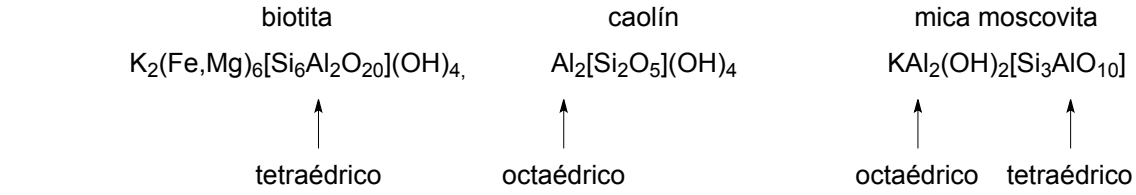


Vidrios. La sílice y los silicatos cuando se enfrían tras fundirse forman estructuras amorfas de vidrio. Las propiedades de un vidrio dependen de su composición. El vidrio de cuarzo, de composición SiO_2, tiene

un punto de fusión muy elevado (aproximadamente 1600 °C) lo que lo hace apropiado para usos en los que el vidrio deba soportar altas temperaturas sin fundirse, Sin embargo, la alta temperatura de fusión hace poco útil su utilización en otros contextos dada la dificultad para moldearlo. El vidrio más común es el vidrio de carbonato de sosa ya que se utiliza este aditivo en su fabricación. La descomposición térmica del carbonato de sodio produce óxido de sodio que reacciona con la sílice rompiendo transformando puentes Si–O–Si en enlaces terminales Si–O^-Na^+ y con ello rebajando el punto de fusión. Otro vidrio común es el de borosilicato, conocido también por la denominación comercial Pyrex, que se obtiene por adición de óxido de boro, con lo que se consigue un bajo coeficiente de dilatación que lo hace más resistente a los cambios de temperatura.

Aluminosilicatos. Los aluminosilicatos son silicatos en los que algunos "iones" Si^{4+} de las unidades tetraédricas SiO_4 han sido sustituidos Al^{3+}. Este reemplazo es favorecido por los parecidos existentes entre aluminio y silicio, que tienen tamaños similares además de formar enlaces fuertes con el oxígeno (los radios covalentes respectivos son 1,30 y 1,18 Å). La biotita es, por ejemplo, un aluminosilicato de estructura laminar del grupo de las micas y de fórmula $K_2M^{II}_6(Si_6Al_2O_{20})(OH)_4$ (figura 7.21). Las capas de biotita tiene una composición $(Si_3AlO_{10})^{5-}$ que se puede interpretar como el resultado de reemplazar uno de cada cuatro silicios por un aluminio en un silicato laminar cuya composición es $(Si_2O_5)^{2-}$. Obsérvese que cada aluminio(3+) que reemplaza a un silicio(4+) produce un aumento de la carga negativa del esqueleto del silicato en una unidad.

La incorporación de aluminio a la que nos referimos aquí se produce directamente en el esqueleto del silicato. Sin embargo, el aluminio también se puede encontrar fuera del esqueleto del silicato compensando su carga negativa. Un ejemplo es el del caolín, que es una arcilla cuya blancura le hace muy útil para, por ejemplo, producir porcelanas chinas (figura 7.22). En el caolín, los cationes aluminio se sitúan entre las láminas de silicato y, a diferencia del caso anterior, forman unidades octaédricas AlO_6 que comparten aristas en lugar de tetraédricas AlO_4 compartiendo vértices. En la mica moscovita por ejemplo, conviven aluminios octaédricos y tetraédricos:



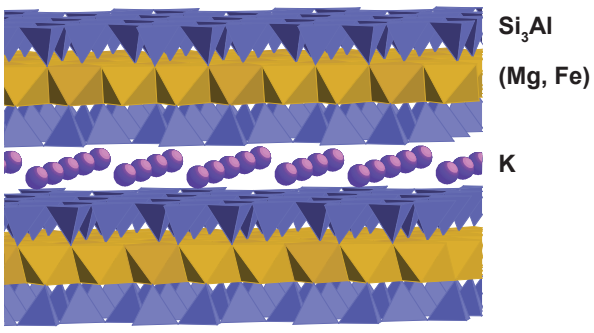


Figura 7.21. Representación de la estructura del aluminosilicato biotita de fórmula $K_2M^{II}_6(Si_6Al_2O_{20})(OH)_4$, donde M puede ser hierro o magnesio.

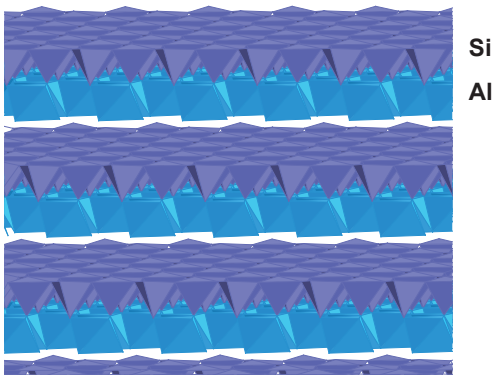


Figura 7.22. Los cationes aluminio(3+) en el caolín no forman parte del esqueleto del silicato. La fórmula del caolín es $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$.

Se conocen también aluminosilicatos que forman redes tridimensionales por compartición de todos los vértices de los tetraedros $(Al,Si)O_4$. Un ejemplo lo constituyen los feldespatos, como la ortoclasa $K(Si_3AlO_8)$ (figura 7.23), que son la clase más importante de componente de las rocas. Obsérvese que el

esqueleto de un aluminosilicato tridimensional está cargado negativamente mientras que las estructuras de silicio análogas son neutras y tienen composición SiO_2.

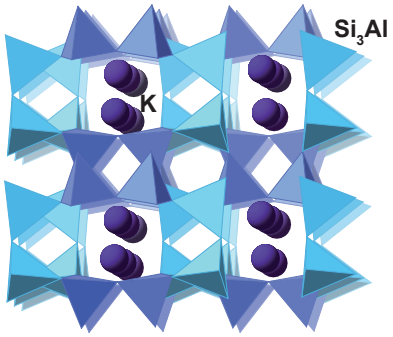


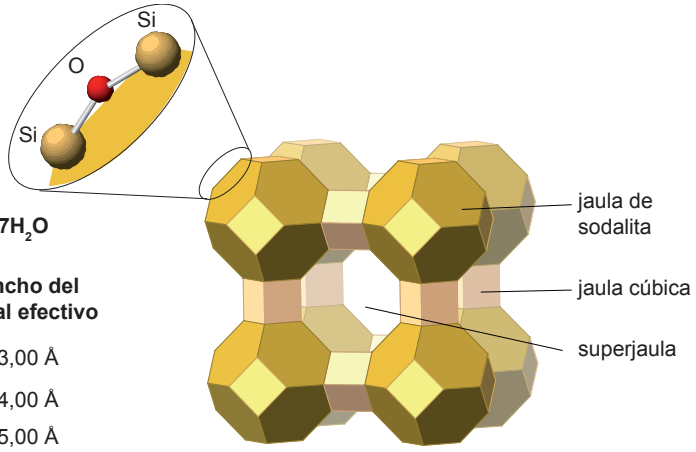
Figura 7.23. La estructura de la ortoclasa, $K(Si_3AlO_8)$.

Zeolitas. Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de red tridimensional que contienen cavidades y canales regulares y de tamaño preciso capaces de alojar moléculas. Estas características les convierten en materiales muy útiles para una amplia gama de aplicaciones. Su composición es

$$M^{n}_{a/n}[(AlO_2)_a(SiO_2)_b]\bullet xH_2O$$

donde $1 \leq b/a \geq 5$. Los cationes M^{n+} ocupan las cavidades y canales, junto con las moléculas de agua, y pueden ser reemplazados por otros cationes que puedan difundir dentro de esos poros desde la disolución en la que la zeolita está sumergida. El agua de los poros puede ser expulsada por calentamiento y, de hecho, la palabra zeolita viene del griego y significa "piedra hirviente".

Las zeolitas pueden ser naturales o sintéticas. Su interés creciente en ingeniería química ha hecho que se sinteticen una gran variedad de zeolitas con estructuras diseñadas a medida para las aplicaciones deseadas. La figura 7.24 representa la estructura de una zeolita sintética, la zeolita A, cuya fórmula es $M^{I}_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}\bullet 27H_2O$. La estructura está basada en octaedros truncados conocidos como *jaula de sodalita*.[9] Ocho de estas jaulas de sodalita dispuestas en los vértices de un cubo dejan en su interior una cavidad llamada *superjaula* accesible a través de las caras de este cubo (*canales* o *poros*). Las jaulas de sodalita están separadas por una *jaula cúbica* en lugar de directamente unidas entre sí. El tamaño de los poros en la zeolita A es controlado por la naturaleza del catión M^{n+}.



Zeolita	M^{I}	Ancho del canal efectivo
3A	K^+	3,00 Å
4A	Na^+	4,00 Å
5A	$^1/_2\ Ca^{2+}$	5,00 Å

Figura 7.24. La estructura de la zeolita A. En cada vértice de la estructura hay un átomo de silico aluminio y las aristas representan puentes de oxígeno.

Entre las aplicaciones más importantes de las zeolitas podemos destacar su uso como:

a) *Intercambiadores iónicos.* Por ejemplo, han sustituido a los polifosfatos en la composición de los detergentes como ablandadores del agua, al intercambiar eficazmente Ca^{2+} o Mg^{2+} por Na^+. El

[9] El nombre procede del mineral *sodalita* que es un aluminosilicato de fórmula $Na_8[(AlO_2)_6(SiO_2)_6]Cl_2$ y que contiene dicha unidad estructural.

fundamento de este intercambio es la mayor afinidad de los cationes más cargados por el esqueleto aniónico de la zeolita (representado por Z en la siguiente ecuación):

$$Na_2Z(s) + M^{2+}(ac) \rightleftharpoons MZ(s) + 2\,Na^+(ac)$$

b) *Absorción de moléculas.* Si el agua de la zeolita es eliminada (usualmente calentando a vacío a 350 °C), la zeolita deshidratada se convierte en un absorbente ávido de moléculas pequeñas (que entren a través de los poros de la zeolita). Como estas cavidades tienen tamaños precisos, su selectividad es muy superior a los sólidos tradicionales de gran superficie activa como el carbón activo. Se emplean en aplicaciones como la separación selectiva de gases o el secado de disolventes. Por ejemplo, la zeolita 3ª es un absorbente de pequeñas cantidades de moléculas de agua presentes en disolventes como el dimetilsulfóxido.

c) *Catalizadores ácidos.* Las zeolitas son catalizadores muy efectivos en procesos de catálisis ácida por dos razones: (a) el área efectiva de una zeolita es muy elevado ya que no sólo incluye la superficie sino también los poros del esqueleto aluminosilicato, y (b) la sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} aumenta la acidez de dicho esqueleto. Algunas de sus aplicaciones se encuentran en el craqueo de hidrocarburos, la isomerización de alquenos, alcanos e hidrocarburos aromáticos, o la alquilación de hidrocarburos aromáticos. La ventaja de las zeolitas frente a otros catalizadores es la mayor selectividad que pueden ofrecer debido a las limitaciones impuestas por el tamaño de sus poros (figura 7.25). Por ejemplo, la isomerización de alcanos lineales en ramificados, proceso conocido como reformado, es importante en la producción de gasolinas ya que las cadenas lineales promueven la detonación en lugar de la quema suave de la mezcla aire-combustible en el cilindro del motor. Los poros de una zeolita convenientemente escogida pueden permitir el paso de cadenas lineales, cuyos enlaces C-C o C-H son fracturados catalíticamente en su interior y recombinados al reemerger para dar moléculas isomerizadas. El proceso contrario no es posible ya que los alcanos ramificados no pueden entrar en los poros.

Figura 7.25. Reformado selectivo por reconocimiento de forma. La cadena lineal (izquierda) puede penetrar a través del poro de la zeolita al sitio catalítico mientras que la cadena ramificada no puede.

7.3 Compuestos organometálicos de silicio: siliconas

El enlace Si–O–Si es un enlace fuerte pero también flexible. Estas características son las responsables de las propiedades de los organoposiloxanos, unos polímeros formados por cadenas $–(SiR_2–O)_n–$ más conocidos con el nombre de siliconas.

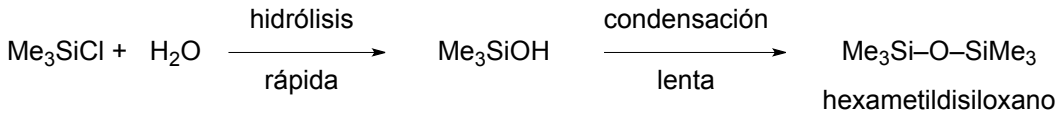
El producto de partida para la producción de siliconas son organoclorosilanos que se preparan por adición oxidante de haluros de alquilo o arilo a silicio (*proceso Rochow*):[10]

$$RCl(g) + Si(s) \xrightarrow[\text{catalizador}]{\text{calor}} R_nSiCl_{4-n}$$

El fundamento químico de la producción de siliconas se basa en la rapidez con la que los haluros de silicio se hidrolizan para dar silanoles (compuestos con enlaces Si–OH) que, a su vez, tienden a condensar

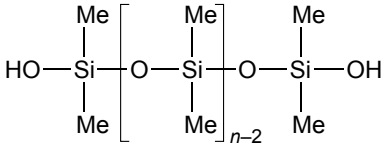
[10] Una alternativa es la reacción de tetracloruro de silicio, $SiCl_4$, con un organolitiado o magnesiano (RLi o RMgX) pero el proceso de Rochow es más directo. Aunque produce una mezcla de productos como, en el caso de R = metilo, Me_2SiCl_2 (mayoritario), $MeSiCl_3$, Me_3SiCl, $MeHSiCl_2$ y Me_2HSiCl, todos ellos se separan fácilmente por destilación fraccionada y son útiles en la producción de siloxanos y otras productos.

para dar siloxanos (compuestos con enlaces Si–O–Si), aunque este segundo proceso es muy afectado por el grupo R y otros factores. Por ejemplo, la hidrólisis de clorotrimetilsilano produce inicialmente trimetilsilanol que condensa para producir hexametildisiloxano:

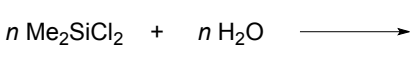


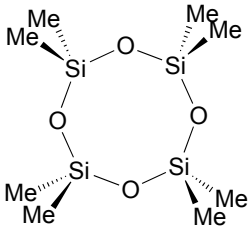
Obsérvese el contraste entre la inercia de los enlaces C-Cl en alcanos y la reactividad de los enlaces Si–Cl en los alcanos, así como la diferencia de comportamiento entre los silanoles y los alcoholes.

La producción de polímeros de silicona utiliza la hidrólisis de diclorodimetilsilano que produce una mezcla de compuestos cíclicos y cadenas lineales:



cadenas lineales

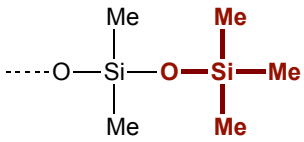




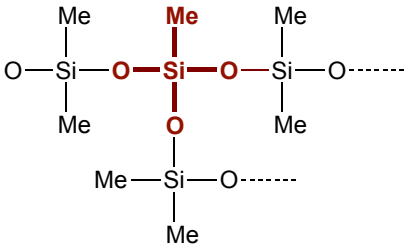
ciclos

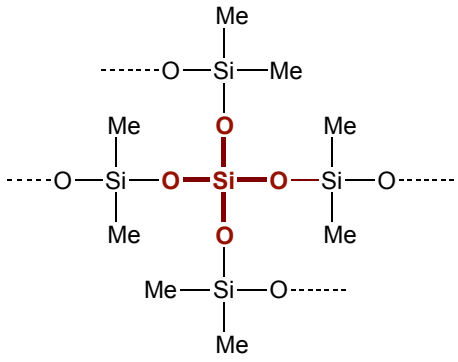
tetrasiloxano (*n* = 4)

Los ciclos pueden abrirse mediante un catalizador ácido de Brönsted (ácido sulfúrico) y las cadenas se pueden terminar mediante la inclusión de trimetilclorosilano (Me_3SiCl):



La proporción entre Me_2SiCl_2 y Me_3SiCl determina la longitud de cadena media del polímero. La adición de metiltriclorosilano o de tetraclorisilano introduce ramificaciones y entrecruzamientos que cambian las propiedades del polímero:





Las polímeros de siloxanos pueden tomar la forma de aceites, grasas, ceras, sólidos cerúleos o elastómeros (gomas), con propiedades muy útiles y ajustables como son la alta estabilidad térmica y resistencia a la oxidación, excelente aislamiento eléctrico, repelencia al agua, buena biocompatibilidad y baja reactividad química. Los líquidos tienen una sorprendente baja viscosidad para el tamaño de las moléculas y se utilizan como fluidos de alta temperatura para transferencia de calor. Las propiedades físicas de las siliconas pueden ser ajustadas mediante la elección del grupo R, la longitud de la cadena o la adición de agentes entrecruzantes, entre otros.

7.4 Boruros, carburos y nitruros

Los compuestos binarios que se han tratado anteriormente han sido principalmente hidruros, haluros, óxidos o, en ocasiones sulfuros. Boro, carbono, nitrógeno, silicio o fósforo, entre otros, adoptan también estados de oxidación negativos en compuestos con metales, semimetales o no metales más electropositivos. Algunos de estos compuestos tienen aplicaciones importantes y, como ejemplo, se abordarán en esta sección algunos aspectos estructurales y de reactividad de boruros, carburos y nitruros entre los que encontraremos ciertas similitudes pero también diferencias. Convendría recordar antes algunos conceptos básicos que servirán para entender comportamientos descritos en esta sección:

- Boro es un semimetal que, por tanto, presenta una electronegatividad baja (2,04 en la escala de Pauling) formando solamente boruros con elementos metálicos. Las diferencias de electronegatividad con la mayoría de metales son bajas, no superando las 1,3 unidades con los metales alcalinos más electropositivos, por lo que se puede descartar la existencia real de aniones B^{3-} en los compuestos. La moderada electronegatividad del boro explica que los compuestos que forma con algunos metales alcalinos, alcalinotérreos o lantánidos puedan ser descritos como *fases de Zintl* (ver sección 4.5 Aleaciones).
- Nitrógeno es, junto a cloro, el elemento más electronegativo tras oxígeno y flúor (χ = 3,04) por es previsible que forme compuestos con una aportación iónica significativa con los elementos más electropositivos. Además, forma nitruros covalentes con muchos de los no metales.
- Carbono y boro tienen una notable tendencia a la formación de estructuras en las que el elemento se enlaza consigo mismo (recordar las energías de enlace, tema 6). En el caso el caso del boro, las estructuras adoptan a menudo formas poliédricas (recordar, por ejemplo, las unidades icosaédricas B_{12} del boro elemental) con enlaces deslocalizados que no se pueden interpretar en los términos usuales de los enlaces de 2 centros y 2 electrones.
- Boro, carbono y nitrógeno son átomos de pequeño tamaño por lo que algunas estructuras de estos compuestos, especialmente en el caso de carburos y nitruros de metales de transición, pueden ser descritas como aleaciones intersticiales (ver sección 4.5 Aleaciones).
- Algunas de las estructuras que se recogen en esta sección pueden ser mejor entendidas si se comparan con las estructuras de otras especies isoelectrónicas, es decir, que tienen el mismo número total de electrones de valencia. Así, si un conjunto de compuestos tienen el mismo número total de electrones de valencia, es probable que tengan estructuras similares siempre y cuando los elementos comparados no difieran excesivamente en electronegatividad o polarizabilidad. Entre las estructuras que se describen en esta sección, convendría observar las relaciones isoelectrónicas entre, por ejemplo, las láminas de $(B^-)_n$ en el boruro de magnesio y las de carbono en el grafito, las unidades C_2^{2-} en el carburo de calcio con la molécula de dinitrógeno, o de las estructuras de nitruro de boro con carbono en grafito o diamante.
- Cuando se calientan mezclas de boro o con la mayoría de metales a alta temperatura, se forman boruros metálicos, algo que ocurre de forma muy similar con carbono. Aunque el nitrógeno elemental es muy estable, reacciona directamente con litio a temperatura ambiente para formar Li_3N, y con los metales del grupo 2, Al, Si, Ge y muchos metales del bloque *d*.

Boruros. Los boruros metálicos son sólidos muy duros, de puntos de fusión elevados y químicamente inertes. Son importantes industrialmente en materiales que deben de soportar tensiones extremas, choques o temperaturas elevadas. Sus composiciones son variadas y no guardan relación con las esperadas para los estados de oxidación usuales del boro y los metales correspondientes. El boro está usualmente formando agregados y no en forma de átomos aislados y la estequiometría del boruro se puede relacionar con el tipo de agregado formado (tabla 7.7). Los compuestos ricos en metal adoptan

estructuras con átomos de boro aislados, en pares o cadenas sencillas, mientras que los compuestos ricos en boro contienen agregados octaédricos B_6 o icosaédricos B_{12}.

Tabla 7.7. Algunos ejemplos de tipos de boruros*

	Fórmula	*Estructura formada por los átomos de boro*	*Metales*
Ricos en metal (formados preferentemente por metales *d*)	M_2B	Átomos aislados	Be, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, Ta, W
	MB	Cadenas sencillas (Figura 7.26a)	V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Ta, Mo, W
	MB_2	Láminas (ver figura 4.24a)	**Mg**, Be, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Y, Lu, U, Pu, Zr, Hf, Nb, Ta, Tc, Re, Ru, Os, Ag, Au
	MB_4	Capas formadas por octaedros B_6	Mg, Ca, Mn, Y, Ln, Th, U. Pu, Mo, W
	MB_6	Octaedros B_6 que ocupan las posiciones de los cloruros en una estructura de tipo CsCl (Figura 7.26b)	Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Th, Pu
Ricos en boro (formados preferentemente por metales *s*, *p* y *f*)	MB_{12}	Estructura tridimensional de agregados icosaédricos B_{12} con átomos metálicos en su interior (Figura 7.26c)	Be, Mg, Al, Sc, Y, Ln, Tb a Lu, U, Zr

* Este cuadro refleja solamente algunos de los tipos de estructura de los boruros más comunes.

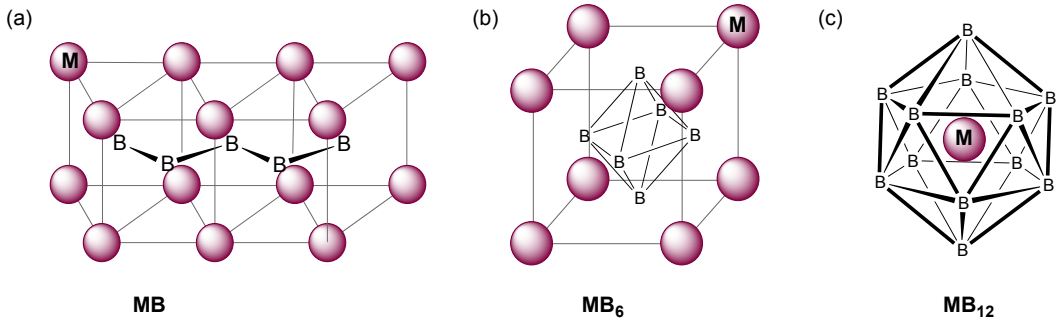


Figura 7.26. Ejemplos de estructuras de boruros.

Carburos metálicos. Los compuestos de carbono con metales y semimetales pueden clasificarse en las siguientes categorías (Figura 7.27):

- *Carburos de metaloides.* Los carburos de silicio y boro forman sólidos duros de red covalente. El carburo de silicio, conocido como *carborundo*, se utiliza como abrasivo y en herramientas de corte. De entre los numerosos polimorfos conocidos, la forma α tiene una estructura similar al sulfuro de cinc en la Wurtzita y la β a la ZnS en la blenda de cinc (similar al diamante, ver sección 6.4).
- *Carburos salinos*. Se clasifican así los compuestos de carbono con metales del grupo 1 y 2 y con el aluminio. El enlace en estos compuestos tiene un importante carácter polar, aunque no es siempre esencialmente iónico.
  - *Metanuros*. Be_2C y Al_4C_3 se clasifican como metanuros ya que sus estructuras contienen átomos de carbono aislados. Se hidrolizan con agua para producir metano aunque es poco probable que un anión de alta carga como C^{4-} pueda tener existencia real.

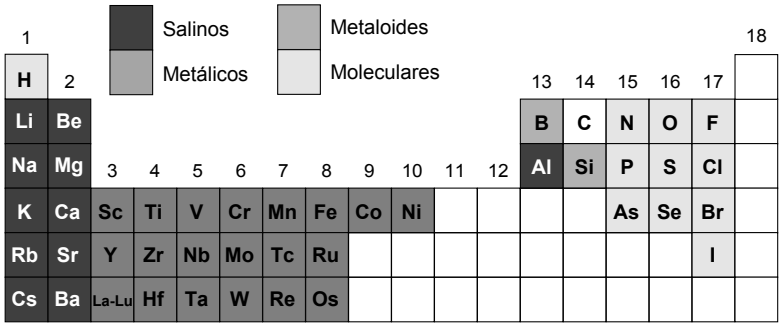


Figura 7.27. Clasificación de los compuestos de carbono.

- *Acetiluros*. Los carburos $M^{I}_2C_2$ (M^{I} = Na, K, Ag, Cu) y $M^{II}C_2$ (M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba) contienen el anión $[C{\equiv}C]^{2-}$ y cuando son tratados con agua desprenden acetileno:

$$CaC_2(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + HC{\equiv}CH(g)$$

El dicarburo (o acetiluro) de calcio se fabrica por reacción de óxido de calcio con carbón de coque a alta temperatura, aunque también puede ser obtenido por vía directa:

$$CaO(l) + 3\ C(s) \xrightarrow{2000\ ^\circ C} CaC_2(l) + CO(g)$$

$$Ca(l) + 3\ C(s) \xrightarrow{2000\ ^\circ C} CaC_2(l)$$

Se ha utilizado tradicionalmente para producir el combustible de las lámparas de acetileno utilizadas en minería y en otras actividades como la espeleología.

Otro método de obtención de acetiluros consiste en la reducción de acetileno con disoluciones de metal en amoníaco:

$$2\ Na(am) + HC{\equiv}CH(g) \longrightarrow Na_2C_2(l) + H_2(g)$$

- *Compuestos de intercalación del grafito*. El grafito es conductor metálico a lo largo de las capas por la existencia de sendas bandas de orbitales π, una llena y otra vacía en contacto. Estas bandas hacen que el grafito pueda actuar tanto como dador como aceptor de electrones hacia átomos que penetren entre las capas, dando lugar a *compuestos de intercalación*. Así, por ejemplo, el potasio reduce al grafito dando lugar a compuestos en los que capas de grafito cargadas negativamente se alternan con capas de cationes K^+ (Figura 7.28). La estequiometría del compuesto depende de la cantidad de potasio adicionada y de las condiciones de reacción:

$$K(s) + 8\ C(grafito) \longrightarrow KC_8(s) \qquad \text{(otras alternativas: } KC_{24},\ KC_{36},\ KC_{48},\ KC_{60})$$

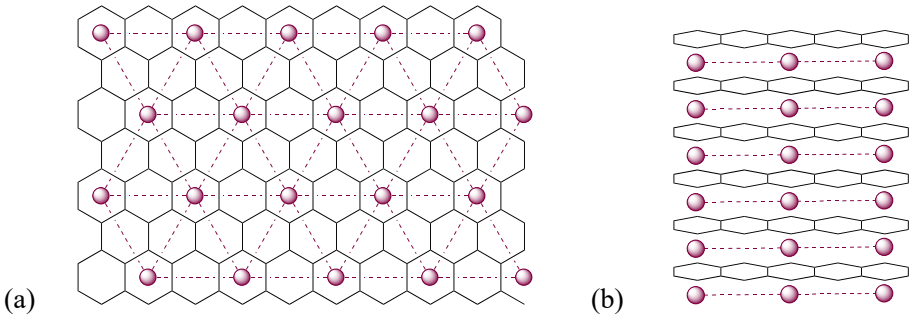


Figura 7.28. Estructura del compuesto de intercalación de grafito KC_8. Los cationes K^+ forman una red simétrica (*a*) que se intercala entre las cpas de de grafito (*b*).

Estos compuestos de intercalación son muy reactivos, inflamándose al aire y explotando en contacto con el agua.

- *Sales de fulleruro*. La separación entre HOMO y LUMO es también pequeña en el fullereno C_{60} por lo que estas moléculas también se pueden reducir fácilmente con metales alcalinos en amoníaco, formado especies $M^{I}_n[C_{60}]$.

- *Carburos de metales de transición.* Se forman generalmente por calentamiento de carbono con metales u óxidos metálicos del bloque *d* y dan lugar a dos tipos de compuestos con características algo diferentes.

  - *Carburos intersticiales*. Los forman metales de los grupos 4 a 6, salvo cromo. Las estructuras de estos carburos se pueden describir como derivadas de los empaquetamientos compactos (hexagonales o cúbicos) formados por los metales con átomos de carbono alojados en todos (estequiometría MC) o la mitad (estequiometría M_2C) de los huecos octaédricos (ver sección 4.5). A pesar de esta descripción, las elevadas durezas y puntos de fusión de estos carburos intersticiales

demuestra que las interacciones del carbono con el metal son fuertes. A diferencia de los carburos salinos, los carburos metálicos son químicamente inertes y no reaccionan con agua. Así, el carburo de wolframio (WC) es una de las sustancias más duras que se conocen y se utiliza en herramientas de corte (por sus características se le conoce también con el nombre de widia como abreviatura del alemán *wie Diamant*, "como el diamante").

El punto de vista más extendido es que los metales que forman carburos intersticiales son aquellos de radio mayor de 1,35 Å, ya que solamente en tal caso el carbono cabe en el interior del intersticio octaédrico.

- *Carburos no intersticiales.* Cuando el radio es menor de 1,35 Å (como en Cr, Mn, Fe, Co o Ni), las estructuras son más complejas y la existencia de múltiples estequiometrías es más común. Son más reactivos que los carburos intersticiales hidrolizándose, por ejemplo, para dar carbono, hidrógeno y mezclas de hidrocarburos. El hierro, por ejemplo, forma varios carburos de fórmula Fe_3C (cementita, Figura 7.29), Fe_7C_3 and Fe_2C. La cementita está presente en los aceros.

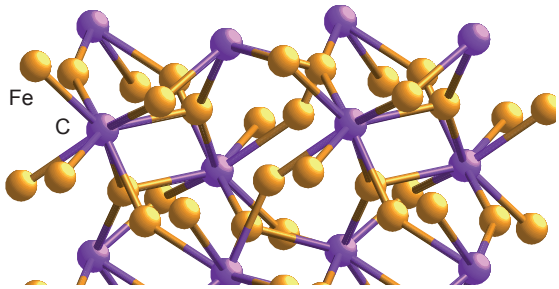


Figura 7.29. Estructura cristalina de la cementita

Nitruros. Una clasificación de los nitruros podría ser la siguiente:

- *Nitruros salinos*. Se clasifican así los compuestos de carbono con metales del grupo 1 y 2 y con el aluminio, aunque la presencia del ion N^{3-} en los mismos es improbable. Reaccionan con agua para liberar amoníaco:

$$Na_3N + 3\ H_2O \longrightarrow 3\ Na(OH) + NH_3$$

- *Nitruros de metales del bloque d*. En general son sólidos inertes, duros y de punto de fusión elevado, de aspecto y conductividad metálica, características similares a las que presentan los carburos de dichos metales. Las estructuras de la mayoría pueden ser descritos en términos de nitruros intersticiales, con observaciones idénticas sobre el efecto del tamaño del metal que las realizadas en el caso de los carburos.

- *Nitruros covalentes*. El nitrógeno forma nitruros covalentes con muchos elementos del bloque *p*, tanto moleculares (por ejemplo, S_4N_4 que tiene una estructura cíclica) como formando redes. Entre estos últimos podemos destacar al nitruro de boro por sus aplicaciones. Un átomo de boro más otro de nitrógeno tienen los mismos electrones que dos átomos de carbono. Por ello, el boro y el nitrógeno forman numerosos compuestos con estructuras similares a las de los compuestos de carbono (por ejemplo, $H_3B–NH_3$ es isoelectrónico e isoestructural con el etano mientras que el boraceno, $B_3N_3H_6$, lo es con el benceno). No es de extrañar, por tanto, dos de las formas cristalinas del nitruro de boro tengan estructuras similares al grafito y al diamante, respectivamente:

$$B_2O_3 + 2\ NH_3 \xrightarrow{1200\ °C} 2\ BN(\textit{grafito}) + 3\ H_2O \qquad BN(\textit{grafito}) \xrightarrow[2000\ °C]{60\ kbar} 2\ BN(\textit{diamante})$$

La forma de tipo grafito (Figura 7.30) es la más estable en condiciones normales. Su estructura se diferencia de la del grafito en que las capas se ordenan de forma eclipsada en lugar de alternada, con cada átomo de boro de una capa superpuesto a uno de nitrógeno de una capa vecina. El nitruro de boro

es, también a diferencia del grafito, aislante y blanco, debido a que los electrones π están más retenidos por los átomos de nitrógeno y tienen una movilidad restringida.

Por calentamiento a altas presiones y en presencia de un catalizador, la forma de tipo grafito se transforma en la de tipo diamante, más densa y muy dura.

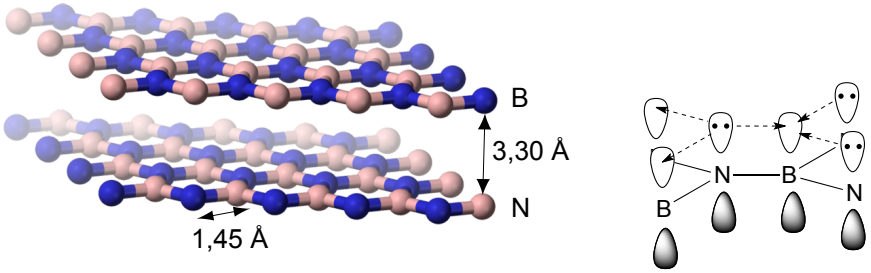


Figura 7.30. Estructura en capas de uno de los polimorfos del nitruro de boro.

7.5 Química redox del nitrógeno

El amoniaco es el producto de partida básico para la preparación de una amplia gama de compuestos de nitrógeno, incluyendo plásticos, fertilizantes y explosivos (Figura 7.31).

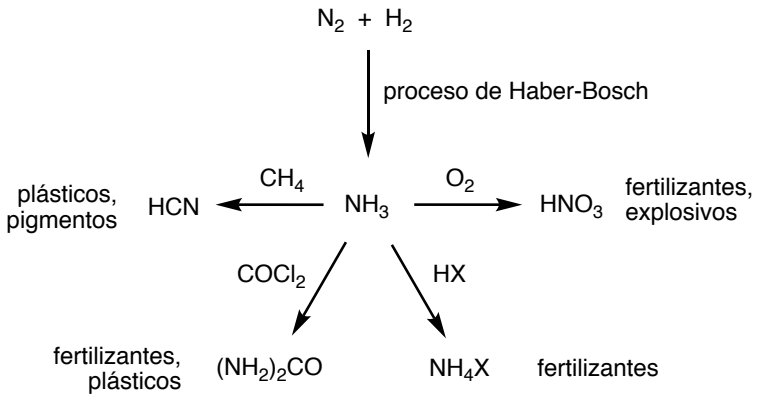


Figura 7.31. Los usos industriales del amoniaco.

Todo el amoniaco producido en el mundo se obtiene por reacción de nitrógeno e hidrógeno mediante el proceso de Haber-Bosch (ver tema 5). El nitrógeno es una molécula muy poco reactiva debido a la fortaleza de su triple enlace, su naturaleza apolar, su baja polarizabilidad y la gran diferencia de energía entre HOMO y LUMO. La activación de nitrógeno para su transformación en compuestos útiles sigue siendo objeto de investigación científica.

Compuestos de nitrógeno con oxígeno. Se conocen óxidos binarios de nitrógeno en todos los estados de oxidación positivos, desde I a V (Figura 7.32).

- *Nitrógeno(I)*: El N_2O es un gas cinéticamente inerte conocido que se usó como anestésico suave (*gas de la risa*).
- *Nitrógeno(II):* El NO es un radical que sólo dimeriza formando N_2O_2 (ON–NO) a baja temperatura y alta presión. El electrón desapareado se localiza en un orbital π*(NO) (ver tema 2).
- *Nitrógeno(III):* La estructura del trióxido de dinitrógeno se puede interpretar como el resultado del acoplamiento de una molécula de NO con otra de NO_2 (ambos son radicales), formándose un enlace N-N entre ambas. No se conoce el isómero ON-O-NO, que tendría la estructura convencional de un anhidrido formado por condensación de dos moléculas del ácido nitroso (HNO_2) con pérdida de una molécula de agua. A pesar de ello, el óxido de nitrógeno(III) reacciona con agua para formar ácido nitroso, mientras que en fase gas se disocia en NO y NO_2:

$$N_2O_3 + H_2O \longrightarrow 2\ HNO_2$$

$$N_2O_3(g) \longrightarrow NO + NO_2$$

- *Nitrógeno(IV):* El dióxido de nitrógeno (NO_2, marrón) y su dímero, el tetraóxido de dinitrógeno (N_2O_4, incoloro) se encuentran en equilibrio en fase gas. La distancia de enlace N-N en este último es muy larga (1.78 Å; el valor medio para un enlace sencillo N-N es de 1.45 Å). El radical NO_2 está relacionado por pérdida o ganancia de un electrón con el anión nitrito y el catión nitrilo:

$$NO_2^+ \xrightarrow{1e} NO_2 \xrightarrow{1e} NO_2^-$$

- *Nitrógeno(V):* El pentoóxido de dinitrógeno (N_2O_5) es un compuesto inestable que en estado sólido cristaliza como $[NO_2][NO_3]$ (nitrato de nitrilo). Reacciona con agua para formar acido nítrico y puede ser formado a partir de este último por deshidratación con un agente deshidratante como el óxido de fósforo(V):

$$N_2O_5 \xrightarrow{+\,H_2O} 2\,HNO_3$$
$$+\,P_2O_5,\ -H_4PO_3$$

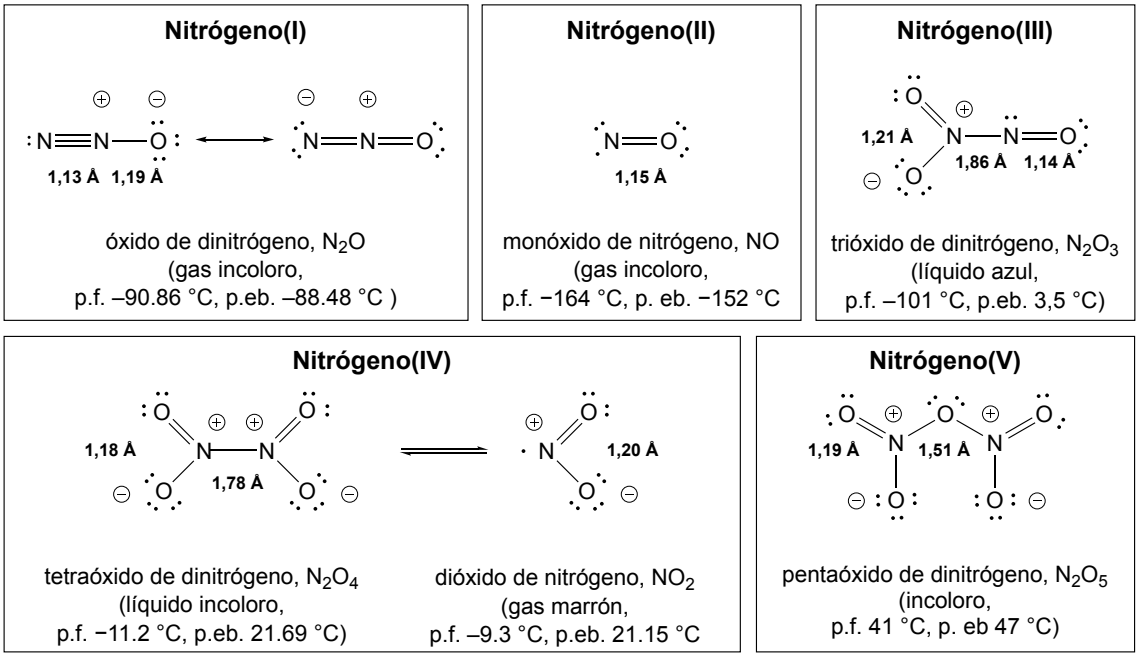


Figura 7.32. Óxidos de nitrógeno.

Química redox del nitrógeno. La química redox del nitrógeno juega un papel fundamental en la industria, laboratorio, atmósfera y biosfera. El diagrama de Frost de la figura 7.33 muestra que todos los estados de oxidación salvo 0 (N_2) y –3 (NH_3) son fuertemente oxidantes, especialmente en medio ácido. Sin embargo, el control de las reacciones es usualmente cinético y el producto formado no es el predicho por la termodinámica. Si a ello se une que el número de estados de oxidación y de posibles compuestos implicados es elevado, se entiende que la química redox del nitrógeno sea compleja. Las siguientes generalizaciones pueden ser útiles:

(a) Tanto la formación como la desaparición de N_2 son lentas, no observándose generalmente su formación en disolución acuosa.

(b) Las reacciones son más lentas al aumentar el estado de oxidación (por ejemplo, NO_2^- es un oxidante más rápido que NO_3^-).

(c) Las oxidaciones son más favorables termodinámicamente y más rápidas en medio ácido.

La Figura 7.34 muestra algunas interconversiones redox importantes entre compuestos de nitrógeno, de las que se describen algunos ejemplos a continuación, clasificados por tipos de reacción.

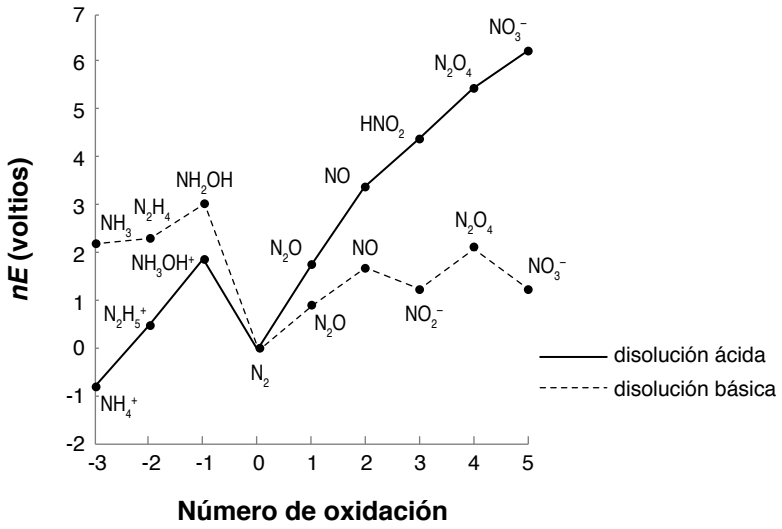


Figura 7.33. Diagrama de Frost del nitrógeno.

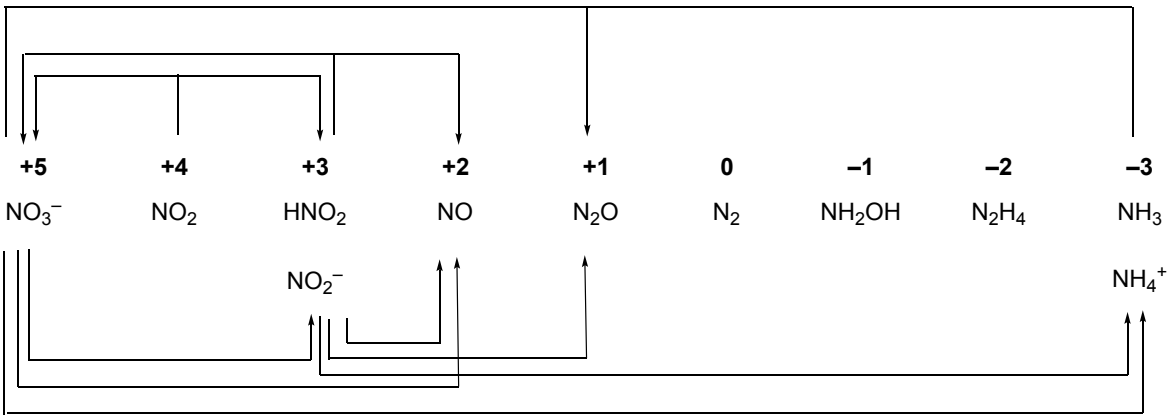


Figura 7.34. Algunas interconversiones redox entre especies de nitrógeno.

- *Oxidaciones*. El ácido nítrico se puede reducir a múltiples especies como, por ejemplo, NO_2, NO o NH_4^+, según el reductor y las condiciones de reacción:

$$HNO_3 + Cu \longrightarrow Cu^{2+} + NO_2 \text{ (concentrado) o NO (si diluido)}$$

$$HNO_3(\text{diluido}) + Zn \longrightarrow Zn^{2+} + NH_4^+$$

$$NaNO_3(\text{diluido}) + Pb \xrightarrow{\Delta} PbO + NaNO_2$$

$$HNO_2 + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + NO$$

$$HNO_2 + Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + N_2O$$

$$HNO_2 + Zn \longrightarrow Zn^{2+} + NH_3$$

- *Desproporciones y comproporciones.* El NO_2 desproporciona en medio básico mientras que el ácido nitroso lo hace en medio ácido. El nitrato de amonio comproporciona a 250 °C.

$$2\,NO_2 + 2\,OH^- \longrightarrow NO_2^- + NO_3^-$$

$$3HNO_2 \longrightarrow 2NO + HNO_3 + H_2O$$

$$NH_4NO_3 \xrightarrow{\Delta} N_2O + 2\,H_2O$$

- *Descomposiciones con liberación de O_2.* Los nitratos descomponen por calentamiento.

$$2\ NO_2 \rightleftharpoons 2\ NO + O_2$$

$$4\ HNO_3(ac) \xrightarrow{\Delta \text{ o } h\nu} 4\ NO_2(ac) + O_2 + 2H_2O$$

$$2\ KNO_3 \xrightarrow{\Delta} 2\ KNO_2 + O_2$$

$$2\ Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{\Delta} 2\ CuO + 4\ NO_2 + O_2$$

7.6 Reactividad de haluros y óxidos de carbono, fósforo y azufre

La Figura 7.35 muestra algunas reacciones importantes relacionadas con la química de los compuestos de azufre con oxígeno o halógeno. Muchas de estas reacciones son de reducción u oxidación. El diagrama de Frost del azufre mostrado en la Figura 7.36 permite entender mejor algunos aspectos del comportamiento redox de las sustancias mostradas en la Figura 7.35. Entre estos aspectos podemos destacar los siguientes:

(a) La oxidación de azufre elemental (y de sulfuros) a azufre(IV) y azufre(VI) es relativamente asequible, especialmente en medio básico. La oxidación de azufre elemental a dióxido de azufre ocurre rápidamente por calentamiento, pero la oxidación del dióxido a trióxido de azufre precisa del uso de catalizadores.

(b) El anión sulfito es un buen reductor, oxidándose a sulfato, en medio básico.

(c) Sulfito de sodio y azufre elemental comproporcionan en medio básico para general tiosulfato de sodio.

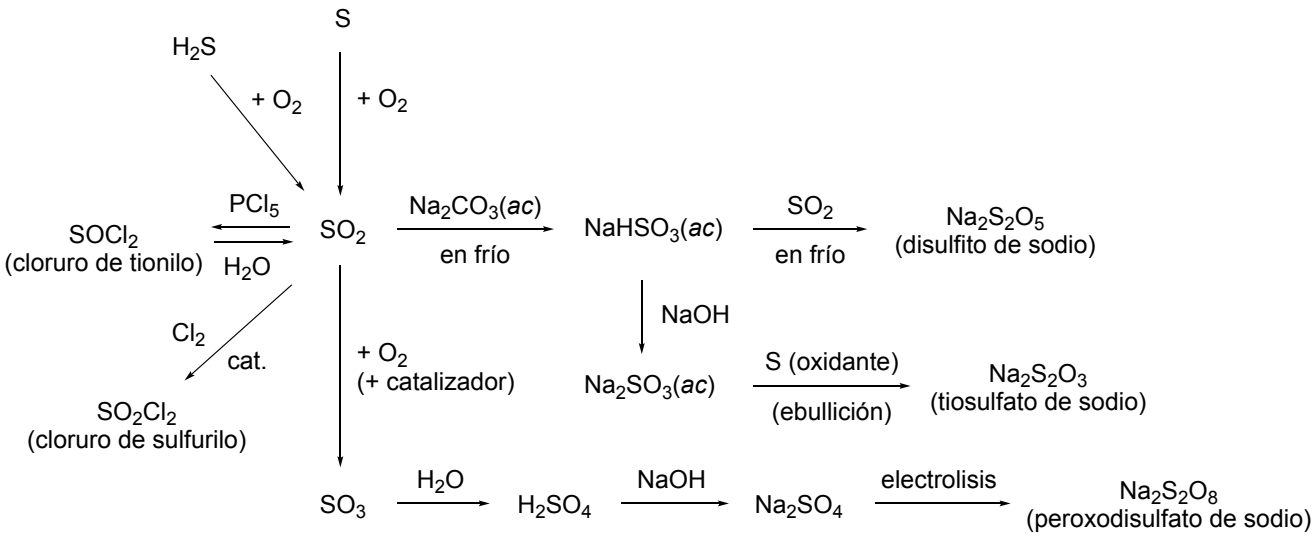


Figura 7.35. Algunas reacciones de los compuestos de azufre con oxígeno o halógeno.

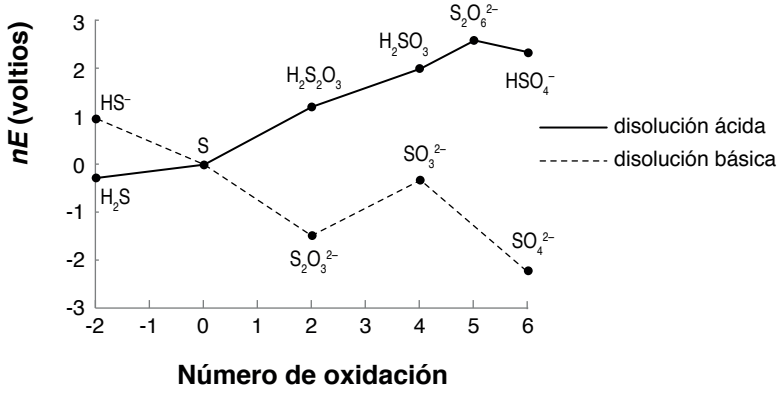


Figura 7.36. Diagrama de Frost del azufre.

La Figura 7.37 muestra algunas reacciones importantes relacionadas con la química de los compuestos de fósforo con oxígeno o halógeno.

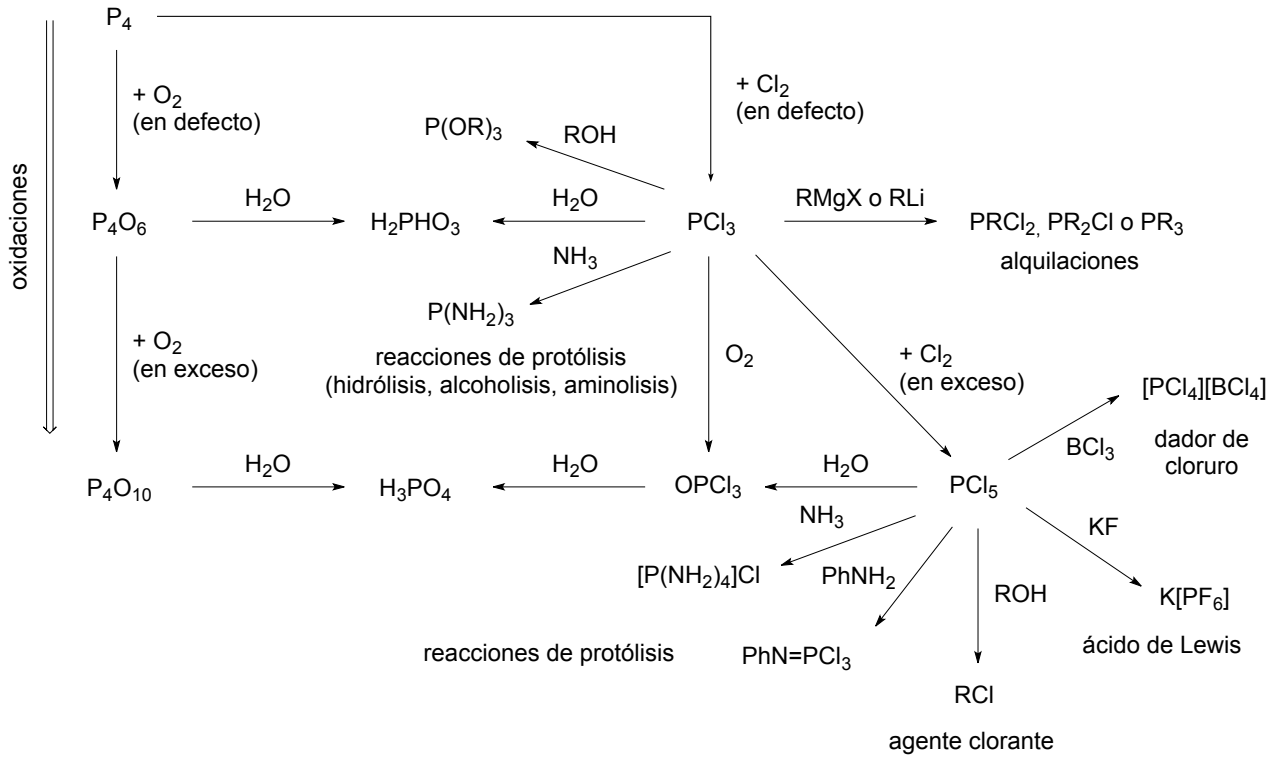


Figura 7.37. Algunas reacciones de los compuestos de fósforo con oxígeno o haógeno.

7.7 Dioxígeno, ozono y peróxido de hidrógeno

Estados triplete y singlete del dioxígeno. El oxígeno no es ni mucho menos una molécula inerte pero muchas de sus reacciones son lentas. Existen varias razones que explican que el oxígeno tenga una energía de activación apreciable en muchas reacciones. En las reacciones con reductores, la transferencia de un electrón, aunque posible, es ligeramente desfavorable desde el punto de vista termodinámico:

$$2\,O_2(g) + H^+(ac) + e^- \longrightarrow HO_2(ac) \qquad \varepsilon = -0{,}13\ V \text{ a pH} = 0$$

En segundo lugar, la elevada energía del enlace O=O se traduce en una energía elevada de activación para las reacciones que dependen de su disociación. Finalmente, su tendencia a reaccionar con electrófilos o nucleófilos del bloque *p* es baja debido a que, en su estado fundamental, los dos electrones más externos están desapareados en los dos orbitales π*(O–O) que se encuentran semiocupados (figura 7.38).

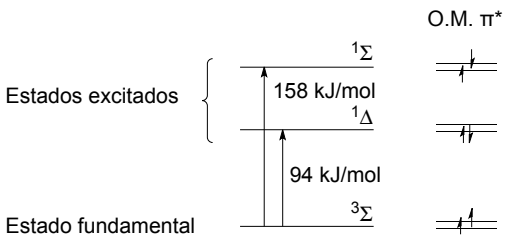
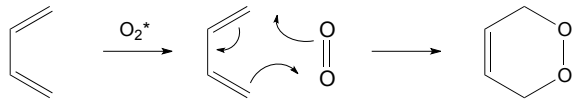


Figura 7.38. Estado fundamental (triplete) del oxígeno y dos estados excitados de tipo singlete.

El oxígeno en su estado fundamental es paramagnético y es usual referirse a él como oxígeno *triplete*,[11] o con el símbolo $^3\Sigma$.[12] Los dos estados excitados del oxígeno más accesibles energéticamente son los estados *singletes* $^1\Delta$ y $^1\Sigma$ que se corresponden a las dos distribuciones alternativas de los dos electrones más externos en los orbitales π^* (figura 7.31). El estado $^1\Sigma$ tiene una vida media extremadamente corta de manera que el oxígeno comúnmente llamado singlete corresponde al estado $^1\Delta$. El oxígeno singlete $^1\Delta$ tiene una vida media más larga y no solamente es muy reactivo sino que además muestra una reactividad distinta al comportamiento de radical del oxígeno triplete. Así, el oxígeno singlete puede actuar de dienófilo en reacciones de Diels-Alder:



El oxígeno singlete se puede generar químicamente:

$$H_2O_2 + NaOCl \longrightarrow O_2^*(^1\Delta) + NaCl + H_2O$$

o fotoquímicamente. El oxígeno absorbe escasamente en el visible o en el ultravioleta por lo que la formación fotoquímica de oxígeno singlete requiere de la adición de un *sensibilizador*, es decir, un pigmento o colorante que, tras ser excitado por absorción de fotones de luz, interaccione con una molécula de oxígeno triplete para formar oxígeno singlete:

$$[Ru(bipy)_3]^{2+} \xrightarrow{h\nu} [Ru^*(bipy)_3]^{2+}$$

pigmento o sensibilizador — complejo fotoexcitado

$$[Ru^*(bipy)_3]^{2+} + O_2(^3\Sigma) \longrightarrow [Ru(bipy)_3]^{2+} + O_2^*(^1\Delta)$$

La formación fotoquímica de oxígeno singlete ocurre de forma peligrosa para la salud como parte de los procesos implicados en el llamado *smog* fotoquímico.[13] Igualmente, la utilización de pigmentos en, por ejemplo, las cremas solares puede ser el origen de dermatitis alérgicas debido a la formación de oxígeno singlete.

Ozono. La formación de ozono es endoérgica

$$^3/_2\, O_2 \longrightarrow O_3 \qquad \Delta G_f^\circ = +163\ kJ/mol$$

pero su descomposición en oxígeno es lenta en ausencia de luz o catalizadores. Se puede obtener mediante descargas eléctricas que convierten el dioxígeno en ozono (por ejemplo, en las tormentas). Es un gas muy reactivo y potente agente oxidante:

$$O_3(g) + 2\,H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O(l) \qquad \varepsilon^\circ = +2{,}07\ V$$

lo que puede aprovecharse para la purificación de aguas.

---

[11] Un estado es triplete cuando la multiplicidad de espín vale tres. La multiplicidad de espín se corresponde con el número posible de orientaciones del espín total S y es igual a $2S + 1$. Por ejemplo, dos electrones desapareados dan lugar a un estado triplete porque el espín total vale 1 y tiene $2S+ 1 = 3$ orientaciones posibles (+1, 0, –1). Dos electrones apareados, en cambio, dan un espín total nulo y un estado es singlete.

[12] La letra es una etiqueta de simetría que identifica la distribución de los electrones en los orbitales. La letra Σ significa que los dos electrones que semiocupan los orbitales π^* generan una distribución de densidad electrónica global cuya simetría es cilíndrica en torno al eje de enlace.
El número identifica la distribución del espín de los electrones. El valor de tres significa que el estado es triplete y, por tanto, que los dos electrones están desapareados.

[13] Se denomina así a la contaminación del aire por compuestos originados mediante reacciones fotoquímicas relacionadas con las emisiones que se generan principalmente en las áreas urbanas.

El ozono se forma en la estratosfera (entre 16 y 40 km sobre el nivel del mar) por efecto de la radiación ultravioleta. La absorción de esta radiación en su formación y destrucción juega un papel fundamental en el mantenimiento de la vida en la tierra al filtrar esta radiación ultravioleta:

$$O_2 \xrightarrow[< 240\ nm]{\text{luz UV}} 2O$$ **Protección zona de < 240 nm (aprox.)**

proceso neto

UV (240 nm-320nm) ↓ calor

$$O + O_2 \longrightarrow O_3$$

$$O_3 \xrightarrow[240–320\ nm]{\text{luz UV}} O_2 + O^* + \text{calor}$$ **Protección zona de 240–320 nm**

La acumulación de óxidos de nitrógeno y otros contaminantes como los CFCs (clorofluorocarbonos) ha fomentado la destrucción de esta capa protectora. La capacidad destructora de los óxidos de nitrógeno es aumentada por el hecho de que el proceso es catalítico:

proceso neto

$O_3 + O$ (cat. NO ↓) $2\ O_2$

$$O_3 + NO \longrightarrow O_2 + NO_2$$

$$NO_2 + O \longrightarrow NO + O_2$$

Los óxidos de nitrógeno están implicados igualmente en la formación de ozono en la antroposfera como parte del proceso de formación del smog fotoquímico:

proceso neto

$NO_2 + O_2$ (luz UV, part. ↓) $NO + O_3$

$$NO_2 \xrightarrow[\approx 370\ nm]{\text{luz UV}} NO + O$$

$$O_2 + O \xrightarrow[\text{partículas}]{\text{en superficie}} O_3$$

Este proceso es, en cambio, indeseable debido a la toxicidad del ozono causada por su reactividad y capacidad de generación de radicales libres.

Peróxido de hidrógeno. Las moléculas de H_2O_2 no son planas, sino anguladas (ver estructura en figura 7.39) y forman intensos enlaces de hidrógeno, tal como se puede deducir de sus propiedades físicas: punto de fusión, -0,43 °C; punto de ebullición, 150,2 °C; densidad, 1,448 g/cm^3 a 20 °C. La primera preparación de peróxido de hidrógeno, realizada en 1818 por L. J. Thenard, partía de óxido de bario:

$$2\ BaO + O_2 \longrightarrow 2\ BaO_2 \qquad BaO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + H_2O_2$$

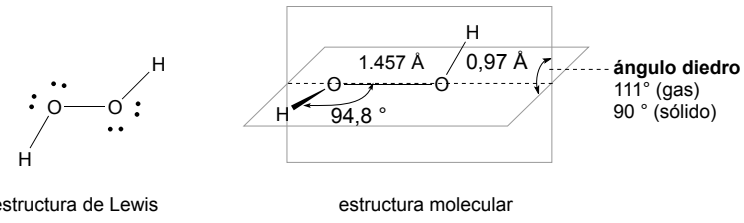


Figura 7.39. Estructura del peróxido de hidrógeno.

Este fue también uno de los métodos iniciales de preparación industrial, pero el procedimiento mayoritario actual consiste en la hidrogenación de oxígeno. La reacción directa entre hidrógeno y oxígeno es una reacción radicalaria que produce mayoritariamente agua y solo pequeñas cantidades de H_2O_2. El proceso de BASF utiliza antraquinol como fuente de hidrógeno, el cual reacciona con oxígeno del aire para producir peróxido de hidrógeno (figura 7.40). La antraquinona formada puede rehidrogenarse catalíticamente con hidrógeno en la presencia de un catalizador.

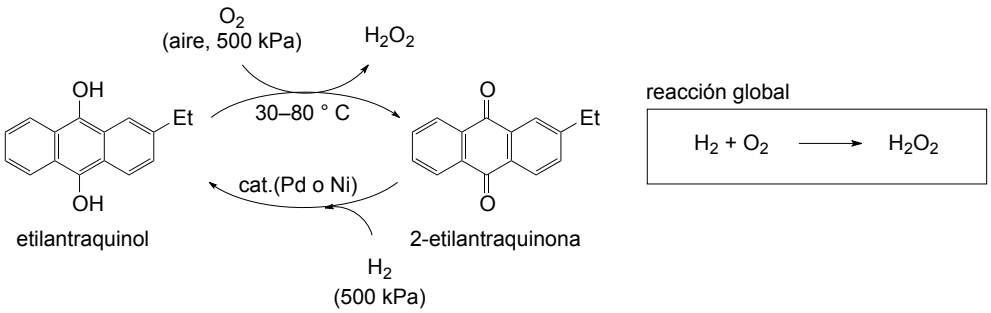


Figura 7.40. Producción industrial de H_2O_2.

El peróxido de hidrógeno es un ácido débil en agua, además de un potente oxidante (ε° = 1,76 V):

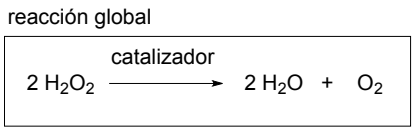
$$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO_2^- \qquad K_a = 2{,}4 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$$

$$S^{IV}O_2 + H_2O_2 \longrightarrow 2\,H_2S^{VI}O_4$$

Es inestable frente a la desproporción en agua y oxígeno (ver diagrama de Frost en Anexo 3):

$$2\,H_2O_2(l) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2 \qquad \varepsilon^\circ = 1.06 \text{ V} \qquad \Delta G^\circ = -196 \text{ kJ/mol}$$

El proceso de descomposición es muy lento a temperatura ambiente pero al calentarlo puede llegar a descomponer explosivamente. La estabilidad cinética de la molécula a temperatura ambiente es debida a que la descomposición vía térmica pasa por la ruptura de la molécula en dos radicales HO·, lo que supone una elevada energía de activación (211 kJ/mol). La velocidad de la reacción puede ser aumentada enormemente mediante la adición de un catalizador heterogéneo finamente dividido (Pt, Ag, MnO_2 o, incluso, polvo) o un catalizador homogéneo (I^-, OH^-, Fe^{3+}, Cu^{2+}). Se cree que el papel de un ion de metal de transición en la descomposición del agua oxigenada consiste en actuar como intermediador en el intercambio de electrones, por lo que es básico que el metal disponga de dos estados de oxidación entre los que pueda establecer un proceso redox reversible. Se puede entender también que los catalizadores efectivos tengan potenciales normales comprendidos entre +1,76 y 0,70 V, que son los valores de los potenciales de reducción de H_2O_2 a H_2O y de O_2 a H_2O_2 (figura 7.41).



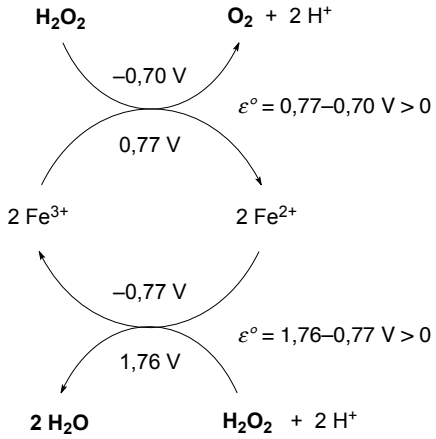


Figura 7.41. Ciclo catalítico simplificado que se cree que opera en la descomposición de H_2O_2 catalizada por un ion metálico (Fe^{2+}/Fe^{3+} en el ejemplo mostrado). Cada etapa del ciclo tiene que ser termodinamicamente favorable. Un ciclo de este tipo sólo es posible si ambos estados de oxidación del metal están separados por un potencial comprendido entre +0,70 y +1,76 V.

7.8 Química redox de los halógenos en agua

Para cloro, bromo y yodo, se conocen compuestos en estados de oxidación que van del –I al VII. El elemento cabecera del grupo, el flúor, presenta únicamente estados de oxidación –I y 0. En este apartado describiremos algunos aspectos de la química rédox de compuestos de cloro, bromo y yodo.

Tendencias generales. Las especies de cloro, bromo y yodo se caracterizan por ser, en general, fuertemente oxidantes en agua (salvo, lógicamente, en estado de oxidación –I). El diagrama de Frost para el cloro en medio ácido (líneas continuas) o básico (líneas discontinuas) demuestra esta afirmación (figura 7.42). Los potenciales de reducción son inferiores en medio básico, aunque todas las especies

siguen siendo claramente oxidantes incluso a pH 14. El segundo aspecto relevante de la química redox de cloro, bromo y yodo es que muchos de los estados de oxidación intermedios son termodinámicamente inestables frente a la desproporción, especialmente en medio básico.

La cinética de los procesos redox es muy variable y sigue las tendencias generales ya indicadas en capítulos anteriores (por ejemplo, el dedicado a las reacciones redox del nitrógeno):

• La velocidad de reacción disminuye habitualmente al aumentar el estado de oxidación:

$$ClO_4^- < ClO_3^- < ClO_2^- \approx ClO^- \approx Cl_2$$

• La velocidad de reacción aumenta habitualmente con el tamaño del halógeno:

$$ClO_4^- < BrO_4^- < IO_4^-$$

• Las reacciones son más rápidas en medio ácido.

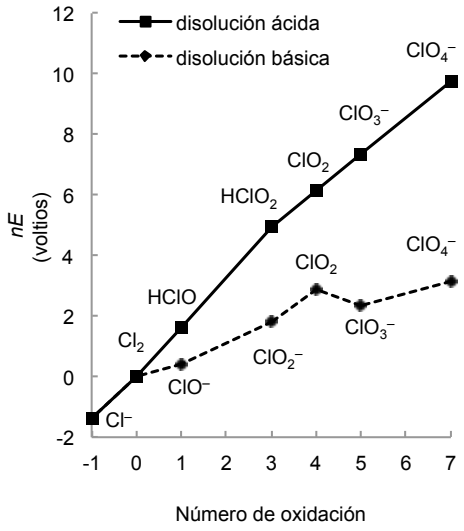


Figura 7.42. Diagrama de Frost del cloro

Halógeno(0). Los halógenos desproporcionan en disolución acuosa. El equilibrio se desplaza hacia la derecha en medio básico, tal como se muestra para el caso del cloro:

$$\text{Medio ácido: } Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO + H^+ + Cl^- \quad K = 3{,}9\ 10^{-4}$$

$$\text{Medio básico: } Cl_2 + 2\ OH^- \rightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O \quad K = 7{,}5\ 10^{15}$$

Halógeno(I). Las disoluciones de cloro en sosa (hidróxido de sodio) se han utilizado como agente oxidante, por ejemplo para desinfección o para blanqueo de la ropa, y son el origen de la "lejía". El compuesto oxidante de la lejía es el hipoclorito de sodio, NaClO, que es un oxidante fuerte capaz de oxidar, por ejemplo, el Cr(III) a Cr(VI):

$$3\ ClO^- + 2\ Cr^{3+} + 10\ OH^- \rightarrow 3\ Cl^- + 2\ CrO_4^{2-} + 5\ H_2O$$

Los aniones hipoclorito son inestables frente a la desproporción:

$$3\ ClO^- \rightarrow 2\ Cl^- + ClO_3^- \qquad K = 1{,}5\ 10^{27}$$

Halógeno(III). El ácido cloroso es también inestable frente a la desporporción:

$$HClO_2 \rightarrow HClO + H^+ + ClO_3^-$$

El ácido yodoso (HIO_2) es desconocido, mientras que la existencia del ácido bromoso ($HBrO_2$) es dudosa, lo que podría ser debido a su inestabilidad frente a la desproporción. Sin embargo, sí se conocen los oxoaniones derivados, yodito (IO_2^-) y bromito (BrO_2^-). Todo esto podría ser explicado recordando que es de esperar que las reacciones redox sean más rápidas para bromo y yodo que para cloro, y más lentas en medio básico que en medio ácido.

Halógeno(V). Las sales derivadas de los aniones halato tienen algunas aplicaciones relevantes. El clorato de sodio se utiliza principalmente para la fabricación de ClO_2 (usado a su vez para el blanqueado de la pulpa de madera o la desinfección de aguas) y como herbicida. El clorato de potasio se utiliza en fuegos artificiales y cerillas de seguridad. El bromato y el yodato de potasio se usan en análisis volumétrico (recordar que las reacciones redox son más rápidas para estos dos aniones que para el clorato):

$$IO_3^- + 5\ I^- + 6\ H^+ \rightarrow 3\ I_2 + 8\ H_2O$$

El clorato es inestable frente a la desproporción, aunque la descomposición es lenta:

$$4\ ClO_3^- \rightarrow 3\ ClO_4^- + Cl^-$$

Halógeno(VII). El ácido perclórico es muy oxidante, aunque las reacciones son lentas en muchos casos, pero pueden ser muy violentas en cuando ocurren:

$$ClO_4^- + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow ClO_3^- + 2\ H_2O \qquad \varepsilon^0 = 1{,}19\ V \text{ a pH} = 0$$

El ácido perclórico y los percloratos son propensos a explotar en presencia de materia orgánica y de otras especies oxidables, como algunos cationes metálicos:

$$NH_4ClO_4 + \text{calor} \rightarrow N_2 + Cl_2 + 2\ O_2 + 4\ H_2O$$

Las mezclas de perclorato de amonio y aluminio son propelentes sólidos de misiles (¡y, sin embargo, se guardan contiguos en muchos almacenes de reactivos que siguen la mala práctica de ordenar los reactivos por orden alfabético —aluminio, amonio— en lugar de por compatibilidad química!):

$$6\ NH_4ClO_4 + 8\ Al \rightarrow 4\ Al_2O_3 + 3\ N_2 + 3\ Cl_2 + 12\ H_2O$$

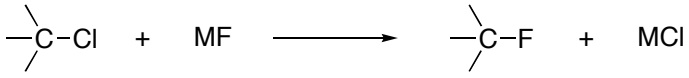
El perclorato de potasio se utiliza en fuegos artificiales:

$$KClO_4 + \text{calor} \rightarrow KCl + O_2$$

Seminarios

Metales alcalinos y alcalino-térreos

7.1 Conteste razonadamente a las siguientes cuestiones, teniendo en cuenta los valores de energía de red que se dan debajo:
a) ¿Qué ocurrirá al calentar una mezcla de LiI y NaF sólidos?
b) ¿Por qué el KF es mejor reactivo que el NaF para la sustitución de cloro por flúor en compuestos orgánicos?:



Valores de energía de red (en kJ/mol): LiF (1012), NaF (910), KF (801), NaCl (769), KCl (701), LiI (732), NaI (686).

7.2 a) ¿Forman muchos complejos los metales de los grupos 1 y 2? ¿Qué cationes presentan mayor tendencia a formarlos? ¿Cuáles son los mejores ligandos?
b) ¿Qué cationes del grupo 1 y 2 dan más comúnmente sales hidratadas y por qué? ¿Qué características de tamaño y carga buscaría en un anión para que estabilizara la sal hidratada?

7.3 Las constantes de estabilidad para la formación de complejos $[M(18\text{-corona-}6)]^+$ en acetona se dan a continuación. Haga un análisis crítico de estos datos.

M^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
log *K*	1,5	4,6	6,0	5,2	4,6

7.4 ¿Qué especie de los siguientes pares es más probable que forme el compuesto deseado o que sufra el proceso mencionado?

a) Cs^+ o Mg^{2+}, para formar un complejo con el anión acetato.
b) Be o Sr, para disolverse en amoníaco líquido en ausencia de aire.
c) Li^+ o K^+, para formar un complejo con el criptando 2.2.2.

7.5 Escriba las ecuaciones ajustadas para las siguientes reacciones:
a) sodio y agua; b) sodio calentado al aire; c) peróxido de potasio con agua; d) sodio y *tert*-butanol; e) cloruro de sodio y dicloruro de berilio; f) disolución de fluoruro de berilio en agua; g) óxido de magnesio y peróxido de hidrógeno; h) calentamiento de carbonato de magnesio; i) magnesio calentado al aire; j) reacción con agua del producto obtenido por reacción en caliente de magnesio y nitrógeno.

Compuestos del oxígeno con boro, aluminio y silicio

7.6 Sugiera productos probables para las siguientes reacciones; (*a*) BCl_3 + EtOH →; (*b*) BF_3 + EtOH →; (*c*) BCl_3 + $PhNH_2$ →; (*d*) BF_3 + KF →.

7.7 Sugiera una explicación para el hecho de que las disoluciones acuosas de los alcoholes den un valor de pH ligeramente ácido (casi neutro), mientras que las de los silanoles tienen un pH ácido.

7.8 a) Deduzca razonadamente, teniendo en cuenta el número de vértices que comparte cada tetraedro, la fórmula estequiométrica de piroxenos, ciclosilicatos, anfíboles, micas (un grupo de filosilicatos) y cristobalita (un tecnosilicato).
b) Clasifique, de acuerdo con las estequiometrías deducidas anteriormente, las siguientes combinaciones: $BaTiSi_3O_9$, $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$, Li_2SiO_3, $Na_2ZrSi_4O_{11}$, $LiAl[Si_4O_{10}]$, $K_{1,7}Na_{0,3}ZrSi_6O_{15}$.

7.9 Comente las siguientes observaciones:
a) el feldespato $NaAlSi_3O_8$ puede contener hasta un 10% de $CaAl_2Si_2O_8$.
b) el mineral *espodumeno*, $LiAlSi_2O_6$, es isoestructural del *diópsido*, $CaMgSi_2O_6$, pero al calentarlo se transforma en un polimorfo que tiene la estructura del cuarzo con los iones Li^+ en los intersticios.

7.10 Escriba las reacciones químicas ajustadas para las reacciones de K_2CO_3 y Na_4SiO_4 con HCl(*ac*).

Compuestos organometálicos de silicio: siliconas

7.11 Escriba ecuaciones para las siguientes reacciones, sugiriendo en cada caso la estructura del producto de silicio:
a) la reacción de $SiCl_4$ con NaOH acuoso; b) la hidrólisis de $SiMe_3Cl$; c) la hidrólisis de SiF_4; d) la hidrólisis SiH_2Cl_2; e) la reacción de cuatro equivalentes de $ClCH_2SiCl_3$ con tres equivalentes de $Li[AlH_4]$ en disolución de Et_2O.

Boruros, carburos y nitruros

7.12 Sólo uno de los siguientes carburos no reaccionará con agua. Escriba la reacción ajustada para el resto: (*a*) Al_4C_3; (*b*) B_4C; (*c*) CaC_2

Química redox del nitrógeno

7.13 Cuando se mezclan a presión atmosférica volúmenes iguales de NO y aire, se produce una reacción rápida en la que se forman NO_2 y N_2O_4. Sin embargo, el NO de los tubos de escape de los automóviles, que está presente en una concentración de ppm, reacciona lentamente con el aire. Dé una explicación de este hecho en términos de la ley de velocidad y el mecanismo probable.

Reactividad de óxidos y cloruros de carbono, fósforo y azufre

7.14 Escriba ecuaciones químicas ajustadas para cada una de las siguientes reacciones: a) oxidación de P_4 con un exceso de oxígeno; b) reacción del producto obtenido en el apartado (a) con agua; c) reacción del producto obtenido en (b) con una disolución de $CaCl_2$.

7.15 Escriba ecuaciones químicas ajustadas para las reacciones de los reactivos siguientes con PCl_5 e indique las estructuras de los productos: (*a*) agua (1:1), (*b*) agua en exceso, (*c*) $AlCl_3$, (d) NH_4Cl.

7.16 Ordene las especies siguientes desde el agente más reductor al más oxidante y escriba una reacción ajustada que ilustre el reductor más fuerte y el oxidante más fuerte: SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_8^{2-}$.

7.17 a) ¿Cómo prepararía en el laboratorio una corriente de SO_2(g) a partir de Na_2SO_3?
b) Escriba la ecuación de la reacción con agua del cloruro de sulfurilo (SO_2Cl_2).

7.18 Sugiera los productos de las siguientes reacciones: (a) $SO_3 + HF \rightarrow$; (b) $[HSO_3]^- + I_2 + H_2O \rightarrow$; (c) $S + O_2 \rightarrow$.

Dioxígeno, ozono y peróxido de hidrógeno

7.19 a) Sugiera productos para las reacciones del peróxido de hidrógeno en disolución ácida con (*i*) Ce^{4+} y (*ii*) I^- (consulte las tablas de potenciales).
b) ¿Puede ser el Cr^{2+} un catalizador para la desproporción de H_2O_2? Consulte los valores de potencial en una tabla.

Química redox de los halógenos en agua

7.20 a) Describa la variación previsible del potencial normal de un oxoanión en una disolución en la que va disminuyendo el pH.
b) ¿Para cuáles de los siguientes aniones es favorable, termodinámicamente, la desproporción en disolución ácida: ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^- y ClO_4^-?
c) ¿Para cuáles de los casos favorables es la reacción muy lenta a temperatura ambiente?

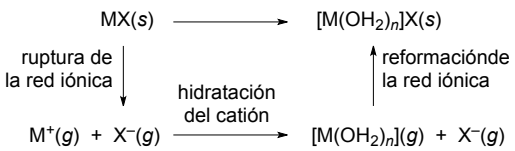
7.21 ¿Cuáles de los siguientes compuestos presentan peligro de explosión: (*a*) NH_4ClO_4, (*b*) $Mg(ClO_4)_2$, (*c*) $NaClO_4$, (*d*) $[Fe(OH_2)_6][ClO_4]_2$.

Soluciones

7.1 a) Se podría producir el intercambio de iones: LiI + NaF → LiF + NaI. La termodinámica del proceso de intercambio viene definida por los valores de la energía de red ya que la reacción se lleva a cabo en fase sólida. La entalpía de la reacción vale 732 + 910 – 1012 – 686 = – 56 kJ/mol y es favorable al intercambio. Este resultado se fundamenta en que las energías de red se optimizan cuando se emparejan los iones de tamaño más parecido (en LiF y NaI con respecto a LiI y NaF).

b) La reacción de fluoración es favorecida por la mayor fortaleza del enlace C–F con respecto al C–Cl. Este tipo de reacciones se realizan normalmente en disolventes orgánicos donde las sales metálicas son insolubles, por lo que las energías de red juegan un papel importante. La reacción supone la ruptura de un enlace C–Cl y formación de un enlace C-F junto con la trasformación de la red iónica del fluoruro metálico (MF) en la red del cloruro metálico (MCl). La reacción es favorecida termodinámicamente por la mayor fortaleza de un enlace C–F comparada con la de un enlace C–Cl. Sin embargo, la reacción es desfavorecida por la menor fortaleza de la red iónica de un cloruro metálico con respecto a la del fluoruro metálico correspondiente. La diferencia de energía entre las redes del fluoruro y del cloruro se debe a su diferencia de tamaño, que es la misma siempre en términos absolutos, pero que con un catión grande es menor en términos relativos. Así, la reacción es desfavorecida por las energías de red en 910–769 = 141 kJ/mol cuando el catión es sodio, y en sólo 801–701 = 100 kJ/mol cuando el catión es potasio. Por ello, la reacción es más favorable con KF que con NaF.

7.2 a) Ver teoría; b) La tendencia de una sal a cristalizar hidratada puede ser analizada con el siguiente ciclo termoquímico que relaciona una sal anhidra con su hidrato:



La expansión del catión al hidratarse desfavorece la hidratación porque produce una disminución de la energía de red (es decir, la formación de la red iónica de la sal hidratada devuelve menos energía de la empleada en romper la red iónica de la sal anhidra). La formación del sólido hidratado solamente es favorable termodinámicamente cuando sea compensada por la energía de hidratación del catión en fase gas. Esto sólo ocurre con cationes pequeños y de alta carga cuyas energías de

hidratación sean lo suficientemente exotérmicas. Así, la formación de sales hidratadas es más habitual en el grupo 2 que en el grupo 1, y en los cationes pequeños que en los grandes.

El anión también tiene un efecto relevante en la hidratación: la diferencia de energía de red entre la sal anhidra y la hidratada es proporcionalmente mayor cuando X es un anión pequeño. Por ello, las sales del grupo 1 están raramente hidratadas cuando el anión es pequeño, por ejemplo, un haluro, mientras que los haluros de magnesio o calcio (pero usualmente no los de estroncio o bario) absorben agua. Si pensamos en la reacción vista en la dirección opuesta a la de hidratación (sal hidratada —> sal anhidra + agua), este es otro ejemplo de estabilización de cationes grandes (catión hidratado) frente a su descomposición (en el catión no hidratado en este caso) mediante aniones grandes.

7.3 El complejo de K^+ es más estable probablemente porque este catión tiene el tamaño más adecuado para encajar en el hueco efectivo del éter corona.

7.4 a) Mg^{2+} (más ácido); b) Sr (oxidación más favorable, ver tabla de potenciales); c) K^+.

7.5 a) $Na + H_2O \rightarrow NaOH + {}^1/_2\ H_2$; b) $2Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$ (en aire húmedo, sin calentar, se forma esencialmente hidróxido de sodio); c) $K_2O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ KOH + H_2O_2$: $H_2O_2 \rightarrow H_2O + ½\ O_2$ (descomposición acelerada en medio básico); d) $Na + (CH_3)_2CHOH \rightarrow ½\ H_2 + (CH_3)_2CHONa$; e) $2\ NaCl + BeCl_2 \rightarrow Na_2[BeCl_4]$; f) $BeF_2 + 4\ H_2O(l) \rightarrow [Ba(H_2O)_4]^{2+}(ac) + 2\ F^-(ac)$; g) $MgO + H_2O_2 \rightarrow Mg_2O_2 + H_2O$; h) $MgCO_3$ + calor $\rightarrow MgO + CO_2$; i) Mg (al aire + calor) produce una mezcla de óxido y nitruro de magnesio, ver reacción (o); j) $3\ Mg + 3\ N_2$ (+ calor) $\rightarrow Mg_3N_2$; $Mg_3N_2 + 6\ H_2O \rightarrow 2\ NH_3 + 3\ Mg(OH)_2$.

7.6 a) $B(OEt)_3 + 3\ HCl$ (hidrólisis); b) $BF_3{\cdot}O(H)Et$ (formación de complejo. el enlace B-F es fuerte, por lo que no se hidroliza); c) $B(NHPh)_3 + 3\ HCl$; d) KBF_4.

7.7 $ROH(ac) \rightleftharpoons RO^-(ac) + H^+(ac)$. Es predecible que el grupo R más electronegativo mejore la acidez de ROH al aumentar la polaridad del enlace O–H (aunque hay que recordar que otros factores, como las energías de hidratación, de los iones pueden ser importantes). Si comparamos un grupo alquilo (p. ej. CH_3) con un grupo sililo (p. ej. $SiMe_3$), el carbono es más electronegativo que silicio por lo que cabría esperar que los alcoholes fueran más ácidos que los silanoles. La mayor acidez de éstos puede deberse a que el silicio puede retirar densidad electrónica del oxígeno por donación π de un par electrónico solitario de éste a un orbital *d* vacío del silicio.

7.8 a) Piroxenos (cadenas) y ciclosilicatos (ciclos): $[SiO_3]^{2-}$; anfíboles (cadenas dobles): $[Si_4O_{11}]^{6-}$; micas (láminas): $[Si_2O_5]^{2-}$;cristobalita (tecnosilicato, estructura tridimensional): SiO_2.

b) $BaTiSi_3O_9$ (mineral benitoíta): ciclosilicato; $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ (mineral berilo): ciclosilicato; Li_2SiO_3 (sintético): piroxeno; $Na_2ZrSi_4O_{11}$ (mineral vlasovita) anfíbol; $LiAl[Si_4O_{10}]$ (mineral petalita): filosilicato; $K_{1,7}Na_{0,3}ZrSi_6O_{15}$ (mineral dalyita): filosilicato.

7.9 a) Ambos son aluminosilicatos de estructura tridimensional formados por tetraedros $Al_nSi_{4-n}O_4$ que comparten los cuatro vértices: $[Al_2Si_2O_8]^{2-} \equiv [AlSi_3O_8]^- \equiv SiO_2$. En definitiva, un feldespato $Na[AlSi_3O_8]$ con un 10% de contenido de $Ca[Al_2Si_2O_8]$ es esencialmente el resultado del reemplazo de un 10% de los átomos de silicio del primero por átomos de aluminio, con la correspondiente sustitución de Na^+ por Ca^{2+} para compensar el cambio en la carga aniónica del esqueleto de aluminosilicato.

b) El diópsido es un piroxeno de estructura en cadenas y composición $[SiO_3]^{2-}$. El espodumeno, en la primera de sus formas, es igualmente un silicato de tipo piroxeno y esqueleto $[SiO_3]^{2-}$ cuya carga negativa es compensada por cationes Al^{3+} y Na^+. Al calentarlo, la estructura cambia a una de tipo cuarzo, lo que implica que está constituida por tetraedros que comparten sus cuatro vértices, en lugar de los dos vértices que son compartidos en un piroxeno. Este cambio se produce al incoporarse los cationes aluminio a la estructura del silicato dando lugar a un aluminosilicato de composición $[AlSi_2O_6]^- \equiv SiO_2$.

7.10 $K_2CO_3(ac) + 2\ HCl(ac) \rightarrow CO_2(g) + 2\ KCl(ac) + H_2O(l)$; $Na_4SiO_4(ac) + 4\ HCl(ac) \rightarrow SiO_2(s) + 4\ NaCl(ac) + 2\ H_2O(l)$.

7.11 a) $SiCl_4 + 4\ NaOH(ac) \rightarrow H_4SiO_4 + 4\ NaCl$ (hidrólisis básica); $H_4SiO_4 \rightarrow SiO_2 + 2\ H_2O$ (condensación); $SiO_2 + x\ NaOH \rightarrow Na_{2x}SiO_{2+x} + (x/2)\ H_2O$ (ácido-base); b) $2\ SiMe_3Cl + H_2O \rightarrow (Me_3Si)_2O + 2\ HCl$ (hidrólisis seguida de condensación); c) $SiF_4 + 4\ H_2O \rightarrow SiO_2 + 4\ HF$ (el HF producido puede reaccionar con parte del SiF_4 para dar $H_2[SiF_6]$); d) $n\ SiMe_2Cl_2 + n\ H_2O \rightarrow$ -$(SiMe_2O)_n$- + $2n$ HCl; e) Por razones cinéticas, el enlace Si–Cl se reduce, pero no el C–Cl: $4\ ClCH_2SiCl_3 + 3\ LiAlH_4 \rightarrow 4\ ClCH_2SiH_3 + 3\ LiAlCl_4$.

7.12 No reaccionará el carburo de boro. $Al_4C_3 + 12\ H_2O \rightarrow 3\ CH_4 + 4\ Al(OH)_3$; $CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$.

7.13 Participan, directa o indirectamente, 2 moléculas de NO en la etapa limitante de la velocidad de reacción. Una posibilidad es el siguiente mecanismo:

$$2\ NO\bullet \underset{}{\overset{\text{rápida}}{\rightleftharpoons}} ON{-}NO \qquad K_1 = p(N_2O_2)\ /\ p(NO)^2$$

$$N_2O_2 + O_2 \xrightarrow{\text{lenta}} 2\ NO_2 \qquad v = k_2 \times p(N_2O_2) \times p(O_2) = k_2 \times K_1 \times p(NO)^2 \times p(O_2)$$

7.14 $P_4 + O_2$ (en exceso) $\rightarrow P_4O_{10}$; $P_4O_{10} + 6\ H_2O \rightarrow 4\ H_3PO_4$; $H_3PO_4(ac) + CaCl_2(ac) \rightarrow 2\ Ca_3(PO_4)_3(s)\downarrow + 12\ HCl(ac)$.

7.15 a) $Cl_3PO + 3\ HCl$; b) $H_3PO_4 + 4\ HCl$; c) $[PCl_4]^+[AlCl_4]^-$; d) $[NH_4]^+[PCl_6]^-$.

7.16 Los potenciales de reducción en medio ácido son $\varepsilon^0(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}) = 1{,}96$ V, $\varepsilon^0(HSO_4^-, H^+/H_2SO_3) = 0{,}158$ V y $\varepsilon^0(H_2SO_3/S) = 0{,}500$ V. Por tanto la especie peróxido es, como cabría esperar, la más oxidante. La única especia reductora es el anión sulfito (las otras dos especies contienen azufre(VI)). El potencial es más favorable en medio básico $\varepsilon^0(SO_4^{2-}/SO_3^{2-}, OH^-) = -0{,}936$ V (frente a 0,158 V en medio ácido). Ejemplos: $S_2O_8^{2-} + HNO_2 \rightarrow HSO_4^- + NO_3^-$, $\varepsilon^0 = 1{,}96 - 0{,}94$ V; $H_2SO_3 + Cu^{2+} + H_2O \rightarrow HSO_4^- + Cu + H^+$, $\varepsilon^0 = 0{,}936 + 0{,}340$ V.

7.17 a) $Na_2SO_3(ac) + 2\ HCl(ac) \rightarrow SO_2 + H_2O(l) + 2\ NaCl(ac)$; el SO_2 se desprende como gas ya que no es muy soluble en agua, aunque el desprendimiento puede favorecerse más calentando la disolución. b) $SO_2Cl_2 + 2\ H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2\ HCl$.

7.18 a) HSO_3F; b) $[HSO_3]^- + I_2 + H_2O \rightarrow [HSO_4]^- + 2\ I^- + 2\ H^+$; c) SO_2.

7.19 a) El Ce^{4+} es un potente oxidante [$\varepsilon^0(Ce^{4+}/Ce^{2+}) = 1{,}72$ V] que oxida al peróxido de hidrógeno a oxígeno [$\varepsilon^0(O_2/H_2O_2) = 0{,}70$ V]. El peróxido de hidrógeno es un potente oxidante que oxida los yoduros a yodo [$\varepsilon^0(H_2O_2/H_2O) = 1{,}78$ V; $\varepsilon^0(I_2/I^-) = 0{,}54$ V]. b) No. El cromo tiene dos estados de oxidación consecutivos (Cr^{3+}/Cr^{2+}) pero su potencial de reducción (–0,424 V) no está comprendido entre los del proceso de reducción (1,77 V) y oxidación del peróxido de hidrógeno (0,70 V). En otras palabras, el Cr^{2+} no puede servir de intermediario en las reacciones de transferencia de electrones entre moléculas de peróxido de hidrógeno ya que el potencial de uno de los procesos implicados, el de reducción del Cr^{3+} a Cr^{2+}, es termodinámicamente desfavorable [$H_2O_2 + 2\ Cr^{3+} \rightarrow O_2 + 2\ H^+ + 2\ Cr^{2+}$, $\varepsilon^0 = -0{,}424 - 0{,}70$ V < 0].

7.20 a) El potencial de reducción aumenta con la acidez del medio ya que la reducción de un oxoanión requiere de protones: $XO_n^{m-} + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow XO_{(n-1)}^{m-} + H_2O$; b) consulte un diagrama de Latimer o de Frost del cloro en medio ácido para contestar a esta pregunta; todas las especies son termodinámicamente inestables frente a la desproporción en medio ácido salvo, evidentemente, el anión perclorato; c) es probable que la velocidad de desproporción disminuya al aumentar el estado de oxidación: $HClO > HClO_2 > ClO_3^-$ (puede comprobar si esta predicción es correcta en algún libro de Química Inorgánica).

7.21 a y d, ya que contienen cationes oxidables.

7.7 Sugiera explicaciones para los siguientes hechos:
a) $Na[BH_4]$ se hidroliza en agua mucho menos rápidamente que $Na[AlH_4]$.
b) La velocidad de hidrólisis de B_2H_6 por el vapor de agua viene dada por la ecuación

$$\text{Velocidad} = k\left(p_{B_2H_6}\right)^{\frac{1}{2}}\left(p_{H_2O}\right)$$

7.7 a) El boro está protegido del ataque nucleófilo del agua por los cuatro enlaces B–H. En contraste, el aluminio puede formar intermedios pentacoordinados; b) La ley de velocidad de la reacción nos indica que su mecanismo consta probablemente de una etapa rápida en la que el diborano se disocia en dos moléculas de borano, seguida de otra lenta en la que se produce el ataque nucleófilo del agua a una de las moléculas de borano.

7.9 a) Disponiendo de $NaBH_4$, el hidrocarburo que se prefiera y reactivos y disolventes auxiliares apropiados, dé ecuaciones y condiciones para la síntesis de $B(C_2H_5)_3$ y Et_3NBH_3.
b) Partiendo de BCl_3 y disponiendo de los reactivos que considere oportunos, diseñe un método de síntesis para preparar $F_2BCH_2CH_2BF_2$ (truco: AgF es un buen agente para intercambiar Cl por F).
c) Proponga dos métodos para preparar $NaBF_4$ a partir de $B(OH)_3$.

7.9 a) Se prepara diborano según la reacción: $NaBH_4 + 4\ BF_3{\cdot}OEt \rightarrow \frac{1}{2}\ (BH_3)_2 + 3\ Na[BF_4] + 4\ Et_2O$; el trietilborano se obtiene por una reacción de hidroboración de etileno (adición del enlace B–H a un alqueno): $\frac{1}{2}\ (BH_3)_2 + 3\ H_2C{=}CH_2 \rightarrow B(CH_2CH_3)_3$; $\frac{1}{2}\ (BH_3)_2 + NEt_3 \rightarrow Et_3NBH_3$; b) Ejercicio a eliminar; c) Recordar que la reacción análoga a la realizada en el curso práctico para la obtención de la sal de amonio sería: $B(OH)_3 + 3\ HF + NaF \rightarrow NaBF_4 + 3\ H_2O$. Mejores métodos para la obtención de dicho compuesto son: $B(OH)_3 + \text{calor} \rightarrow B_2O_3$; $B_2O_3(s) + CaF_2(s) + 3H_2SO_4 \rightarrow BF_3$; $BF_3 + NaF \rightarrow NaBF_4$. Otra posibilidad es obtener la sal amónica y transformarla en la sódica: fusión de $B(OH)_3$ con NF_4HF_2 sólidos $\rightarrow NH_4BF_4$; $NH_4BF_4 + NaOH \rightarrow NaBF_4 + NH_3 + H_2O$.

7.10 Diseñe un método de síntesis de las boracinas (boracenos) (*a*) $Ph_3N_3B_3Cl_3$, y (*b*) $Me_3N_3B_3H_3$, (truco: se puede preparar $Me_3N_3B_3Cl_3$ como paso intermedio).

7.10 Nota: Por razones prácticas, se usan las sales de amonio (sólidas) en lugar de las aminas correspondientes. a) $3\ BCl_3 + 3\ [NPhH_3]Cl \rightarrow Ph_3N_3B_3Cl_3$; b) $3\ BCl_3 + 3\ [NMeH_3]Cl \rightarrow Me_3N_3B_3Cl_3$; $Me_3N_3B_3Cl_3\ 3\ HLi \rightarrow Me_3N_3B_3H_3$.

7.20 Sugiera productos para las siguientes reacciones; las ecuaciones no están necesariamente ajustadas en el lado izquierdo: a) $PI_3 + IBr + GaBr_3 \rightarrow$; b) $POBr_3 + HF + AsF_5 \rightarrow$; c) $Pb(NO_3)_2$ (calentamiento) $\rightarrow$; d) $PH_3 + K$ (en NH_3 líquido) $\rightarrow$; e) $Li_3N + H_2O \rightarrow$; f) $H_3AsO_4 + SO_2 + H_2O \rightarrow$; g) $PCl_3 + H_2O \rightarrow$

7.20 a) $[PI_4]^+[GaBr_6]^-$; b) $[P(OH)Br_3][AsF_6]$; c) $2\ Pb(NO_3)_2$ (+ calor) $\rightarrow 2\ PbO + 4\ NO_2 + O_2$; d) $KPH_2 + H_2$; e) $NH_3 + LiOH$; f) $H_3AsO_3 + H_2SO_4$; g) $H_3PO_3 + 3\ HCl$.

7.25 Corrija cualquier inexactitud encontrada en las afirmaciones siguientes y, después de corregirlas, dé ejemplos que ilustren la afirmación. (a) Los elementos de la parte media de los grupos 15 y 16 se oxidan más fácilmente al estado de oxidación máximo del grupo que los elementos más ligeros y más pesados. (b) En su estado fundamental, el O_2 es un triplete y produce reacciones de ataque electrofílico de Diels-Alder sobre los dienos. (c) La difusión del ozono desde la estratosfera a la atmósfera constituye un problema primordial de contaminación. (d) La sustancia de partida para la producción de nitrito de sodio es el amoníaco.

7.25 a) Correcto; b) el comportamiento químico del oxígeno triplete tiene que ver con su carácter de diradical. Las reacciones de ataque electrófilo son características del estado singlete; c) Incorrecto. El ozono es generado en las capas bajas de la atmósfera a través de reacciones catalizadas por los óxidos de nitrógeno procedentes de los motores de combustión; d) se obtiene a partir del dióxido de nitrógeno que, a su vez, se obtiene a partir del amoniaco.

7.28 Sugiera productos para las siguientes reacciones (no están ajustadas): (a) $[ClO_3]^- + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow$; (b) $[IO_3]^- + [SO_3]^{2-} \rightarrow$; (c) $[IO_3]^- + Br^- + H^+ \rightarrow$; (d) $HIO_3 \rightarrow I_2O_5$.

7.28 a) $[ClO_3]^- + 6\ Fe^{2+} + 6\ H^+ \rightarrow Cl^- + 6\ Fe^{3+} + 3\ H_2O$ (E_0 = 1,19–0,77 = 0,42 V); b) $2\ [IO_3]^- + 5\ [SO_3]^{2-} + 2\ H^+ \rightarrow I_2 + 5\ [SO_4]^{2-} + H_2O$ (E_0 = 1,20–0,17 = 1.03 V) ; c) $[IO_3]^- + 5\ Br^- + 6\ H^+ \rightarrow 2\ Br_2 + IBr + 3\ H_2O$; d) $HIO_3 + \rightarrow I_2O_5$.