



APUNTES DE QUÍMICA

2º BACHILLERATO

APUNTES DE QUÍMICA

2º BACHILLERATO

ÍNDICE

Unidad 1. Estructura atómica y Sistema Periódico	1
1. Introducción	2
1.1 La teoría atómica	2
1.2 Primeros modelos atómicos	3
2. Antecedentes al modelo de Bohr	4
2.1 Espectroscopía	4
2.2 Naturaleza de la luz	5
2.3 Orígenes de la teoría cuántica	7
2.4 Espectro de emisión del hidrógeno	10
3. Modelo atómico de Bohr	11
3.1 El modelo atómico de Bohr-Sommerfeld	14
4. La Mecánica Cuántica	15
4.1 Dualidad onda-corpúsculo	20
4.2 Principio de incertidumbre de Heisenberg	17
5. El modelo atómico de la Mecánica Cuántica. Ecuación de Schrödinger	18
5.1 Números cuánticos	19
5.2 Orbitales atómicos	21
5.3 Configuración electrónica	24
6. La Tabla Periódica	28
6.1 Tabla periódica de Mendeleiev	28
6.2 Ley de Moseley	30
7. Descripción del Sistema Periódico actual	30
7.1 Justificación del Sistema Periódico	31
8. Propiedades periódicas	33
8.1 Radios atómico e iónico	34
8.2 Energía de ionización	35
8.3 Afinidad electrónica	37
8.4 Electronegatividad	38
Actividades de recapitulación	39
Unidad 2. Enlace químico	43
1. Enlace químico: sus tipos	44
2. Enlace iónico	46
2.1 Ciclo de Born-Haber	47
2.2 Propiedades de los compuestos iónicos	49
3. Enlace covalente	51
3.1 Teoría de Lewis	51
3.2 Geometría de las moléculas	53
3.3 Teoría del enlace de valencia	57
3.4 Hibridación de orbitales	60

3.5 Polaridad de los enlaces	66
4. Fuerzas intermoleculares	68
5. Propiedades de las sustancias covalentes	70
6. Enlace metálico	72
6.1 Modelos del enlace metálico	72
6.2 Propiedades de las sustancias metálicas	74
Actividades de recapitulación	76
Unidad 3. La cantidad en Química	79
1. Composición de la materia	80
1.1 Símbolos y fórmulas	81
2. Concepto de mol	82
2.1 Masa atómica	82
2.2 El mol	84
3. Leyes de los gases	87
3.1 Gases ideales	88
4. Composición centesimal. Fórmula empírica y fórmula molecular	92
5. Disoluciones	95
5.1 Concentración de una disolución	95
5.2 Formas de expresar la concentración	95
5.3 Preparación de disoluciones	97
6. Cálculos estequiométricos	99
6.1 Representación de las reacciones químicas	99
Actividades de recapitulación	105
Unidad 4. Termoquímica	107
1. Energía	108
1.1 Transferencias de energía: calor y trabajo	109
1.2 Efectos del calor	111
2. Fundamentos de la termodinámica	112
2.1 Primer principio de la termodinámica	113
3. Aplicaciones del Primer principio	114
3.1 Entalpía	114
3.2 Entalpía de reacción	115
3.3 Ley de Hess	118
3.4 Entalpías de formación	120
3.5 Entalpías de combustión	122
3.6 Energías de enlace	123
4. Segundo principio de la termodinámica	124
4.1 Variación de entropía en una reacción química	126
5. Espontaneidad de las reacciones químicas	127
5.1 Energías libres de formación	129
Actividades de recapitulación	132

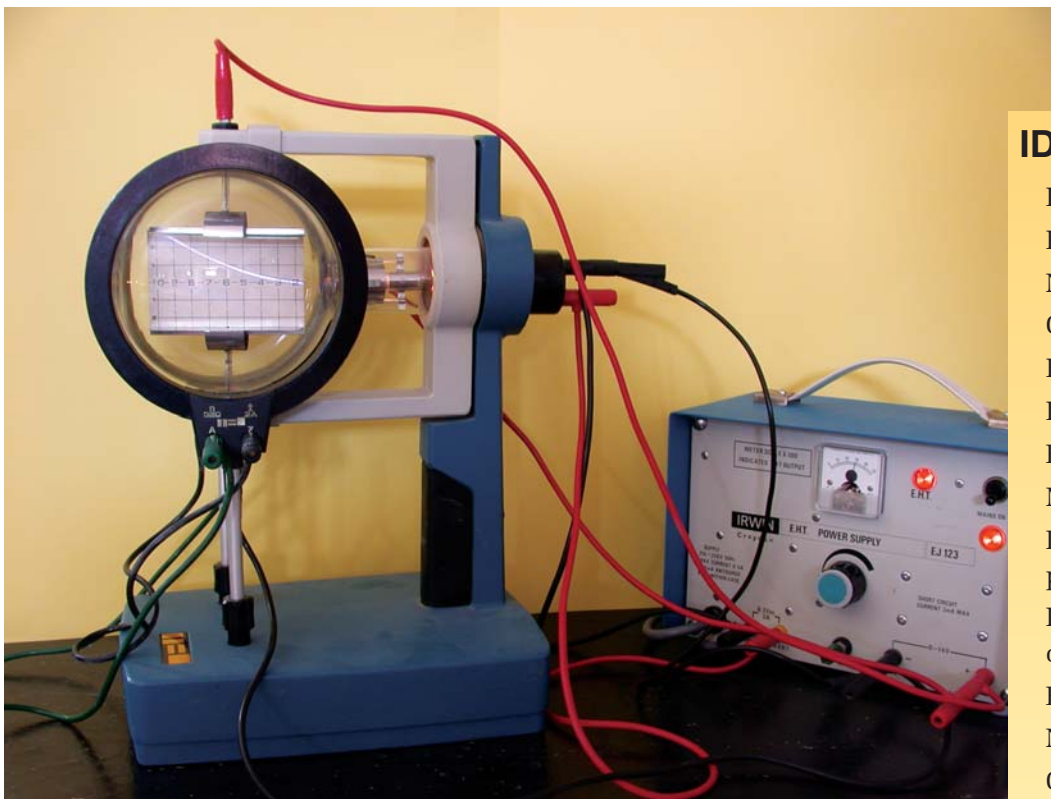
Unidad 5. Equilibrio químico	133
1. Velocidad de las reacciones químicas	134
2. Teoría de las reacciones químicas	138
3. Factores que influyen en la velocidad de reacción	140
3.1 Naturaleza de los reactivos	140
3.2 Concentración y estado físico de los reactivos	141
3.3 Efecto de la temperatura	142
3.4 Catalizadores	142
4. Naturaleza del equilibrio químico	146
5. Ley del equilibrio químico	146
5.1 La constante de equilibrio	150
6. Equilibrios heterogéneos	155
7. Estudio de la evolución de un sistema en equilibrio químico	157
8. Equilibrios de precipitación	161
8.1 Solubilidad de los compuestos iónicos	161
8.2 Producto de solubilidad	162
8.3 Reacciones de precipitación	165
8.4 Factores que afectan a la solubilidad	168
Actividades de recapitulación	169
Unidad 6. Reacciones ácido-base	171
1. Teoría de Arrhenius de ácidos y bases	172
2. Teoría de Brønsted y Lowry	172
3. Constante de disociación de ácidos y bases	175
4. Ionización del agua	179
5. Concepto de pH	180
6. Indicadores	183
7. Hidrólisis de sales	185
8. Valoraciones ácido-base	187
9. Disoluciones amortiguadoras	192
Actividades de recapitulación	193
Unidad 7. Reacciones de oxidación-reducción	195
1. Reacciones de oxidación-reducción	196
1.1 Concepto de oxidación-reducción	196
1.2 Número de oxidación	197
1.3 Ajuste de reacciones redox	199
1.4 Equivalente y valoraciones redox	206
2. Pilas electroquímicas	207
2.1 Potenciales de electrodo	209
2.2 Predicción de reacciones redox	212
3. Electrólisis	214

3.1 Aspectos cuantitativos de la electrólisis	215
Actividades de recapitulación	217
Unidad 8. Química del carbono	221
1. Los enlaces del carbono	222
1.1 Representación de las moléculas orgánicas	223
1.2 Grupos funcionales	223
2. Formulación y nomenclatura química orgánica	225
2.1 Hidrocarburos	225
2.2 Funciones oxigenadas	231
2.3 Funciones nitrogenadas	235
2.4 Derivados halogenados (R-X)	237
3. Isomería. Sus tipos	238
3.1 Isomería estructural o plana	238
3.2 Isomería del espacio o estereoisomería	239
4. Hidrocarburos	241
4.1 Alcanos	241
4.2 Alquenos y alquinos	243
4.3 Hidrocarburos aromáticos. Benceno	243
5. Reacciones de hidrocarburos	244
5.1 Reacciones de sustitución	244
5.2 Reacciones de adición	245
5.3 Reacciones de oxidación (combustión)	247
6. Reacciones de derivados halogenados	247
7. Características de las funciones oxigenadas	249
7.1 Alcoholes, fenoles y éteres	249
7.2 Aldehídos y cetonas	250
7.3 Ácidos y ésteres	251
8. Reacciones de las funciones oxigenadas	253
8.1 Sustitución	253
8.2 Adición	254
8.3 Eliminación	254
8.4 Oxidación-reducción	255
9. Características de las funciones nitrogenadas	256
9.1 Aminas	256
9.2 Amidas	257
9.3 Nitrocompuestos y nitrilos	257
10. Polímeros sintéticos	258
10.1 Clasificación	259
10.2 Polímeros de uso común	260
10.3 Polímeros de origen natural	262
Actividades de recapitulación	263

Apéndice	264
1. Formulación y nomenclatura química	265
Formulación y nomenclatura de química inorgánica	
Formulación y nomenclatura de química orgánica	

1

ESTRUCTURA ATÓMICA Y SISTEMA PERIÓDICO



IDEAS PRINCIPALES

- La teoría atómica
- Primeros modelos atómicos
- Naturaleza de la luz
- Ondas electromagnéticas
- Radiación del cuerpo negro
- Hipótesis de Planck
- Espectros atómicos
- Modelo atómico de Bohr
- Dualidad onda-corpúsculo. Hipótesis de De Broglie
- Principio de incertidumbre de Heisenberg
- Ecuación de Schrödinger
- Números cuánticos
- Orbitales atómicos
- Configuración electrónica
- Principio de exclusión de Pauli
- Principio de máxima multiplicidad de Hund
- Tabla Periódica de Mendeleiev
- Justificación del Sistema Periódico
- Propiedades periódicas

1

INTRODUCCIÓN

1.1 La teoría atómica

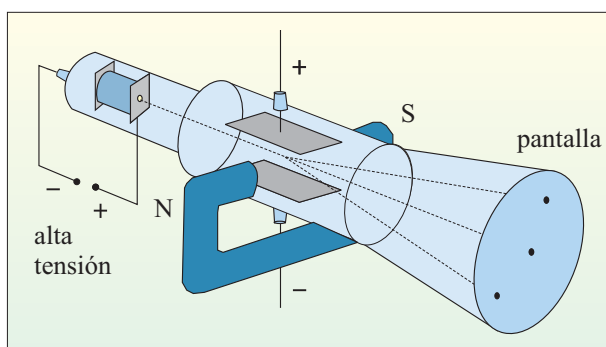
En el siglo V a.C., el filósofo griego Demócrito expresó la idea de que toda la materia estaba formada por partículas muy pequeñas e indivisibles que llamó *átomos* (que significa indestructible o indivisible). A pesar de que la idea de Demócrito no fue aceptada por muchos de sus contemporáneos (entre ellos, Platón y Aristóteles), ésta se mantuvo. Las pruebas experimentales de investigaciones científicas apoyaron el concepto del «atomismo» lo que condujo, de manera gradual, a las definiciones modernas de elementos y compuestos. En 1808, un científico inglés, el profesor John Dalton, formuló una definición precisa sobre las unidades indivisibles con las que está formada la materia y que llamamos átomos.

El trabajo de Dalton marcó el principio de la química moderna. La justificación mediante la teoría de Dalton de las leyes fundamentales de la Química, hizo que en la Química se aceptase inmediatamente la teoría corpuscular de la materia de Dalton por los más insignes químicos de la época. Ello contribuyó a que la Química experimentase un gran avance durante el resto del siglo XIX.

A lo largo del siglo XIX se determinaron las masas atómicas de los distintos elementos químicos y la teoría de Dalton fue completada con la introducción del concepto de **molécula** por el italiano **Amadeo Avogadro (1776-1856)** para caracterizar la unión de los átomos en los compuestos químicos.

Posteriormente una serie de descubrimientos fueron cuestionando la idea de la indivisibilidad de los átomos de Dalton. Así, las experiencias relacionadas con fenómenos eléctricos, el descubrimiento de los rayos catódicos, los experimentos con partículas radiactivas y la existencia de líneas características en los espectros atómicos de los elementos químicos evidencian que debe existir una estructura interna en los átomos.

El estudio del fenómeno de descarga en tubos de gases a baja presión que producen los llamados rayos catódicos y su caracterización mediante experimentos de desviación por el inglés **J. J. Thomson (1856-1940)** en 1894, junto con los resultados anteriores de las experiencias de electrólisis de **Michel Faraday (1791-1867)** conducen a aceptar la existencia del **electrón** y a admitir la naturaleza eléctrica de la materia.



Tubo de rayos catódicos

Thomson caracterizó los rayos catódicos como constituidos por partículas con carga eléctrica negativa. La posterior determinación de la masa de estas partículas a las que se llamó **electrones**, demostró que era alrededor de 1800 veces menor que la del átomo de hidrógeno, el cual, a su vez, era el átomo con menos masa del sistema periódico. Este hecho llevó a pensar que el electrón debía ser una parte del átomo: una partícula elemental.



John Dalton (1766-1844)

Hipótesis de la teoría atómica de Dalton (1808 - 1810)

1. La materia está formada por átomos indivisibles e inalterables.
2. Las sustancias compuestas están formadas por átomos compuestos.
3. Todos los átomos de una sustancia son idénticos y por tanto tienen la misma masa e idénticas sus demás propiedades.
4. Los átomos de distintas sustancias tienen diferentes la masa y las demás propiedades (por ejemplo el tamaño...).
5. Cuando se produce una reacción química, los átomos, puesto que son inalterables, ni se crean ni se destruyen, tan sólo se distribuyen y organizan de otra forma.



Sombra producida por rayos catódicos y un obstáculo con forma de cruz en un tubo de descarga.

El electrón es la partícula de carga negativa que se toma como unidad de carga eléctrica, de tal forma que la carga de cualquier cuerpo es siempre múltiplo de la del electrón.

Al ser la materia neutra, pasó poco tiempo hasta descubrir una segunda partícula elemental: el **protón**, cuya masa es prácticamente igual a la del átomo de hidrógeno y cuya carga eléctrica es igual a la del electrón pero positiva.

Posteriormente, **Ernest Rutherford** (1871-1937) indica la necesidad de una tercera partícula de masa parecida a la del protón, pero sin carga eléctrica: el **neutrón**, para justificar sus experiencias de dispersión con partículas α . En 1932 **James Chadwick** (1891-1974) descubre el neutrón.

Electrón, protón y neutrón son las partículas subatómicas fundamentales que demuestran que el átomo no es indivisible.



Joseph John Thomson (1856-1940)

Partícula	Masa (kg)	Carga (C)
Protón	$1,673 \cdot 10^{-27}$	$1,602 \cdot 10^{-19}$
Neutrón	$1,673 \cdot 10^{-27}$	0
Electrón	$9,1 \cdot 10^{-31}$	$1,602 \cdot 10^{-19}$

1.2 Primeros modelos atómicos

La existencia de partículas dentro de un átomo conduce a la pregunta básica: ¿cómo están distribuidas estas partículas dentro del átomo?

Como las dimensiones de cualquier átomo son tan pequeñas, resulta que sólo podemos intentar averiguar la constitución interna de un átomo de forma indirecta. Para ello es preciso diseñar experiencias de laboratorio que permitan suponer mediante un «**modelo**» cómo están distribuidas las partículas subatómicas dentro del átomo y, lo más importante, justificar el comportamiento del átomo frente a las citadas experiencias.

El primer modelo atómico se debe a **J. J. Thomson**, que después de contemplar al electrón como el componente universal de la materia, desarrolla en 1898 su modelo, según el cual el átomo está compuesto por electrones distribuidos en una esfera de carga positiva, en cantidad suficiente para neutralizar la carga eléctrica.

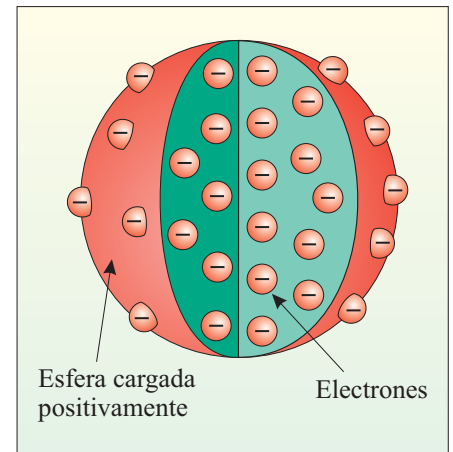
La imagen de Thomson del átomo es la de una esfera material de electricidad positiva dentro de la cual, en forma de pequeños gránulos, se encuentran los electrones, como las pasas en un pastel, en un número suficiente para que el conjunto resulte eléctricamente neutro. El modelo de Thomson sirve para explicar los fenómenos que ocurren en los tubos de rayos catódicos y justifica la producción de iones por pérdida o ganancia de electrones, así como, los fenómenos de electrización.

En 1911, **Rutherford** establece su modelo planetario del átomo a partir del análisis de los experimentos de dispersión de partículas alfa por parte de delgadas láminas metálicas. **Rutherford afirma que el átomo está formado por un «núcleo» central en el que se concentra casi toda la masa y la totalidad de la carga positiva, es decir, los protones. En torno al núcleo, y a gran distancia de él, en su «corteza» giran los electrones en órbitas circulares.**

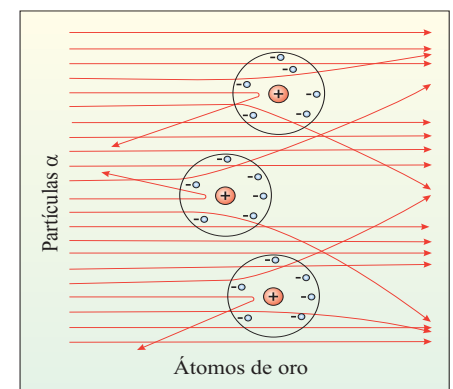
El descubrimiento de los isótopos y la dificultad de que los valores de las masas atómicas de los elementos tienen un valor mucho mayor que el calculado mediante los protones del núcleo conduce a Rutherford a sugerir más tarde que en los núcleos de los átomos existen otras partículas de masa casi igual a la del protón, pero sin carga eléctrica, denominados neutrones, pero hay que esperar hasta 1932, año en el que **Chadwick** los identifica experimentalmente.

Por tanto, el núcleo de los átomos está formado por los neutrones y los protones, concentrándose en el núcleo la totalidad de la carga eléctrica positiva. Como el átomo es eléctricamente neutro, el número de protones (cargas positivas) del núcleo es igual al número de electrones (cargas negativas) que giran entorno al núcleo en la corteza.

Para caracterizar un átomo se definió el **número atómico, Z**, como el número de protones que tiene su núcleo. Cada elemento químico tendrá siempre el mismo número



Modelo atómico de Thomson



Modelo atómico de Rutherford y dispersión de partículas α .

atómico. El **número másico**, A , se define como la suma de protones y neutrones del núcleo. Los isótopos de un elemento tienen el mismo número atómico, pero distinto número másico, es decir, difieren en el número de neutrones.

- A.1.-** a) Un isótopo del azufre tiene de número atómico 16 y de número másico 33, ¿cuántos protones, neutrones y electrones tiene cuando está en su estado neutro?
- b) ¿Cuáles pueden ser los números atómico y másico de un isótopo del azufre distinto del anterior?
- c) ¿Cuántos protones y electrones tiene el ion S^{2-} ?

El modelo atómico de Rutherford explicaba satisfactoriamente las experiencias de dispersión de partículas α , así como, los fenómenos explicados con el de Thomson. Esto y su parecido al modelo planetario hizo que fuera bien recibido por la comunidad científica. No obstante, pronto sería criticado al no poder explicar otros fenómenos como los espectros atómicos. Además, según la teoría electromagnética, el electrón girando alrededor del núcleo debía emitir energía y el átomo sería inestable. Debido a todo esto aparecería el siguiente modelo atómico debido a Niels Bohr.

2

ANTECEDENTES AL MODELO DE BOHR

2.1 Espectroscopía

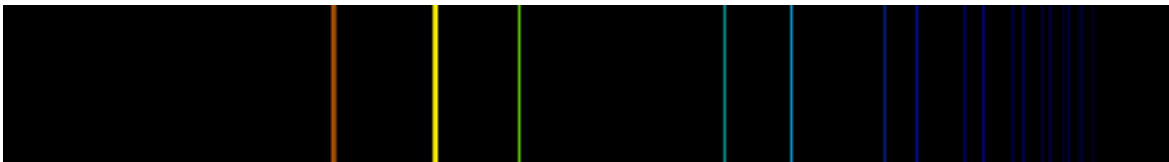
A mediados del siglo XIX, los químicos alemanes Kirchoff y Bunsen desarrollaron técnicas de análisis que dieron lugar al nacimiento de la espectroscopía. Esta consistía en vaporizar sustancias mediante una llama a alta temperatura, por lo que éstas emitían luces de distintos colores. Estas luces eran pasadas por un prisma, lo que permitía su descomposición formando lo que llamamos un espectro.

La luz dispersada puede apreciarse visualmente o mediante una fotografía en la que se obtienen una serie de líneas (cada una de las luces dispersadas) que constituyen el **espectro de emisión**. El hecho más sobresaliente consiste en que cada elemento produce un espectro característico y siempre el mismo, lo que permite reconocerlo.

El gráfico siguiente se corresponde con el **espectro de emisión del sodio**.



Dispersión de la luz mediante un prisma.



El espectro de absorción del mismo elemento se obtiene cuando iluminamos el elemento en cuestión con luz blanca y analizamos la luz que deja pasar. Se observa una serie de rayas negras, que corresponden exactamente a las longitudes de onda en las que antes se habían observado las líneas de emisión. Así el **espectro de absorción del sodio** sería semejante al gráfico siguiente:



2.2 Naturaleza de la luz

La naturaleza de la luz ha sido un tema de espinosas discusiones entre los científicos. Newton (1642-1727) consideraba que la luz tenía una **naturaleza corpuscular**, formada por pequeñísimos corpúsculos emitidos por los cuerpos luminosos; mientras que Huygens (1629-1695), propuso una naturaleza ondulatoria considerando la luz como una onda longitudinal similar a la del sonido. Durante el siglo XVIII fue aceptada de forma predominante la teoría de Newton, pero poco se avanzó en el campo de la Óptica.

Debido a esto, a lo largo del siglo XIX, el físico francés Fresnel desarrolló el modelo ondulatorio con la ayuda de Thomas Young, físico inglés, y otros, y pudieron demostrar que la luz tenía propiedades ondulatorias, por lo que la teoría de la luz como onda, desde mediados del siglo, fue aceptada totalmente.

Definición de onda

Si tiramos una piedra a un estanque donde está flotando un objeto, observamos la superficie del agua subiendo y bajando, cómo esta perturbación se va propagando de forma periódica, es decir, a intervalos regulares. El objeto, sin embargo, no se desplaza.

Podemos definir una onda como:

Todo movimiento ondulatorio consiste en la propagación por el espacio de la energía y de la cantidad de movimiento de las perturbaciones producidas en un punto sin que haya transporte neto de materia.

En todos los casos, la perturbación se produce en un punto, que se llama **foco** de la misma, y esa perturbación se propaga por el espacio.

Una primera clasificación de los movimientos ondulatorios puede hacerse atendiendo al tipo de medio en el que pueden propagarse:

* **Ondas electromagnéticas:** se transmiten en ciertos materiales y también en el vacío (por ejemplo, la luz que se propaga en el aire, agua, vidrio, etc., pero también lo hace en el vacío, como ocurre con la luz de las estrellas).

* **Ondas mecánicas:** sólo se transmiten en los medios materiales. Los terremotos y los sonidos son ejemplos de fenómenos ondulatorios mecánicos.

Nos referiremos a este último tipo de ondas para definir las magnitudes que las caracterizan. Si hacemos oscilar el extremo de una cuerda, se propagará a lo largo de la misma una perturbación de forma que al cabo de un cierto tiempo oscila toda la cuerda. Para describir este tipo de movimiento utilizaremos las siguientes magnitudes:

Elongación (y) distancia de cualquier punto de la cuerda respecto a su posición de equilibrio.

Amplitud (A) es la máxima distancia de cualquier punto de la cuerda respecto a su posición de equilibrio.

Periodo (T) de la onda es el tiempo que tarda el foco en realizar una oscilación completa. También podemos decir que es el tiempo que tarda un punto cualquiera de la cuerda en realizar una oscilación completa.

Frecuencia (f) es el número de oscilaciones realizadas por el foco en cada unidad de tiempo. También podemos decir que es el número de oscilaciones que realiza cada punto de la cuerda en cada unidad de tiempo.

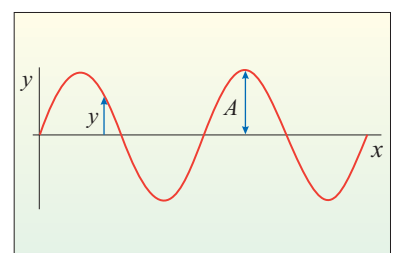
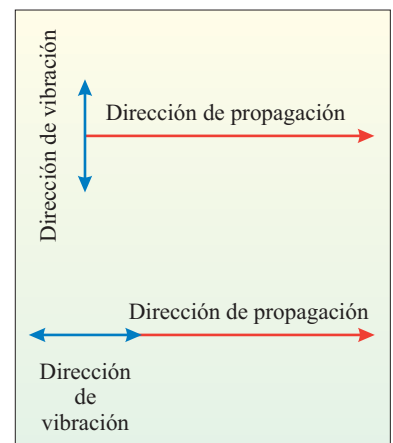
La unidad de frecuencia en el SI es el hertz*, cuyo símbolo es Hz. Un hertz representa la frecuencia en la que el cuerpo cumple una vibración completa en cada segundo.

Ondas transversales y ondas longitudinales

De acuerdo con la relación entre la dirección de la perturbación producida y la de propagación de la onda llamamos:

* **Onda transversal:** aquella en la que la dirección de propagación es perpendicular a la dirección de la vibración. Una onda en una cuerda o una onda electromagnética son ejemplos de ondas transversales.

* **Onda longitudinal:** aquella en la que la dirección de propagación tiene la misma dirección que la de la vibración producida. Ejemplos pueden ser el sonido o un muelle que se comprime longitudinalmente.



De acuerdo con sus definiciones la frecuencia equivale a la inversa del periodo.

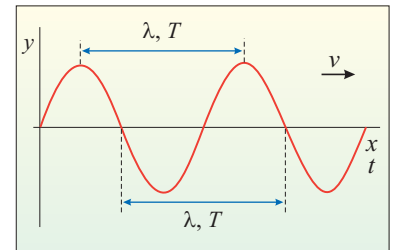
$$f = \frac{1}{T}$$

Longitud de onda (λ) es la distancia que existe entre dos puntos sucesivos de la cuerda que se están moviendo de la misma manera (misma elongación, velocidad, sentido, etc.). La longitud de onda es también la distancia recorrida por la onda mientras que el foco realiza una oscilación completa, es decir, en un periodo.

Velocidad (v) con la que se propaga la perturbación a lo largo de la cuerda. Se refiere a la distancia recorrida por la perturbación en cada unidad de tiempo. Si el medio es homogéneo, la velocidad de propagación de la onda es constante.

Podemos calcular la velocidad en un medio homogéneo utilizando las magnitudes anteriores. Puesto que en el tiempo de un periodo la distancia recorrida por la perturbación es una longitud de onda, la velocidad de propagación es:

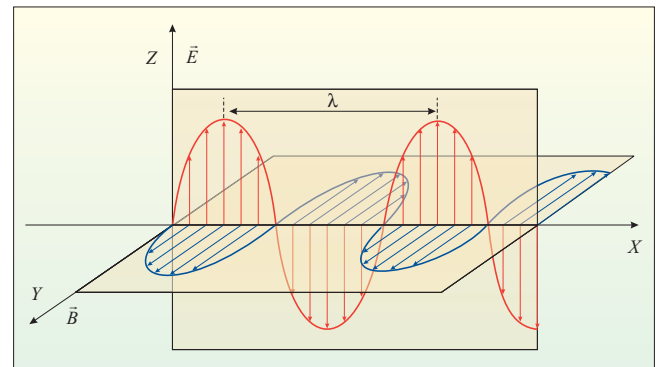
$$v = \frac{\lambda}{T} = \lambda f$$



Las ondas electromagnéticas

El físico escocés J.C. Maxwell (1831-1879) en 1873 propuso la **teoría electromagnética** clásica, en la que define las relaciones fundamentales entre las perturbaciones eléctricas y magnéticas. De las ecuaciones de Maxwell se desprende que una carga eléctrica que se mueva con aceleración producirá un campo eléctrico y otro magnético variables. La propagación en el espacio de estos dos campos, eléctrico y magnético, íntimamente relacionados entre sí y que pueden transportar energía desde un punto a otro sin transmisión de materia es, el origen de las ondas electromagnéticas.

Pocos años después, Heinrich Hertz (1857-1894) fue capaz de producir y detectar las ondas electromagnéticas de Maxwell.

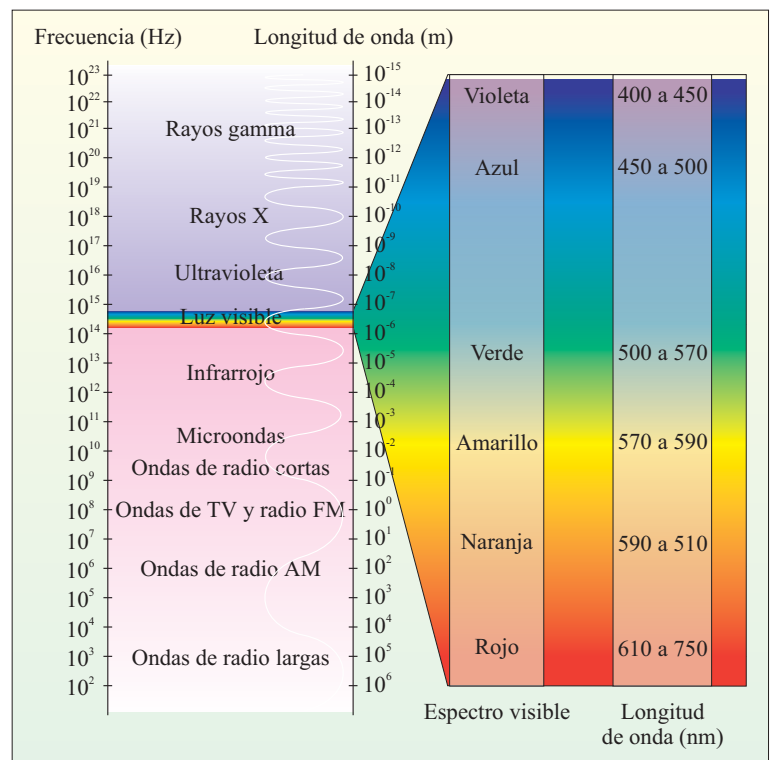


Una de las características de las ondas electromagnéticas es su velocidad: todas tienen la misma. Esa velocidad es aproximadamente de 300 000 km/s en el vacío y se representa por c , pero puede cambiar de un medio a otro. En cualquier otro medio, la velocidad de propagación es menor que en el vacío. En el aire toma un valor parecido.

Cuando se pudo medir la velocidad de la luz y se vio que coincidía con los valores anteriores, se llegó a la conclusión de que la luz debía ser una onda electromagnética.

El espectro electromagnético

Las ondas electromagnéticas (OEM) se presentan en una amplia diversidad de formas que se diferencian en la frecuencia y por consiguiente en la longitud de onda. El conjunto de frecuencias o de longitudes de onda de la radiación electromagnética se denomina espectro electromagnético, ocupando la luz visible una pequeña zona de dicho espectro.



2.3 Orígenes de la teoría cuántica

A fines del siglo XIX, la mayoría de los físicos pensaba que una vez establecida la teoría electromagnética, ésta permitiría describir satisfactoriamente la luz y las interacciones de ésta con la materia. Sin embargo, había fenómenos a los que la teoría electromagnética no daba una explicación razonable, como **la radiación del cuerpo negro o el efecto fotoeléctrico**. La teoría electromagnética no podía explicar las características de la radiación emitida por un cuerpo cuando se aumenta su temperatura, y tampoco podía explicar las características de los electrones emitidos por un metal cuando sobre el metal inciden luces de diferentes longitudes de onda y de diferentes intensidades. A continuación estudiaremos estos fenómenos y las consecuencias sobre las teorías relacionadas con la naturaleza de la luz y, en general, sobre la concepción de la naturaleza de la materia y radiación.

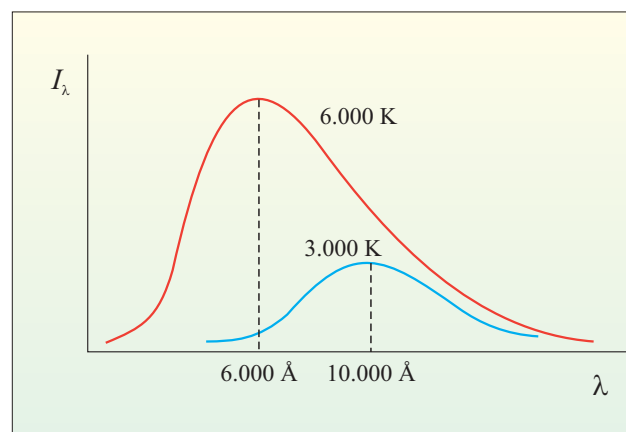
La radiación del cuerpo negro

De forma experimental sabemos que los cuerpos emiten más energía por radiación cuanto mayor es la temperatura a la que se encuentran: una estufa eléctrica no es más que un trozo de metal a una temperatura elevada. Además, la energía radiada depende también de la naturaleza de la superficie emisora: una superficie clara y brillante emite menos energía que una superficie oscura y mate. El poder absorbente de una superficie, que se define como la fracción de energía incidente que es absorbida, es proporcional al poder emisor, es decir aquellas superficies que son buenas emisoras de radiación son también buenas receptoras.

La importancia del color de la superficie es algo que todos tenemos en cuenta cuando utilizamos ropas oscuras en invierno, que captan bien la energía que nos llega, y ropas claras en verano, que absorben una fracción pequeña de la energía radiante que recibimos.

Por **cuerpo negro** se entiende aquel cuerpo ideal que tiene el máximo poder emisor y el máximo poder absorbente. La radiación emitida por un cuerpo negro (en general por cualquier cuerpo), está formada por radiaciones de diferentes longitudes de onda. Si se analiza la energía emitida por un cuerpo negro a diferentes temperaturas se obtienen gráficas como la de la figura. En ordenadas se representa la energía emitida cada segundo por cada metro cuadrado de cuerpo negro (I_λ), que corresponde a la longitud de onda representada en la abscisa, llamaremos a esa magnitud intensidad espectral.

De las gráficas experimentales se puede deducir que la intensidad espectral es mayor cuando aumenta la temperatura a la que está emitiendo el cuerpo negro y que presenta un máximo a cada temperatura. La longitud de onda a la que corresponde la máxima intensidad espectral es menor cuanto mayor es la temperatura a la que está emitiendo el cuerpo negro.



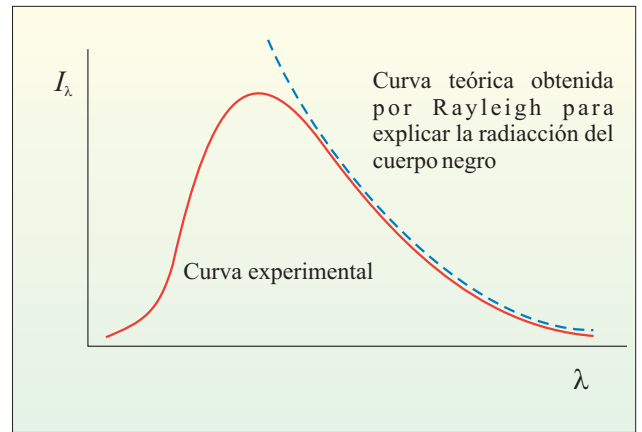
Gráfica de la radiación emitida por un cuerpo negro a dos temperaturas diferentes.

La catástrofe ultravioleta

Aplicando la teoría de la radiación electromagnética de Maxwell no fue posible obtener una ecuación que representase adecuadamente las curvas de la radiación del cuerpo negro, obtenidas de forma experimental.

Rayleigh obtuvo una expresión matemática que era válida para la zona de la curva que se corresponde con las longitudes de onda más largas, pero que para las longitudes de onda pequeñas, la que corresponde a la zona de las radiaciones ultravioletas, no se ajustaba para nada con la curva experimental.

En su época, este problema teórico llegó a preocupar bastante a la comunidad científica internacional, de tal forma que un eminente científico llegó a llamarlo «la catástrofe ultravioleta», y de alguna forma suponía un pequeño fracaso de la teoría electromagnética clásica de Maxwell, aunque en los últimos años del s. XIX lo que se pensaba era que los que habían intentado resolver el problema aún no «habían tenido éxito» en su trabajo.



Hipótesis de Planck

Estudiando el mismo problema, Max Planck obtuvo, en 1900, una ecuación que sí representaba adecuadamente los datos obtenidos de forma experimental. En ella aparece una constante h que no existía en la teoría electromagnética clásica. Para llegar a esa ecuación Planck tuvo que introducir la siguiente hipótesis que no tenía justificación a partir de la teoría electromagnética clásica:

El contenido energético de una carga que vibra con frecuencia f , sólo puede ser múltiplo de la magnitud hf .

h es la constante de Planck cuyo valor es $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

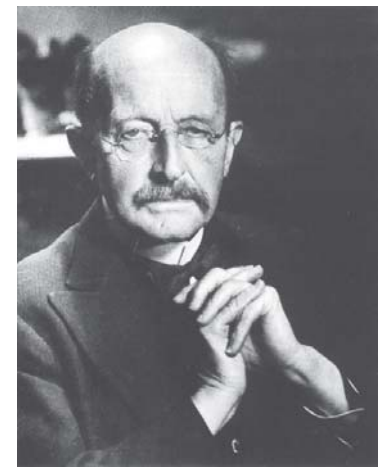
Como la energía emitida en la radiación electromagnética corresponde a las vibraciones de las cargas en los átomos, debemos pensar que la energía de la radiación electromagnética también será múltiplo de la magnitud hf . Decimos que la energía emitida por radiación está «cuantizada». Al valor mínimo posible de energía emitida, hf , se le llama **cuanto de energía***. Cualquier energía emitida será múltiplo entero, n , de esa cantidad:

$$E = n hf$$

La hipótesis de Planck suponía una ruptura con el electromagnetismo clásico al suponer que la energía de una partícula cargada con un movimiento acelerado no podía tomar cualquier valor sino que sólo podía ser múltiplo de unos determinados valores. En la teoría electromagnética clásica, la energía de una partícula cargada podía tomar cualquier valor dentro de un intervalo continuo de valores.

Debemos señalar que la hipótesis de Planck tuvo al principio un carácter matemático, sin un significado físico muy preciso. Solamente después de que Einstein lo aplicara para la explicación del efecto fotoeléctrico y que Bohr lo tuviera en cuenta cuando hablaba de la cuantización de las órbitas electrónicas en su modelo atómico, fue cuando se le concedió una importancia como teoría física. De hecho, a Max Planck no se le concedió el premio Nobel hasta el año 1918, cuando se comprobó la importancia de su hipótesis de los cuantos en la explicación de diversos fenómenos.

Dado el valor tan pequeño que tienen los distintos cuantos de energía o fotones, conviene utilizar una unidad de acuerdo con dicho valor. Esa unidad es el electronvoltio (eV), que es la energía que tiene una carga igual a la del electrón cuando pasa de un punto a otro entre los que la ddp es de 1 voltio, $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.



Max Planck

* Los cuantos de energía también reciben el nombre de **fotones**, aunque ese nombre no fue propuesto hasta el año 1926 por G.N. Lewis

Ecuación de Planck

$$E(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda kT} - 1)}$$

EJEMPLO 1

Calcula el cuanto de energía de cada uno de los siguientes tipos de radiación:

- Una onda de radio cuya longitud de onda es de 100 m.
- Una radiación infrarroja cuya longitud de onda es de 0,01 mm.
- Luz visible de color naranja cuya longitud de onda es 6000 Å.
- Rayos X cuya longitud de onda es 1 Å.

El cuanto de energía depende de su frecuencia: $E = hf$. La frecuencia está relacionada con la velocidad y con la longitud de onda. Como todas las radiaciones tienen la misma velocidad, que en el vacío es 300000 km/s, la frecuencia es inversamente proporcional a la longitud de onda.

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad f = \frac{c}{\lambda}$$

Para calcular el cuanto de energía:

$$E = h \frac{c}{\lambda} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{\lambda} = \frac{19,89 \cdot 10^{-26}}{\lambda} \text{ J}$$

Para expresar la energía en electronvoltios se debe tener en cuenta que $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, lo que lleva a:

$$E = \frac{19,89 \cdot 10^{-26}}{\lambda} \text{ J} \frac{1 \text{ eV}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = \frac{12,4 \cdot 10^{-7}}{\lambda} \text{ eV}$$

a) Onda radio	$\lambda = 100 \text{ m}$	$E = 1,99 \cdot 10^{-27} \text{ J}$	$E = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ eV}$
b) Infrarrojo	$\lambda = 10^{-5} \text{ m}$	$E = 1,99 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	$E = 0,12 \text{ eV}$
c) Luz naranja	$\lambda = 6 \cdot 10^{-7} \text{ m}$	$E = 3,32 \cdot 10^{-19} \text{ J}$	$E = 2,1 \text{ eV}$
d) Rayos X	$\lambda = 10^{-10} \text{ m}$	$E = 1,99 \cdot 10^{-15} \text{ J}$	$E = 12431 \text{ eV}$

A.2.- Un oscilador emite una radiación, en el visible, de 6000 Å. Otro emite en el ultravioleta con una longitud de onda de 3000 Å. Calcula el cuanto de energía para ambas radiaciones.

$$E_1 = 3,32 \cdot 10^{-19} \text{ J}; E_2 = 6,63 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

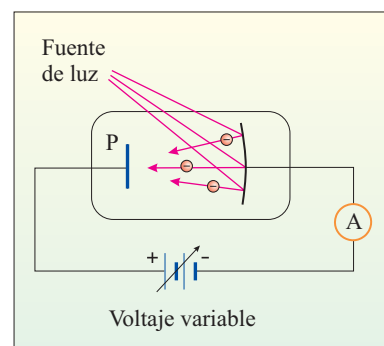
El efecto fotoeléctrico

El efecto fotoeléctrico consiste en la emisión de electrones por una lámina metálica, cuando sobre ésta incide la luz. Fue descubierto por Hertz en el año 1887 cuando estaba estudiando la producción y propagación de ondas electromagnéticas.

Este fenómeno parece lógico, ya que, al fin y al cabo, la luz transporta energía. La física clásica explicaba este fenómeno suponiendo que si el sólido metálico era irradiado suficiente tiempo, aunque fuese con luz «poco energética», los electrones irían acumulando energía hasta que tuviesen la suficiente como para abandonar los átomos del metal.

Pero esta explicación no justificaba el siguiente hecho experimental: cada metal tiene una frecuencia mínima, denominada frecuencia umbral, f_0 , por debajo de la cual no se emiten electrones por muy intensa que sea la radiación empleada o mayor sea el tiempo de exposición.

Es decir, no importa cuánta luz incida en la superficie metálica; si no tiene una frecuencia mínima, no podrá arrancarse ningún electrón del metal.



Los electrones emitidos, llamados a veces fotoelectrones, son recogidos en un ánodo, P, (electrodo positivo), y pueden emplearse para mantener una pequeña corriente eléctrica; de ahí alguna de sus aplicaciones actuales, como, por ejemplo, las células fotoeléctricas.

Los resultados experimentales no podían ser explicados con la teoría electromagnética. La solución al problema la proporcionó Einstein en 1905, utilizando la hipótesis cuántica. Einstein no consideró como un artificio matemático la hipótesis de Planck sino que supuso que la energía está realmente cuantizada, que la luz se emite en pequeños paquetes o corpúsculos, llamados **cuantos**, cuyo valor depende de la frecuencia de vibración, que se transmite formando esos pequeños cuantos y que, cuando interacciona de nuevo con la materia, se comporta como si fueran pequeños paquetes de energía siendo absorbidos uno a uno.

De esta manera resurge la controversia de la naturaleza de la luz: aunque las experiencias demuestran que posee propiedades ondulatorias, la explicación de otros fenómenos como el fotoeléctrico se hace suponiendo la luz como formada por fotones, partículas cuya energía es hf . Si su energía es suficiente (y por tanto, su frecuencia supera la umbral) podrá chocar con un electrón y como consecuencia del choque, éste saldrá del metal iluminado. Será la teoría cuántica la que dará respuestas a este problema.



Albert Einstein

2.4 Espectro de emisión del hidrógeno

Para poder distinguir las diferentes radiaciones que constituyen el espectro de una sustancia gaseosa se utiliza un espectroscopio. Al pasar la luz emitida por los átomos a través de un prisma de cuarzo, o de una red de difracción, se produce la separación de la radiación en función de su longitud de onda. Parte del espectro del hidrógeno se representa en la siguiente figura:



A mediados del siglo XIX ya se habían medido con bastante precisión las longitudes de onda que correspondían a cada línea. En 1885, J.J. Balmer encontró una relación entre las longitudes de onda de las cuatro rayas que tenía el espectro del hidrógeno en la región visible del espectro. La relación era:

$$\lambda = 3,65 \cdot 10^{-7} \frac{n^2}{n^2 - 4} \text{ metros } (n = 3, 4, 5, 6)$$

Balmer predijo nuevas series que relacionarían las longitudes de onda de las líneas del espectro de hidrógeno correspondientes a otras zonas del espectro, desde el infrarrojo al ultravioleta. En los años siguientes, otros científicos, como Lyman, Paschen, Brackett o Pfund encontraron estas series espectrales.*

Las observaciones de los espectros se hicieron en la segunda mitad del siglo XIX, cuando todavía no se tenía ninguna idea de la estructura interna de los átomos. En esa época, no se podía dar ninguna explicación a la estructura discontinua de los espectros atómicos de las sustancias en estado gaseoso. Es más, con la teoría electromagnética de Maxwell no se podía dar explicación a esos espectros.

* Una expresión más general que incluye todas las líneas espectrales del hidrógeno, obtenidas por los diferentes científicos es:

$$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \cdot 10^7 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ m}^{-1}$$

donde m y n son números enteros: m puede valer 1, 2, 3, 4 o 5 mientras que $n > m$. El número que aparece en la expresión anterior se conoce como constante de Rydberg.

3

MODELO ATÓMICO DE BOHR

En la primera década del siglo XX, el equipo de Rutherford había llevado a cabo las experiencias que permitieron establecer un modelo de átomo, formado por un núcleo positivo a cuyo alrededor giraban los electrones, de forma similar a como lo hacen los planetas alrededor del Sol.

Sin embargo, ese modelo tenía un problema fundamental de acuerdo con la teoría electromagnética clásica. Un electrón girando debe emitir energía, ya que se trata de una carga eléctrica acelerada. Al perder energía, el electrón se iría acercando al núcleo, terminando por caer en él. Así, los átomos no serían estables, al contrario de lo que se observa. Tampoco la teoría electromagnética clásica había podido explicar la discontinuidad de los espectros de emisión de sustancias gaseosas.

Bohr, conocedor de las propuestas de Planck y Einstein para explicar la radiación del cuerpo negro y el efecto fotoeléctrico, aplicó esas ideas para intentar explicar el átomo de hidrógeno. En 1913 propuso su modelo atómico, que se basaba en los siguientes postulados:

1. El electrón gira alrededor del núcleo, describiendo una órbita circular perfectamente definida. Cuando el electrón está en una de esas órbitas, a las que llamó estacionarias, no emite energía radiante.

2. Las únicas órbitas permitidas en las que el electrón no emite energía son las que cumplen que el valor del momento angular del electrón, $L = mvr$, es un múltiplo entero de la constante $h/2\pi$. Es decir, el momento angular del electrón está cuantizado.

$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi}; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Al número n se le llama **número cuántico principal**, y sólo puede tomar valores $n = 1, 2, 3, \dots$, que se corresponden con cada una de las órbitas permitidas para el giro del electrón alrededor del núcleo. Este postulado permitir calcular el radio de estas órbitas. Para $n=1$, tendríamos la órbita más cercana al núcleo, que sería la más estable, y el valor calculado es $0,53 \cdot 10^{-10}$ m. Este valor es del orden del que se había supuesto para el radio del átomo de hidrógeno, lo que supuso un primer éxito del modelo.

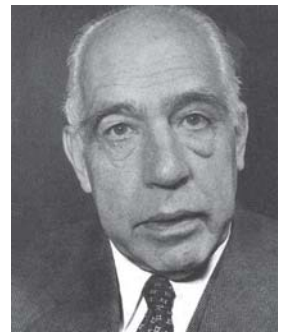
3. El electrón sólo emite energía cuando pasa de una órbita de mayor energía a otra en la que tiene menor energía. Sólo absorbe energía cuando pasa de una órbita de menor energía a otra en la que tiene mayor energía. La diferencia de energía será igual a la energía del fotón emitido o absorbido.

$$\Delta E = E_f - E_i = h f$$

Si calculamos la energía que debe tener el electrón en una órbita como la suma de su energía cinética más su energía potencial electrostática, encontraremos que la energía que tiene el electrón en cada órbita se puede calcular por una expresión del tipo*:

$$E = -k \frac{1}{n^2} \quad (1)$$

La energía del electrón está cuantizada. Los valores de energía dependen del número cuántico principal y sólo son posibles los que da la anterior ecuación. Cada uno de estos valores serán los que corresponden al electrón en las distintas órbitas permitidas. El valor de la constante k es $2,18 \cdot 10^{-18}$ J.



Niels Bohr

* La energía del electrón es negativa ya que se ha supuesto que la energía potencial electrostática del electrón libre, desligado del núcleo es 0. Puesto que la fuerza electrón-núcleo es de atracción, la energía potencial electrostática de un electrón ligado a un núcleo es negativa.

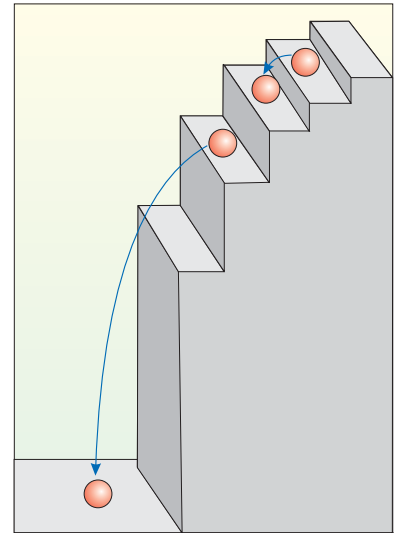
Una aportación fundamental de Bohr es la introducción de los **niveles de energía**. el electrón puede adoptar en el átomo uno cualquiera de los niveles de energía permitidos que corresponden a las órbitas o estados estacionarios, pero no valores intermedios.

La situación es análoga a la que podríamos observar para una bola que cae por una escalera (idonde los peldaños no están igualmente separados!); la bola sólo puede mantenerse estacionaria en determinadas alturas, justo las que corresponden a la que tienen los peldaños.

Por otro lado, al ir dándole valores al número cuántico n en la expresión (1), se obtienen los distintos niveles de energía del átomo de hidrógeno. Se puede observar cómo, a medida que las órbitas están más alejadas del núcleo, la **separación energética** entre ellas es **cada vez menor**.

Para el valor $n = 1$, se obtiene el valor más negativo de E_n que corresponde a la **mínima energía** del electrón. De esta forma, el átomo alcanza su estado de **máxima estabilidad**, que se denomina **estado fundamental** o **nivel fundamental**. El resto de los estados energéticos posibles del átomo, que corresponden a los distintos valores que puede tomar el número cuántico principal, $n = 2, 3, \dots$, se denominan **estados** o **niveles excitados**. Cuando el valor de $n \rightarrow \infty$, $E \rightarrow 0$ como corresponde al convenio elegido.

Si a un electrón se le comunica energía de forma que $E > 0$, abandona el átomo venciendo la atracción del núcleo y queda libre. El hidrógeno queda **ionizado**, por lo que la diferencia de energía desde el estado fundamental la llamamos **energía de ionización**, energía que necesita un electrón para salir del átomo, propiedad muy importante que se estudiará más adelante.



- A.3.-** a) Si aumenta el valor de n , ¿aumenta o disminuye la energía del electrón? Explica la respuesta.
 b) Calcula una expresión que permita calcular la diferencia de energía del electrón correspondiente a dos niveles diferentes de energía en función de la longitud de onda del fotón emitido o absorbido.

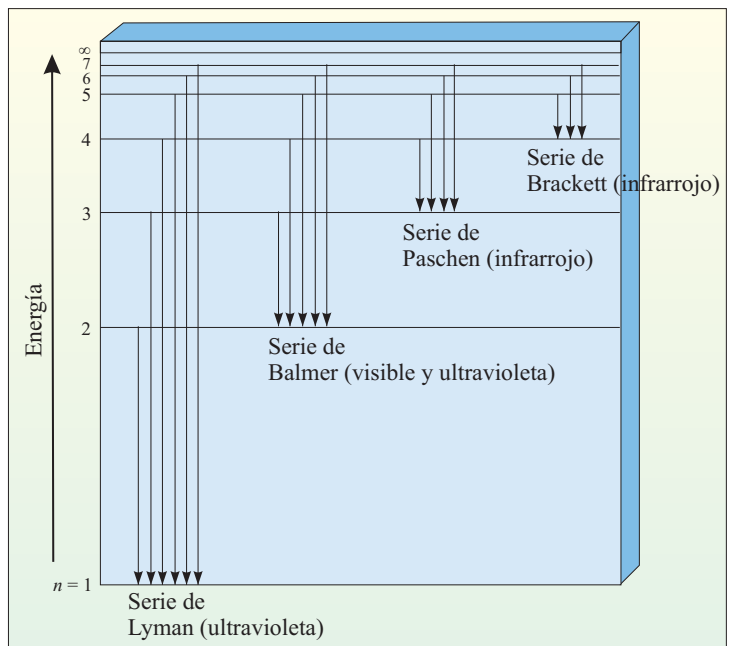
A partir de la expresión anterior podemos escribir:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{k}{hc} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

El valor de la constante k/hc coincide con el valor de la constante de Rydberg de la fórmula de Balmer para el espectro del hidrógeno.

A partir de los **niveles de energía**, Bohr pudo calcular, teóricamente el espectro del átomo de hidrógeno y justificar por qué era discontinuo, ya que cada línea que aparece en el espectro corresponde, a un **tránsito electrónico** y éstos están limitados a los valores que puede tomar el número cuántico n . Cada vez que un electrón excitado «cae» desde una órbita más alejada del núcleo, n_2 , a otra más cercana, n_1 , emite un fotón de una energía determinada. El conjunto de fotones de la misma energía (que corresponden al mismo salto entre dos órbitas) constituye una luz que producirá una línea espectral.

En la figura puedes observar los tránsitos electrónicos hasta las órbitas 1, 2, 3 y 4, que dan lugar a los correspondientes espectros de emisión del hidrógeno.



EJEMPLO 2

El electrón del átomo de hidrógeno, que se encontraba en su nivel fundamental, absorbe un fotón de energía.

a) ¿En qué invierte dicha energía?

b) Supón que el electrón se encuentra ahora en el tercer nivel de energía. ¿Cuál es la longitud de onda de la radiación emitida cuando vuelva a su nivel fundamental?

c) ¿Por qué decimos que es radiación emitida?

d) ¿En qué zona del espectro aparecería esta radiación?

a) La energía absorbida por el electrón la invierte en promocionarse a un nivel de energía superior (órbita con mayor valor de n).

b) y c) Vamos a resolver los dos apartados simultáneamente. A partir de la fórmula que nos da el contenido energético de los distintos niveles en los que puede moverse el electrón, $E = -k/n^2$, obtenemos:

$$E_3 = - \frac{2,18 \cdot 10^{-18}}{3^2} = - 2,42 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_1 = - \frac{2,18 \cdot 10^{-18}}{1^2} = - 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

La diferencia de energía será: $\Delta E = E_1 - E_3 = - 2,18 \cdot 10^{-18} - (-2,42 \cdot 10^{-19}) = - 1,94 \cdot 10^{-18} \text{ J}$

Debe observarse que el resultado del primer miembro de la ecuación tiene signo negativo, ya que se produce un tránsito electrónico a un nivel de **menor** energía. Por esto decimos que se **emite radiación**. Esta pérdida de energía se corresponde con la energía del fotón emitido, y como: $\Delta E = h \cdot f = h \cdot c/\lambda$, al sustituir datos será:

$$1,94 \cdot 10^{-18} = (6,63 \cdot 10^{-34}) 3 \cdot 10^8/\lambda$$

de donde: $\lambda = 10^{-7} \text{ m}$ (100 nm).

d) A la vista del rango de longitudes de onda del espectro electromagnético, la radiación estaría en la zona del ultravioleta (UV).

Aciertos e insuficiencias del modelo

El modelo de Bohr permitía justificar numerosos hechos, que podemos incluir entre sus **aciertos**. Por ejemplo:

* Justifica la estabilidad del átomo mediante la existencia de órbitas estacionarias (1^{er} postulado).

* Introduce el concepto de niveles de energía, lo que permite explicar el espectro atómico del hidrógeno y los hidrogenoides* mediante la hipótesis de los saltos electrónicos (3^{er} postulado). También explica la constante de Rydberg en función de magnitudes físicas.

* Predice el tamaño del átomo en su estado fundamental.

* Relaciona las propiedades químicas de los elementos con su estructura electrónica, dando una primera justificación al Sistema Periódico.

Sin embargo, presentaba, entre otros, dos graves **inconvenientes**:

* Los resultados numéricos obtenidos para los átomos polielectrónicos eran defectuosos.

* Carecía de coherencia en su desarrollo. Es decir, mezclaba ideas clásicas para determinar las ecuaciones del movimiento del electrón en las distintas órbitas, con ideas cuánticas, algo que no era posible aceptar, como el propio Bohr asumía.

A pesar de ello, es positivo que introdujera la teoría cuántica ofreciendo una base física a las ideas de Planck de que la energía está cuantizada.

* El modelo atómico de Bohr sólo es aplicable a los átomos con un solo electrón. Este grupo incluye a especies tipo He⁺, Li²⁺, Be³⁺, etc., que se denominan átomos **hidrogenoides**. La diferencia fundamental entre todos ellos está en la carga nuclear.

A.4*.- Según Bohr, la energía de los diferentes niveles del átomo de hidrógeno viene dada por $E = -13,6/n^2$ (eV). Calcula la longitud de onda de la primera línea (mayor λ) de la serie de Balmer (está dentro del visible y se produce al caer el electrón desde el tercer al segundo nivel).

Datos: $1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ J; $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J·s; $c = 3 \cdot 10^8$ m/s

$$\lambda = 6,58 \cdot 10^{-7} \text{ m.}$$

A.5.- a) ¿Cuál de los átomos estudiados es el verdadero?

b) ¿Crees que existen los átomos?

3.1 El modelo de Bohr-Sommerfeld

El modelo atómico de Bohr utilizó, de forma arbitraria, en sus cálculos iniciales, órbitas circulares. Posteriormente, **Sommerfeld** extendió el modelo aceptando la posibilidad de **órbitas elípticas**, obteniéndose el modelo denominado de **Bohr-Sommerfeld**, que requiere el uso de **tres números cuánticos**, ya que ahora hay que tener en cuenta la forma y la orientación de las órbitas.

El problema surgió cuando mejoró la resolución óptica de los espectrómetros. Así, pudo observarse que algunas de las líneas espectrales estaban formadas en realidad, por varias líneas finas muy juntas. A estas líneas se las denominó **multipletes** (dipletes, tripletes, etc.). Según el modelo de Bohr, cada línea representa un salto electrónico entre dos órbitas permitidas. Por tanto, si donde se creía una, realmente eran tres, por ejemplo, se necesitaban tres órbitas con una energía muy parecida. Sommerfeld pensó que además de órbitas circulares habría también, órbitas elípticas, todas ellas muy cercanas. Esto obligó a crear un segundo número cuántico: el **número cuántico secundario l** que toma valores desde 0 hasta $n-1$. Por ejemplo, para $n = 2$, l tendría dos valores posibles: 0 y 1. Esto definiría dos órbitas, una circular y otra elíptica con energía parecida. Ahora el electrón podría pasar desde dos órbitas al estado fundamental, obteniéndose un doblete en el espectro.

Efecto Zeeman

Para complicar las cosas algo más, se pudo observar que cuando el espectro se producía en presencia de imanes, algunas líneas se desdoblaron formando tres o más líneas (efecto Zeeman). De nuevo hubo que inventar nuevas órbitas permitidas. En este caso, serían órbitas con la misma energía (se llaman estados degenerados) pero con distinta orientación espacial, que tomarían distintos valores de energía en presencia de un campo magnético, ya que el electrón girando alrededor del núcleo se comporta como un pequeño imán que interacciona con el campo magnético exterior. Hubo que crear el tercer número cuántico que diera cuenta de este fenómeno: el **número cuántico magnético m** que toma valores desde $-l$ hasta $+l$.

Posteriores mejoras de resolución óptica permitieron observar que cada línea espectral observada era en realidad un doblete. Este hecho se atribuyó a un giro del electrón sobre sí mismo (como el movimiento de rotación de la Tierra alrededor de su eje). Como el giro puede ser a favor o en contra de las agujas del reloj, se obtenían dos interacciones diferentes con el campo magnético exterior, que darían lugar a dos valores distintos de energía. Un cuarto número cuántico se creó al efecto: el **número cuántico de spin s** con dos valores posibles $+1/2$ y $-1/2$.

Con los cuatro números cuánticos n , l , m y s se pudieron justificar todas las líneas del espectro de emisión del hidrógeno y los hidrogenoides, pero no se pudo evitar una cierta sensación de «insuficiencia teórica» en el origen de estos números, cuestión que sería resuelta con el modelo mecano-cuántico que sustituyó al de Bohr-Sommerfeld.

Valores de los números cuánticos

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0 \text{ a } n-1$$

$$m = -l \text{ a } +l$$

$$s = +1/2, -1/2$$

4

LA MECÁNICA CUÁNTICA

La mecánica cuántica moderna también llamada mecánica ondulatoria surge hacia 1925 como resultado del conjunto de trabajos realizados por **Werner Heisenberg** (1901-1976), **Erwin Schrödinger** (1887-1961), **Max Born** (1882-1970), **Paul Dirac** (1902-1984) y otros. Es capaz de explicar de forma satisfactoria la constitución atómica y la formación de los enlaces químicos, además de predecir una serie de fenómenos fisico-químicos que unos años después se comprobarán experimentalmente.

La mecánica cuántica se basa en la teoría de Planck, vista anteriormente, y toma como punto de partida la hipótesis de la dualidad onda-corpúsculo de **Louis De Broglie** (1892-1987) y el principio de incertidumbre de Heisenberg.

4.1 Dualidad onda-corpúsculo

El efecto fotoeléctrico o la radiación del cuerpo negro han dado una base firme a la teoría corpuscular de la luz. Pero, ¿qué pasa con la teoría electromagnética de la luz? No podemos olvidar que la teoría de Maxwell explicaba bien los fenómenos de interferencia, la difracción, etc., fenómenos que claramente nos sugieren que la luz tiene un carácter ondulatorio ya que esos procesos no se pueden explicar suponiendo un carácter corpuscular.

Parece que nos encontramos ante un dilema. Unos experimentos indican que la luz se comporta como una onda; otros experimentos indican que se comporta como un chorro de corpúsculos. Estas dos teorías parecen ser incompatibles pero ambas han demostrado tener validez. Los físicos han llegado a la conclusión de que esta dualidad de la luz debe aceptarse como un hecho real. A esto se le da el nombre de **dualidad onda-corpúsculo**.

Para aclarar la situación, el gran físico danés Niels Bohr propuso su famoso **principio de complementariedad**. Dice que para comprender un experimento cualquiera debemos utilizar o la teoría ondulatoria o la teoría del fotón, pero no ambas. Con todo, debemos conocer tanto el aspecto ondulatorio como el corpuscular de la luz si queremos comprenderla del todo. Por tanto, estos dos aspectos de la luz son complementarios.

No es posible visualizar esta dualidad. No podemos imaginar una combinación de onda y corpúsculo. En realidad, debemos darnos cuenta de que se trata de dos aspectos diferentes que presenta la luz a los experimentadores.

Parte de la dificultad estriba en la forma de pensar que tenemos. Las imágenes visuales (o modelos) en nuestra mente se basan en lo que vemos en nuestro mundo cotidiano. Utilizamos los conceptos de ondas y corpúsculos porque en el mundo macroscópico vemos que la energía pasa de un lugar a otro por medio de estos dos procedimientos. No podemos ver directamente si la luz es una onda o un corpúsculo, por eso hacemos experimentos indirectos. Y para explicar los experimentos aplicamos los conceptos de onda y corpúsculo a la naturaleza de la luz. Nuestro conocimiento está limitado a los experimentos indirectos y estos conducen a que la luz revela propiedades ondulatorias y corpusculares.

Es interesante señalar que la propia ecuación de Planck $E = h \cdot f$, enlaza las propiedades corpusculares y ondulatorias de un haz luminoso. En esta ecuación, E es la energía de un corpúsculo; y el segundo miembro de la ecuación contiene la frecuencia f de la onda correspondiente.



Louis de Broglie

Hipótesis de De Broglie

En 1923, el francés Louis de Broglie amplió la idea de la dualidad onda-corpúsculo. Pensó que si la luz se comporta a veces como onda y a veces como corpúsculo, tal vez las cosas que se consideran corpúsculos, como los electrones, protones, bolas de tenis, etc., puedan tener propiedades ondulatorias.

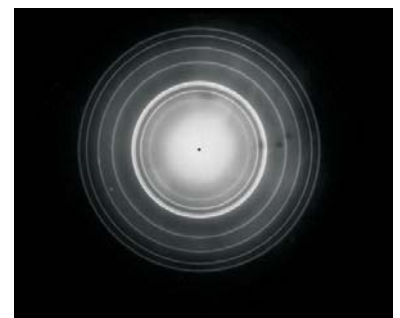
De Broglie vio que al combinar la ecuación de Planck que permite calcular la energía de un fotón en función de su frecuencia con la ecuación de Einstein de la equivalencia masa-energía se obtenía la siguiente relación entre la longitud de onda del fotón (magnitud que puede simbolizar su carácter ondulatorio) y su cantidad de movimiento (producto de la masa por la velocidad, que puede simbolizar su carácter corpuscular):

$$\left. \begin{array}{l} E = hf \\ E = mc^2 \end{array} \right\} hf = mc^2 \quad \frac{c}{f} = \frac{h}{mc} \quad \lambda = \frac{h}{mc}$$

La idea de De Broglie fue generalizar esa idea a los entes que se le llaman corpúsculos. En ese caso, la velocidad de la partícula sustituye a la velocidad de la luz, siendo la longitud de onda de esa partícula igual a:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

En 1926, Davisson y Germer confirmaron la hipótesis de De Broglie al lograr la difracción de electrones, fenómeno que manifiesta las propiedades ondulatorias del electrón. Posteriormente se lograron evidencias experimentales del comportamiento ondulatorio de protones, neutrones e incluso núcleos más pesados.



Difracción de electrones

EJEMPLO 3

¿Cuál es la longitud de onda de De Broglie de un electrón cuya energía cinética es 100 eV?

Para calcular la longitud de onda necesitamos conocer la constante de Planck y el valor del momento lineal del electrón, es decir el valor del producto de su masa por su velocidad (mv)

El valor del momento lineal se puede obtener a partir de la energía cinética como sigue:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad v = \sqrt{\frac{2E_c}{m}} \quad mv = \sqrt{2mE_c}$$
$$mv = \sqrt{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 100 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} = 5,4 \cdot 10^{-24} \text{ kg m/s}$$

A partir de ese dato se obtiene fácilmente la longitud de onda:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{5,4 \cdot 10^{-24}} = 1,23 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1,23 \text{ \AA}$$

A.6.- a) Calcula la longitud de onda de una pelota de 1 kg de masa que se mueve con una velocidad de 1 m/s. ¿Crees que esa longitud de onda se podrá apreciar experimentalmente?

b) Calcula la longitud de onda de un electrón cuya velocidad es 2000 km/s. ¿Conoces algunas distancias que sean del mismo orden de magnitud que esa longitud de onda?

c) ¿Se puede aplicar la relación de De Broglie a un núcleo atómico? ¿Y a un planeta? ¿Tiene sentido aplicarla a un planeta? ¿Por qué?

a) $\lambda = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ m}$; b) $\lambda = 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

Como se puede observar en los cálculos anteriores, la longitud de onda de un objeto ordinario es demasiado pequeña para ser medida y detectada. La dificultad está en que las propiedades de las ondas, tales como la interferencia y la difracción, sólo son apreciables cuando el tamaño de los objetos o rendijas no es mucho mayor que la longitud de onda. Y no se conocen objetos o rendijas que puedan difractar longitudes de onda tan pequeñas como la de los objetos ordinarios; por lo tanto, las propiedades ondulatorias de los objetos ordinarios no se detectan.

Sin embargo, para los electrones y otras partículas del mundo atómico, la longitud de onda de De Broglie, aunque muy pequeña, es del orden de distancias que sí conocemos en la naturaleza. Las longitudes de onda de los electrones son del orden de la distancia que existe entre los átomos de un cristal. Así pues, utilizando un cristal como red de difracción se pueden observar las propiedades ondulatorias de los electrones.

4.2 Principio de incertidumbre de Heisenberg

La forma de entender el mundo por parte de los físicos actuales es muy diferente a la forma que tenían de entender el mundo los físicos de principios de siglo. La mecánica cuántica así como la teoría de la relatividad han cambiado la concepción del mundo físico.

El principio de incertidumbre es un aspecto esencial de la mecánica cuántica. En 1927, Heisenberg formuló la primera versión refiriéndose a las magnitudes momento lineal y posición*. Podemos escribirlo así:

Es imposible conocer simultáneamente y con total exactitud la posición y el momento lineal de una partícula ya que el producto de sus imprecisiones es mayor que una cantidad constante.

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{h}{2\pi}$$

Cuanto mayor sea la exactitud con la que se conozca la componente x de la cantidad de movimiento** ($m v_x$) de una partícula, mayor indeterminación tendremos en el conocimiento **simultáneo** de la posición (x) de dicha partícula.

Dos precisiones conviene hacer. La primera, es que el principio de incertidumbre no dice que sea imposible conocer con total exactitud el valor del momento lineal o de la posición para una partícula determinada; se refiere que no es posible conocerlos simultáneamente.

La segunda observación es aclarar que el origen de estas indeterminaciones nada tiene que ver con los «errores de medida» que se cometen cada vez que queremos determinar experimentalmente cualquier magnitud. La incertidumbre no depende de la imprecisión de los aparatos, sino que deriva de las ideas fundamentales que hemos estudiado: de la dualidad onda-corpúsculo, de la naturaleza ondulatoria de las partículas y de la necesidad de la interacción entre el observador y lo observado. Ha tenido profundas consecuencias filosóficas, que se siguen discutiendo en la actualidad. Sin embargo, la Mecánica Cuántica, la teoría que acoge todas estas ideas como principios fundamentales, está hoy profundamente aceptada y ella ha hecho posible avances tan importantes como los ordenadores, láseres, etc.

* En su forma más general el principio se refiere a la imposibilidad de conocer simultáneamente y con total exactitud los valores de dos magnitudes conjugadas de una misma «partícula-onda». Por magnitudes conjugadas se entienden aquellas cuyo producto tenga unidades de energía · tiempo.

** Puesto que la cantidad de movimiento es una magnitud vectorial, podríamos escribir otras ecuaciones similares para las componentes según los ejes Y y Z, relacionadas con la imprecisión de la posición en esos ejes.



Werner Heisenberg

A.7.- a) Si podemos medir la posición de un electrón con una incertidumbre de 10^{-9} m, ¿con qué incertidumbre podremos conocer su rapidez?

b) Un automóvil de 700 kg se mueve a 60 km/h. Suponiendo una incertidumbre para la rapidez de 1 m/s, determina la incertidumbre para la posición del coche.

c) A la vista de estos resultados analiza los posibles campos de validez para la Física Clásica y la Física Cuántica.

a) $\Delta v \geq 1,16 \cdot 10^5$ m/s; b) $\Delta x \geq 1,5 \cdot 10^{-37}$ m

5

EL MODELO ATÓMICO DE LA MECÁNICA CUÁNTICA. ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER

Tal y como acabamos de estudiar, podemos concebir al electrón como una partícula con propiedades ondulatorias, según la hipótesis de De Broglie, por lo que para describir su movimiento en el átomo utilizaremos las ecuaciones matemáticas de las ondas.

Si consideramos la vibración de una cuerda tensa sujeta por sus dos extremos (como en una guitarra), podemos observar que, al hacerla vibrar en un extremo, se produce una onda que se desplaza a lo largo de ella hasta alcanzar el otro extremo y posteriormente es reflejada hacia atrás interfiriendo con las ondas de ida. Se forman entonces **ondas estacionarias**, que aparecen fijas y separadas por puntos (nodos) que no vibran, como vemos en la figura.

La distancia entre dos nodos contiguos es una semilongitud de onda, $\lambda/2$. Así pues, sólo son posibles determinados modos de vibración estables, cuya condición es que la longitud de la cuerda, L , contenga un número entero, n , de semilongitudes de onda: $L = n \cdot \lambda/2$.

De Broglie justificaba los niveles energéticos cuantizados y estables (no emiten energía) del modelo de Bohr, suponiendo que el electrón se comportaba como una onda estacionaria.

Las ondas estacionarias se pueden describir por medio de una ecuación matemática, llamada **ecuación** de ondas.

Un electrón que se mueve alrededor del núcleo puede considerarse ligado a él y, por lo tanto, es posible **describir** su **movimiento** ondulatorio por una ecuación matemática similar a la de la onda estacionaria.

Partiendo de esta base y de la teoría cuántica de Planck, Schrödinger, en 1926, efectúa un tratamiento matemático que le permite estudiar el comportamiento del electrón en el átomo, así como calcular sus valores energéticos.

Para ello, emplea una función matemática de tipo ondulatorio, denominada **función de onda**, Ψ , que es capaz de describir la evolución de la posición del electrón en el entorno atómico en que se halla.

Su tratamiento físico-matemático conduce a la llamada **ecuación de ondas** que escrita en forma simbólica es:

$$H\Psi = E\Psi$$

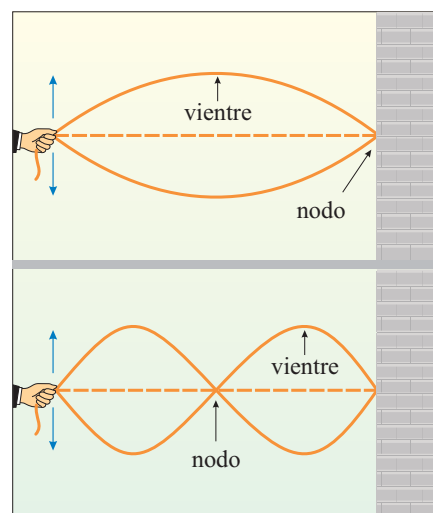
en donde H representa un operador matemático relacionado con las energías cinética y potencial del electrón en cuestión.

La ecuación nos indica que si operamos adecuadamente la función de onda del electrón, obtendremos la misma función multiplicada por un número que corresponde a la energía de dicho electrón.

Pero no todas las soluciones derivadas de la aplicación de esta ecuación conducen a resultados reales; para ello es preciso condicionarla con unos **parámetros** restrictivos o **condiciones de contorno** a fin de que el problema tenga significado físico.

Una onda estacionaria no es una onda normal, sino el resultado de la interferencia de dos ondas.

En una onda estacionaria no hay transporte neto de energía de un punto a otro si el sistema estacionario no pierde energía.



Erwin Schrödinger

Estos parámetros reciben el nombre de **números cuánticos**, y por su analogía con los obtenidos en el modelo de Bohr y sus modificaciones, se simbolizan de la misma manera, pero, a diferencia de la forma arbitraria en cómo se introducían en el modelo de Bohr, creándolos para justificar cada mejora que se obtenía en los espectros de emisión, ahora, en la mecánica cuántica son necesarios para llegar a soluciones de la ecuación de ondas.

El éxito más significativo de la física cuántica fue la resolución de la ecuación de Schrödinger para los átomos hidrogenoides. Para átomos polielectrónicos la ecuación de Schrödinger no se puede resolver analíticamente debido a las interacciones entre los electrones y hay que usar métodos aproximados de resolución.

La aplicación de la ecuación de ondas de Schrödinger al átomo de hidrógeno proporciona un conjunto de soluciones denominadas funciones de onda, Ψ , y también llamados **orbitales**.

Orbital atómico es cada una de las soluciones de la ecuación de Schrödinger y se caracteriza por:

1. Tener una energía determinada.
2. Estar descrito por tres números cuánticos: n, l, m ; que se obtienen también de la ecuación de ondas.
3. Aunque la función de onda, Ψ , no tiene significado físico real, su cuadrado, Ψ^2 , representa la probabilidad de encontrar el electrón en una zona determinada del espacio.

El orbital atómico se puede considerar como la función de onda del electrón de un átomo. Cuando se dice que un electrón está en cierto orbital, significa que la distribución de la densidad electrónica o la probabilidad de localizar al electrón en el espacio se puede describir por el cuadrado de la función de onda asociada a ese orbital. Por consiguiente, un orbital atómico tiene una energía característica y una distribución característica de la densidad electrónica.

Cuando Dirac aplicó la teoría de la relatividad de Einstein a la ecuación de ondas, surgió la necesidad del cuarto número cuántico para poder definir al electrón en el átomo. Se denomina **número cuántico magnético de espín, s** , y va asociado a un momento angular propio del electrón.

5.1 Números cuánticos

Los números cuánticos nos permiten identificar un orbital atómico dado y al electrón (o electrones) de cuya ecuación de ondas es solución. Son:

· Número cuántico principal (n)

Indica el nivel de energía (o la capa electrónica) de un electrón (o de un orbital) en el átomo. También está relacionado con la distancia promedio a la que se encuentra el electrón del núcleo o con el tamaño del orbital. Los valores que puede tomar son números enteros:

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

· Número cuántico secundario o azimutal (l)

Indica los distintos subniveles energéticos (o subcapas electrónicas) que pueden existir para un nivel dado. Cada subnivel (o subcapa) se compone, a su vez, de orbitales. Este número determina la forma espacial del orbital, y puede tomar los valores:

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$$

Para $l = 0$, tenemos los orbitales del tipo s , para $l = 1$, los del tipo p , para $l = 2$, los del tipo d , y para $l = 3$, los del tipo f .

· **Número cuántico magnético (m)**

Describe las posibles orientaciones espaciales que puede tomar un orbital dado, ya que también están cuantizadas. Puede tomar los valores:

$$m = -l, \dots, 0, \dots, +l$$

Nos indica cuántos orbitales hay de un determinado tipo dentro de cada subnivel (o subcapa) energético; en total $(2l + 1)$ orbitales. Así, por ejemplo, para $l = 1$, m puede tomar tres valores: $-1, 0, +1$, que corresponden a los tres posibles orbitales p que pueden existir ($2 \times 1 + 1 = 3$).

· **Número cuántico magnético de espín (s)**

Con dos valores posibles:

$$s = -1/2, +1/2$$

El espín es una propiedad del electrón como puede ser su carga o su masa. Se podría suponer que esté relacionado con un movimiento en el interior del electrón, por lo que presenta efectos magnéticos al interactuar con un campo exterior.

Distribución de electrones en las tres primeras capas						
n	l	Subnivel	m	s	Electrones en el subnivel	Electrones en el nivel principal
1	0	s	0	+1/2 -1/2	2	2
2	0	s	0	+1/2 -1/2	2	8
	1	p	+1	+1/2 -1/2	6	
			0	+1/2 -1/2		
-1	+1/2 -1/2					
3	0	s	0	+1/2 -1/2	2	18
	1	p	+1	+1/2 -1/2	6	
			0	+1/2 -1/2		
			-1	+1/2 -1/2		
	2	d	+2	+1/2 -1/2	10	
+1			+1/2 -1/2			
0	+1/2 -1/2					
-1	+1/2 -1/2					
-2	+1/2 -1/2					

EJEMPLO 4

Escribe los números cuánticos que corresponden a: a) un orbital $2p$; b) un orbital $3s$; c) un electrón en un orbital $4d$.

a) Los números cuánticos que corresponden a un orbital $2p$ son $n = 2$ y $l = 1$, siendo posibles tres valores para el número cuántico m : $-1, 0, +1$. Si escogemos cualquiera de ellos, por ejemplo, el valor $+1$, tenemos una de las tres posibles combinaciones: $(2, 1, 1)$.

b) Para describir a un electrón en un orbital $3s$ tendremos que utilizar los cuatro números cuánticos. En este caso serán: $n = 3, l = 0, m = 0$ y, por ejemplo, $s = +1/2$. La combinación sería: $(2, 0, 0, +1/2)$.

c) En este caso tendremos: $n = 4, l = 2$ y para m cualquiera de los cinco valores permitidos entre -2 y $+2$, por ejemplo, -1 . Y para s , uno de sus dos valores posibles. Por tanto una de las diez combinaciones posibles será: $(4, 2, -1, -1/2)$.

EJEMPLO 5

Dados los siguientes conjuntos de números cuánticos: $(1, 1, 0)$; $(2, 1, 0)$; $(3, 1, 1)$; $(2, 1, 2, +1/2)$; $(3, 2, 0)$; $(5, 2, -2, +1/2)$. Indica cuáles son posibles y cuáles describen a un orbital o a un electrón.

Un orbital está descrito por los valores permitidos de los tres números cuánticos n, l y m , un electrón necesita los cuatro, además de los anteriores, el número cuántico de espín s .

Por ello, los conjuntos $1^\circ, 2^\circ, 3^\circ$ y 5° podrían describir a un orbital, y los dos restantes, a un electrón. Pero hay algunas combinaciones que no son posibles:

- $(1, 1, 0)$, ya que el valor de l no puede ser igual al de n .
- $(2, 1, 2, +1/2)$, ya que a $l = 1$, le corresponden los posibles valores de m : $-1, 0, +1$. No es posible el valor 2 .

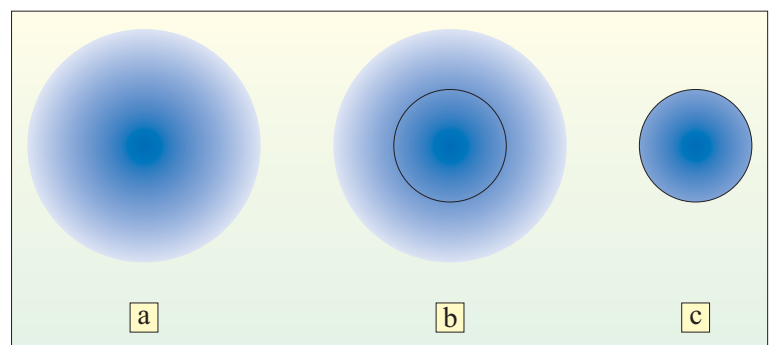
A.8.- ¿Cuáles de las siguientes combinaciones de números cuánticos son imposibles para un orbital atómico?: $(3, 2, 0)$; $(4, 3, -3)$; $(2, 2, +1)$; $(3, 2, 3)$; $(1, 0, 0)$. Justifica la respuesta. ¿Qué orbitales serían?

A.9.- ¿Cuántos orbitales f puede haber en una capa o nivel energético?

5.2 Orbitales atómicos

Al no poder determinarse con precisión simultáneamente la posición y velocidad de una partícula como el electrón, no puede conocerse su órbita alrededor del núcleo, tal como postulaba la Física Clásica. En la Mecánica Cuántica no se habla de trayectorias de las partículas, como podría ser la órbita circular del electrón, desapareciendo el concepto de partícula tal como podemos imaginarla, como un objeto localizado en una determinada posición con una velocidad cuyo valor se conoce con exactitud. Es preciso introducir el concepto de probabilidad de encontrar al electrón en una zona determinada del espacio. Por ello, este modelo supone al electrón como una nube difusa de carga distribuida alrededor del núcleo, de manera que la densidad de dicha nube será mayor en las zonas donde haya mayor probabilidad de que esté ese electrón.

Hay que tener en cuenta que, el orbital atómico no puede existir si no existe el electrón, ya que el orbital es la función de onda o estado del electrón ligado al núcleo, función que representa el estado (de vibración) del electrón.



Distribución espacial de la densidad electrónica y superficies límite de probabilidad espacial.

Tipos de orbitales

El valor que tome el número cuántico l nos da el tipo de orbital. Así, podemos distinguir:

- Orbitales de tipo **s** serán aquéllos con $l = 0$.
- Orbitales de tipo **p** serán aquéllos con $l = 1$, por lo que existirán tres de ellos, pues m podrá valer $+1, 0, -1$, y se nombrarán según los ejes sobre los que se orientan: p_x, p_y, p_z .

- Orbitales de tipo **d** serán aquéllos con $l = 2$, por lo que existirán cinco de ellos, pues m podrá valer $+2, +1, 0, -1, -2$, nombrándose según los ejes en los que se orientan: $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_z^2$.

- Orbitales de tipo **f** serán aquéllos con $l = 3$, por lo que existirán siete de ellos.

También es posible postular orbitales de tipo **g, h, ...**, pero no los consideraremos aquí, pues los elementos conocidos, en su estado fundamental, no llegan en ningún caso a tener electrones que cumplan dichas condiciones cuánticas.

Forma de los orbitales atómicos

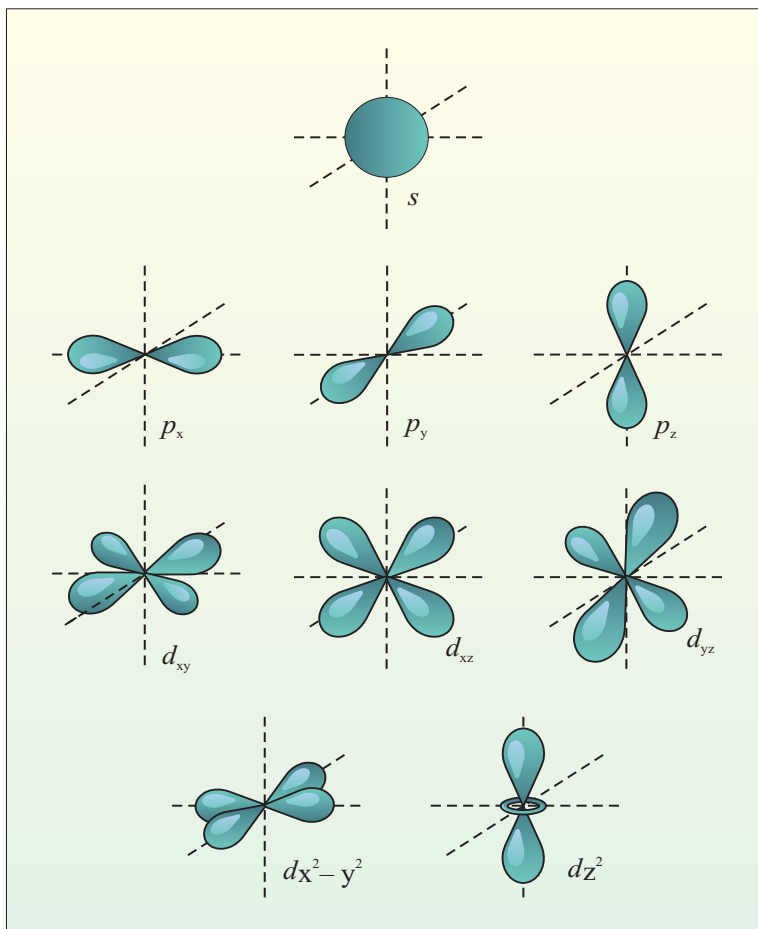
Al estudiar la densidad electrónica que corresponde a cada orbital, relacionada con Ψ^2 , nos podemos preguntar si estos tienen forma y, en caso afirmativo, cuál es. En rigor, **los orbitales no tienen una forma geométrica definida**, ya que carecen de fronteras o límites. Sin embargo, es conveniente representarlos mediante una determinada figura geométrica. Así se puede representar un orbital dibujando las **superficies límite de probabilidad espacial** que englobe aproximadamente el 90 % de la densidad electrónica total en un orbital.

Los orbitales **s** tienen **simetría esférica**, mientras que los **p**, al igual que los **d** y los **f**, constan de **lóbulos** o regiones espaciales de mayor densidad de probabilidad. El centro geométrico de cualquier orbital coincide con la posición del núcleo.

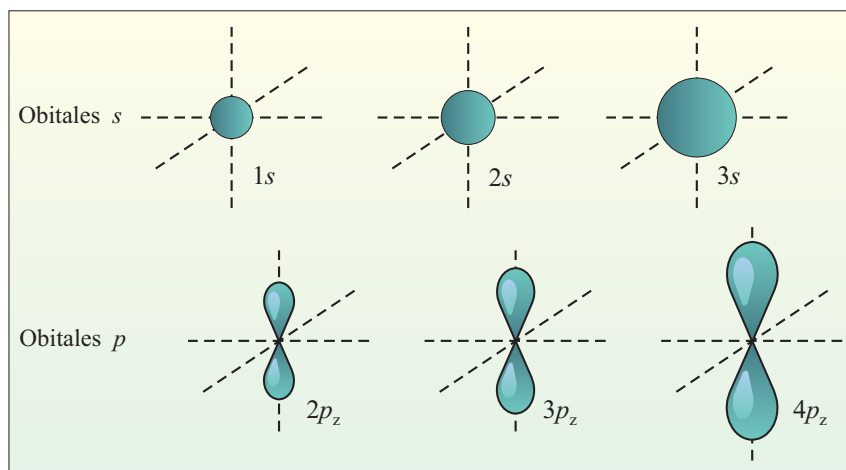
En general, podemos decir que:

1. La **forma de los orbitales** depende del valor del número cuántico secundario, l , tal y como puedes apreciar en la figura.

2. El **tamaño del orbital** es función del valor del número cuántico principal, n , tal y como se ve en la figura de la página siguiente.



Formas de los diferentes tipos de orbitales (superficies límite de probabilidad espacial). En realidad lo que representamos es Ψ^2 .



En otras palabras, un orbital 1s tiene la misma forma que un 2s, pero este último es mayor que el 1s y es menor que un orbital 3s.

Energía de los orbitales atómicos

Cuando se resuelve la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno, se obtiene que todos los orbitales de una misma capa (o nivel energético) tienen idéntico valor de la energía.

La energía de los orbitales viene dada por la fórmula de Bohr:

$$E = -k \frac{1}{n^2}$$

que, como se puede apreciar, solo depende del valor del número cuántico principal, n .

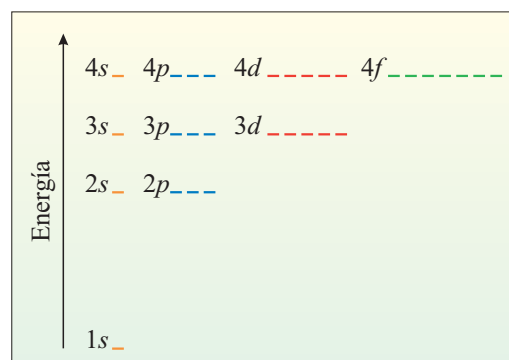
Sin embargo, para los átomos polielectrónicos, el diagrama de energía es más complicado. Entre otros factores, las **repulsiones entre los electrones** que corresponden a los distintos orbitales atómicos originan una **inestabilidad adicional**. Esto se traduce en un **incremento en el contenido energético de los orbitales según aumenta el número cuántico l** .

Por tanto, en los átomos polielectrónicos hay que introducir un factor adicional, de ahí que la **energía dependa de los valores de n y de l** .

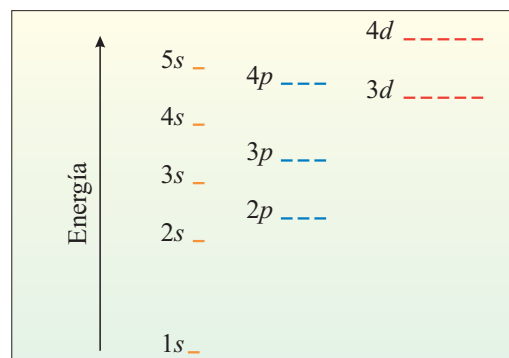
Sin embargo, pueden existir orbitales con el mismo valor de n y de l , con lo que su contenido energético será el mismo. Es el caso, por ejemplo, de los tres orbitales p o los cinco orbitales d de un mismo subnivel energético (o subcapa electrónica). A estos orbitales con igual energía se les denomina **orbitales degenerados**.

Esta degeneración, es decir, esta **igualdad energética**, se rompe en presencia de un campo magnético externo, ya que la distinta orientación espacial de los orbitales p (o los d) hace que sus interacciones con el campo magnético y, por tanto, sus contenidos energéticos, se hagan diferentes. Éste es el llamado **efecto Zeeman**, que origina la presencia de nuevos niveles de energía y, por tanto, la aparición de líneas adicionales en el espectro atómico, pues aumenta el número de tránsitos electrónicos posibles.

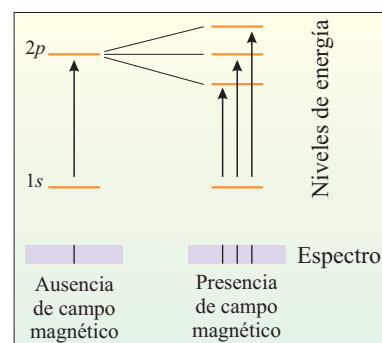
Y ahora, conocidos los orbitales que puede tener un átomo y cómo se ordenan según su energía, podemos ya iniciar el proceso de colocar en dichos orbitales los electrones. Así, se obtiene lo que se denomina una **configuración electrónica**, responsable de las propiedades de un elemento químico dado.



Niveles de energía de los orbitales del átomo de hidrógeno



Niveles de energía de los orbitales para átomos polielectrónicos



Efecto Zeeman para un espectro atómico de absorción.

A.10.- Indica los números cuánticos de los siguientes orbitales y ordénalos en forma creciente de energías: $4s$, $3d$, $5s$, $4p$.

A.11.- Dados los números cuánticos de los siguientes orbitales, identifícalos y ordénalos en forma creciente de energías: $(3, 2, -1)$; $(4, 1, 0)$; $(3, 1, -1)$ y $(4, 0, 0)$.

5.3 Configuración electrónica

Una configuración electrónica no es más que una distribución de los electrones que tiene un átomo o un ion, en sus respectivos orbitales. Cuando ésta es la de **mínima energía**, se obtiene la que se denomina configuración electrónica del **estado fundamental**. Si algún electrón está en un nivel energético superior, tendríamos la configuración electrónica de un estado excitado.

Dentro de la configuración electrónica, es de extraordinaria importancia la que se refiere al nivel energético más externo ocupado de un elemento, que se denomina **configuración electrónica de la capa de valencia**. Como veremos más adelante, ella es la responsable de las propiedades químicas de ese elemento.

Principio de exclusión de Pauli

A partir de observaciones experimentales, el físico austriaco W. Pauli estableció una ley fundamental de la mecánica cuántica: el **principio de exclusión de Pauli**.

En un mismo átomo no pueden existir dos electrones con los valores de los cuatro números cuánticos iguales.

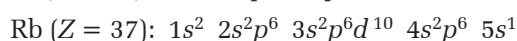
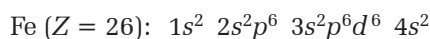
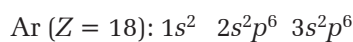
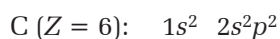
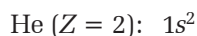
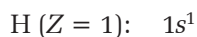
Las consecuencias inmediatas son que:

1. **Cada orbital** sólo puede albergar un **máximo de dos electrones**.

2. Estos dos electrones han de tener **espines contrarios**; es decir, sus respectivos campos magnéticos son opuestos. Se dice que los espines están **apareados**.

Ahora, teniendo en cuenta el orden creciente de energía de los orbitales que hemos visto (usaremos el **diagrama de ocupación de los orbitales** que nos da el orden de llenado) y sabiendo el número de electrones disponibles, que para un átomo neutro coincide con el valor del número atómico, Z , podemos escribir cualquier configuración electrónica.

Para ello, la notación usualmente empleada comienza con un número entero, que nos indica el nivel energético (valor de n), seguida de una letra (s , p , d , etc.), que muestra el subnivel (o subcapa) que ocupa el electrón. Por último, un número, que va como superíndice de la citada letra, indica el número de electrones incluidos en dicho subnivel.



Al ir pasando de un elemento al siguiente en el Sistema Periódico, además de añadir un protón (y uno o más neutrones al núcleo), se gana un nuevo electrón, que irá ocupando sucesivamente los orbitales en un orden específico, el de mínima energía.

De forma general podemos decir que:

1. La energía de los orbitales atómicos y, por tanto, su inestabilidad, aumenta a medida que lo hace el valor de $n + l$.

2. Cuando para dos orbitales la suma $n + l$ es la misma, tiene mayor energía aquel con un valor más alto de n .

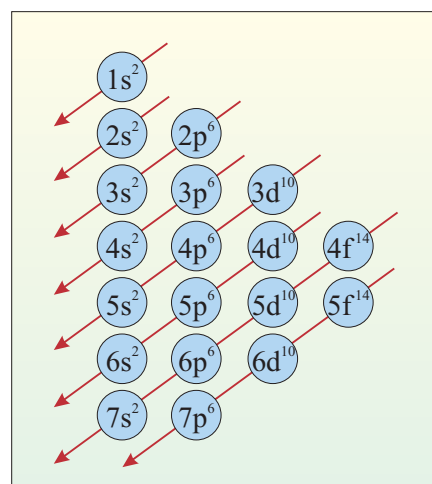


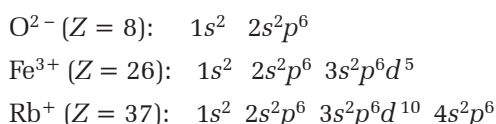
Diagrama del orden de ocupación de los orbitales en átomos polielectrónicos

El Principio de exclusión de Pauli fija, además, el **número máximo de electrones** que puede existir en un **determinado nivel energético** o capa electrónica, ya que si un nivel dado puede albergar n^2 orbitales, y cada orbital, 2 electrones, sólo puede haber $2n^2$ electrones por nivel.

Así, por ejemplo, la configuración electrónica del nitrógeno, N ($Z = 7$): $1s^2 2s^2 p^3$, se obtiene añadiendo un electrón, que se denomina **electrón diferenciador**, a la configuración electrónica del elemento químico anterior, el carbono: C ($Z = 6$): $1s^2 2s^2 p^2$.

Es muy frecuente que, en elementos con un valor de Z elevado, se utilice la **notación simplificada**, llamada así porque va referida al gas noble que le precede en el Sistema Periódico, que se simboliza entre corchetes, añadiendo los electrones correspondientes. Por ejemplo, para el rubidio sería: Rb ($Z = 37$): [Kr] $5s^1$, ya que el gas noble anterior es el criptón, cuyo valor del número atómico es 36.

En el caso de un ion, se deberá sumar o restar tantos electrones como indique la carga de dicho ion; sumar en el caso de un anión (ion negativo) y restar en el de un catión (ion positivo). Veamos como ejemplos tres especies iónicas, O^{2-} , Fe^{3+} y Rb^+ , de cuyos átomos neutros acabamos de escribir sus configuraciones electrónicas.



Y ahora observemos que:

- El ion O^{2-} al ser un anión con dos cargas negativas, ha ganado $2e^-$ respecto al O, por lo que su configuración electrónica ha de alojar 10 electrones.

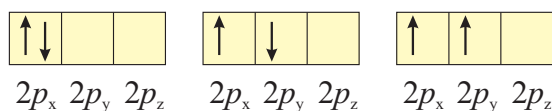
- En el caso de los iones positivos Fe^{3+} y Rb^+ , los electrones sobrantes, tres para el hierro, al tener tres cargas positivas, y uno para el rubidio, una carga positiva, deben eliminarse **después de escribir la configuración electrónica del átomo neutro**. Así, se visualizan cuáles son **los electrones más externos**, que **son los que deben desecharse**.

Los iones positivos pierden electrones de la capa más externa, que puede coincidir o no, con el electrón diferenciador o los últimos que se hayan colocado.

A.12.- Un elemento tiene de número atómico 20. Indica los números cuánticos de su electrón diferenciador.

Principio de máxima multiplicidad de Hund

La configuración electrónica del carbono ($Z = 6$) es $1s^2 2s^2 p^2$. Podemos escribir esta configuración o parte de ella, utilizando celdas que nos informan sobre la estructura orbital. Las siguientes figuras son diferentes formas de cómo distribuir los últimos dos electrones en los tres orbitales p :

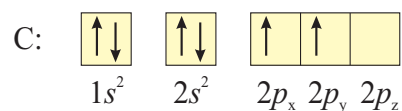


Los orbitales los hemos representado con celdas y los electrones por flechas con el mismo sentido cuando los espines tienen el mismo valor (se dice que son paralelos) y con sentido contrario, si los espines tienen diferente valor (son antiparalelos).

Las tres configuraciones cumplen el principio de exclusión de Pauli; sin embargo, los hechos experimentales muestran que una de ellas es más estable. La duda queda resuelta por el **principio de máxima multiplicidad de Hund**, que establece que:

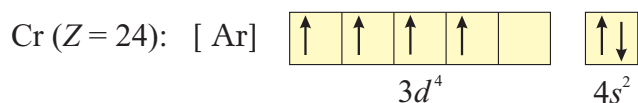
Quando en un subnivel energético existen varios orbitales posibles, los electrones tienden a ocupar el máximo número de ellos, y, además, con espines paralelos.

Por tanto, según este principio, la tercera configuración sería la que tendría el átomo de carbono en su estado fundamental (con los espines electrónicos paralelos).

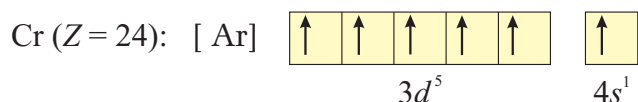


Estabilidad adicional de un subnivel semilleno o lleno

Algunos elementos de transición y de transición interna presentan configuraciones electrónicas diferentes a lo esperado según las reglas que has visto. Es el caso del cromo, $Z = 24$, cuya configuración electrónica en notación orbital, debería ser:



Sin embargo, experimentalmente se observa que, cuando un átomo tiene un subnivel energético (o subcapa) semilleno, se **estabiliza**, por lo que tenderá a alcanzar dicha configuración. Y, ahora, puesto que los subniveles $4s$ y $3d$ están muy próximos, es posible el tránsito de un electrón $4s$ a un orbital $3d$ que está vacío. Por tanto, su verdadera configuración es:



También se obtiene una estabilidad adicional cuando un elemento llena un subnivel energético, por ejemplo, el d (véase ejemplo).

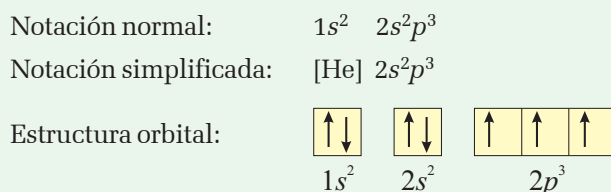
La estabilidad adicional que confiere un subnivel semilleno está relacionada con el principio de Hund, que favorece la presencia del mayor número posible de electrones con espines desapareados, lo que facilitará que se puedan formar más enlaces.

EJEMPLO 6

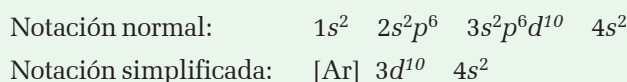
Escribe la configuración electrónica en su estado fundamental del nitrógeno y del cinc. Escribe también estas configuraciones de forma simplificada y la estructura orbital para el N.

Dados los números atómicos del N y del Zn, y teniendo en cuenta el diagrama de ocupación de los orbitales, será:

N ($Z = 7$):



Zn ($Z = 30$):



A.13.- Escribe la configuración electrónica en su estado fundamental de los átomos e iones: Ca ($Z = 20$), Br ($Z = 35$), Cu^{2+} ($Z = 29$), Fe^{2+} ($Z = 26$) y P^{3-} ($Z = 15$).

A.14.- Dadas las siguientes configuraciones electrónicas: $1s^2 2s^2$; $1s^2 2s^2 2p^6$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$; indica: ¿a qué átomos neutros corresponden?, ¿a qué iones monopositivos?, ¿a qué iones mononegativos?

A.15*.- a) Nombra los números cuánticos necesarios para caracterizar los electrones en los átomos. Indica su significado y posibles valores.

b) Contesta a las siguientes cuestiones relativas a un elemento con $Z = 7$ y $A = 14$:

1. Número de protones, neutrones y electrones.
2. Configuración electrónica y número de electrones desapareados en su estado fundamental.
3. Número máximo de electrones para los que: $m = 0$; $n = 2$; $l = 1$.

A.16*.- Razona sobre la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

- a) En un átomo, el número máximo de electrones con el número cuántico $n = 3$ es 6.
- b) En un orbital $2p$ sólo puede haber 2 electrones.
- c) Si en los orbitales $3d$ se colocan 6 electrones, no habrá ninguno desapareado.

A.17*.- Razona si las siguientes configuraciones electrónicas son posibles en un estado fundamental o en un estado excitado:

- a) $1s^2 2s^2 2p^4 3s^1$.
- b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.
- c) $1s^2 2s^2 2p^6 2d^{10} 3s^2$.

A.18*.- a) Escribe las configuraciones electrónicas del átomo e iones siguientes: Al ($Z = 13$), Na^+ ($Z = 11$), O^{2-} ($Z = 8$).

- b) ¿Cuáles son isoelectrónicos?
- c) ¿Cuál o cuáles tienen electrones desapareados?

6

LA TABLA PERIÓDICA

Cuando en el siglo XIX el número de elementos conocidos fue haciéndose cada vez mayor, y sus propiedades mejor conocidas, surgió la necesidad de relacionarlos y agruparlos sistemáticamente.

A primera vista, la tarea parecía ingente, debido a la enorme variedad de datos. Sin embargo, existían algunos indicios de regularidades.

A mediados del siglo XIX, el número de elementos conocidos era tal que los químicos de la época se plantearon la necesidad de clasificarlos de alguna forma para, así, facilitar su estudio y comprender mejor sus propiedades.

En 1829, **Döbereiner** hizo la primera clasificación de los elementos químicos conocidos; los agrupó por **triadas**, es decir, conjuntos de tres elementos con propiedades muy semejantes. El hecho principal observado es que el elemento central tiene de peso atómico, aproximadamente, la media aritmética de los pesos atómicos de los otros dos elementos, lo que sugiere cierta relación entre los elementos de un mismo grupo.

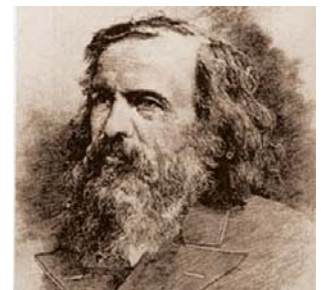
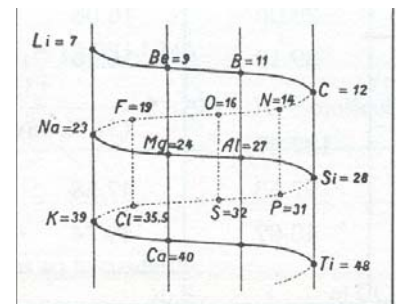
En 1862, **Chancourtois**, geólogo francés, propuso su caracol telúrico en el que colocaba los elementos por orden creciente de masas atómicas en una hélice sobre un cilindro vertical cuyos puntos diferían en 16 unidades de masa atómica. Así, los elementos con propiedades parecidas ocupaban la misma generatriz y se observaba una cierta periodicidad en sus propiedades.

Algo más tarde, en 1864, un químico inglés, **Newlands**, ordenó los elementos en orden creciente de masas atómicas, y observó que el octavo elemento a partir de uno cualquiera podía considerarse como una repetición del primero de manera análoga a las notas en la escala musical.

Es de destacar que en aquella época se hablaba de peso atómico y no de masa atómica, magnitudes que, como sabemos, son proporcionales mediante la aceleración de la gravedad, g .

Si bien las ideas de Newlands no se podían generalizar a todos los elementos conocidos, permitieron, sin embargo, comenzar a establecer **grupos de elementos y periodicidad de propiedades**.

Triada	Triada	Triada
Li (7)	Ca (40)	Cl (36)
Na (23)	Sr (88)	Br (80)
K (39)	Ba (137)	I (127)



Dimitri Mendeleiev (1834-1907)

6.1 Tabla periódica de Mendeleiev

En 1869 el ruso **Mendeleiev** y el alemán **Meyer**, de forma independiente, y tomando como punto de partida los estudios de Döbereiner, Chancourtois y Newlands, establecieron una clasificación periódica de los elementos basándose en:

1. Colocar los elementos por **orden creciente de sus masas atómicas**.

2. Agrupar los elementos **en función de sus propiedades** físicas (Meyer) o químicas (Mendeleiev).

En su obra fundamental, *Principios de Química*, Mendeleiev expone que si se disponen los elementos conforme a sus pesos atómicos crecientes, obtendremos una periodicidad en las propiedades de éstos. Ésta es su ley periódica:

	Grupos							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H							
2	Li	Be	B	C	N	O	F	
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
4	K	Ca	□	Ti	V	Cr	Mn	Fe, Co, Ni
5	Cu	Zn	□	□	As	Se	Br	
6	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	□	Ru, Rh, Pd
7	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
8	Cs	Ba	?Di	?Ce	-	-	-	- , - , -
9	-	-	-	-	-	-	-	
10	-	-	?Er	?La	Ta	W	-	Os, Ir, Pt
11	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	-	-	
12	-	-	-	Th		U		

Tabla periódica propuesta por Mendeleiev

Las propiedades de las sustancias simples son una función periódica del valor de la masa atómica.

La Tabla Periódica de Mendeleiev, publicada en 1871, incluye los elementos conocidos hasta entonces.

Tuvo el mérito de dejar **espacios libres** para las sustancias simples que, aunque en aquel momento no se conocían, serían descubiertas posteriormente; e incluso, predijo sus propiedades y las de algunos de sus compuestos. Así, por ejemplo, se observa cómo en la fila 4 del grupo III hay un espacio en blanco, justo debajo del aluminio.

A esta sustancia simple, aún por descubrir, la denominó *eka*-aluminio. Así, *eka*-aluminio, significaría «la primera debajo del aluminio». Unos años más tarde, en 1875, se descubrió: el galio.

Méritos de la tabla periódica de Mendeleiev

Las ventajas de la tabla periódica eran muy grandes pues, además del gran avance que suponía disponer de una clasificación lógica de todos los elementos conocidos, establecía la ley periódica, sin duda una gran aportación para la ciencia, ya que:

a) Proporcionaba un **criterio para ordenar los elementos**, que para Mendeleiev era de tal fiabilidad que incluso alteró el orden que correspondía a algunos según sus masas atómicas con tal de conseguir que en un mismo grupo estuviesen elementos con propiedades químicas parecidas (caso del yodo y el telurio). Con esto se rompía también con la antigua idea de que la masa era decisiva para diferenciar unos átomos de otros.

b) Permitió **predecir la existencia de sustancias simples** hasta entonces desconocidas y hacer una estimación de cuáles podrían ser sus propiedades. Se predijo la existencia del galio (Ga), al que se le llamó *eka*-aluminio que significa el primero por debajo del aluminio. El galio fue descubierto en 1875, y sus propiedades coincidieron con las previstas. En ciencia, el hecho de que con una teoría se hagan predicciones que luego resultan ciertas constituye un éxito indudable, por lo que esos descubrimientos, junto con el del germanio y el escandio (a los que se había llamado *eka*-silicio y *ekaboro*) supusieron un gran respaldo para los trabajos de Mendeleiev y Meyer.

c) La **ley periódica**, con esa variación progresiva de las propiedades a lo largo de un período y el cambio brusco de las mismas al pasar al período siguiente, con la semejanza en las propiedades de elementos situados en el mismo grupo, etc., nos hace pensar en la complejidad de los átomos y en que hay «algo en su interior» que añadido a un átomo de un elemento puede suponer una variación en sus propiedades.

Insuficiencias de la tabla periódica de Mendeleiev

Las primeras versiones de la tabla periódica presentaban ciertas insuficiencias, de las que incluso algunas persisten en las versiones más actuales.

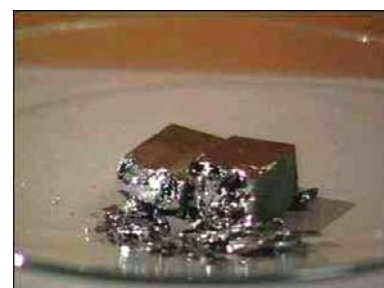
* Aunque inicialmente el criterio para ordenar los elementos fue el orden creciente de sus masas atómicas, había casos, como el del yodo y el telurio, en que se alteraba el orden para que se mantuviesen en el grupo de los elementos con propiedades más parecidas a ellos.

* Había ciertos saltos en las propiedades que decidieron a Mendeleiev a dejar huecos que se suponía que correspondían a algún elemento no conocido entonces.

* La colocación del hidrógeno no estaba clara pues podía ponerse tanto en el grupo del sodio como en el del flúor, si bien sus propiedades no son parecidas a los otros elementos de esos grupos.



Galio



Germanio

	Ekasilicio	Germanio
Masa atómica	72	72,3
Densidad	5,5	5,47
Volumen atómico	13	13,2
Calor específico	0,073	0,076
Fórmula del óxido	EsO ₂	GeO ₂

Valores predichos por Mendeleiev y valores medidos para algunas propiedades del germanio.

* La colocación de algunos elementos conocidos como «tierras raras» queda fuera del esquema general de la tabla periódica.

* Los gases nobles, caracterizados por su escasa capacidad para reaccionar con otros elementos, se colocan entre dos grupos, los halógenos y los alcalinos, que incluyen a los elementos más reactivos de la tabla periódica.

Los gases nobles no estaban en la primera versión de la tabla periódica ya que se identificaron entre 1892 y 1900. Como no se podían colocar en ninguno de los grupos establecidos hasta entonces, se llegó a la conclusión de que eran los constituyentes de un nuevo grupo completo.

6.2 Ley de Moseley

Hoy sabemos que algunos de los defectos inherentes a la Tabla de Mendeleiev derivan del hecho de que la periodicidad de las propiedades químicas de los elementos son función del **número atómico**, y no de la masa atómica (o peso atómico) como en aquella época se creía.

En 1913, un joven físico inglés, **H. G. Moseley**, dio un paso fundamental en el desarrollo del Sistema Periódico, indicó que el número atómico, Z , era una propiedad esencial de cada elemento, que identificó, correctamente, con la carga positiva del núcleo.

En la actualidad sabemos que el número atómico coincide con el número de protones contenidos en el núcleo.

Este hallazgo permitió a los químicos de aquella época asignar lugares definitivos en la Tabla Periódica a los elementos entonces conocidos y, además, dejar huecos, que corresponderían a los elementos que aún no habían sido descubiertos.

7

DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA PERIÓDICO ACTUAL

El actual Sistema Periódico está basado en la Tabla que propuso Mendeleiev con las correcciones inherentes a la ley de Moseley que acabamos de ver, es decir, utiliza como **criterio de ordenación, el número atómico**. Ésta es la idea clave, ya que nos permite disponer de una **ley periódica**:

Si se colocan los elementos según aumenta su número atómico, se observa una variación periódica de sus propiedades.

Pasamos ahora a describir el actual Sistema Periódico, denominado por **Werner** sistema periódico largo. Consta de dieciocho filas verticales, llamadas **grupos** o familias, y siete filas horizontales, denominadas **períodos**.

Grupos

El Sistema Periódico consta de 18 filas verticales, o grupos, que se designan con números correlativos del 1 al 18. Esta notación no es universal, empleándose en algunos países de Europa y América un criterio diferente, que consiste en considerar que existen 16 familias de elementos divididas en dos grandes series, tituladas con las letras A y B.

Para unificar criterios, la IUPAC (siglas inglesas que significan Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) recomienda enumerar los grupos del 1

1 (IA)	Alcalinos
2 (IIA)	Alcalinotérreos
13 (IIIA)	Térreos
14 (IVA)	Carbonoideos o familia del carbono
15 (VA)	Nitrogenoideos o familia del nitrógeno
16 (VIA)	Anfígenos
17 (VIIA)	Halógenos
18 (VIIIA)	Gases nobles

al 18. Una característica muy importante es que:

Todos los elementos de un mismo grupo tienen idéntica configuración de la capa electrónica más externa (capa de valencia). Estos electrones se denominan electrones de valencia, y son los responsables de sus propiedades químicas y del tipo de enlace que van a presentar.

Períodos

Los elementos situados en una misma fila horizontal forman un período. Las propiedades de los elementos situados en un período varían gradualmente.

Los períodos son siete filas horizontales, en ellos podemos distinguir:

1. **Períodos cortos.** Son los períodos 1°, 2° y 3°, ya que constan, respectivamente, de 2, 8 y 8 elementos cada uno.

2. **Períodos medios,** como el 4° y 5°, con 18 elementos cada uno.

3. **Períodos largos.** Así se denominan los períodos 6° y 7°, cada uno de los cuales contiene 32 elementos. Para evitar una excesiva longitud del Sistema Periódico, los catorce elementos que siguen al lantano ($Z = 57$) y al actinio ($Z = 89$) se colocan en dos filas separadas debajo de la tabla, constituyendo los grupos denominados, respectivamente, **lantánidos** y **actínidos**.

Los átomos de elementos situados en un mismo período tienen ocupados el mismo número de niveles energéticos.

GRUPO VIA ó 16	
O	[He] $2s^2p^4$
S	[Ne] $3s^2p^4$
Se	[Ar] $4s^2p^4$
Te	[Kr] $5s^2p^4$
Po	[Xe] $6s^2p^4$

Estructura electrónica de los elementos del grupo 16

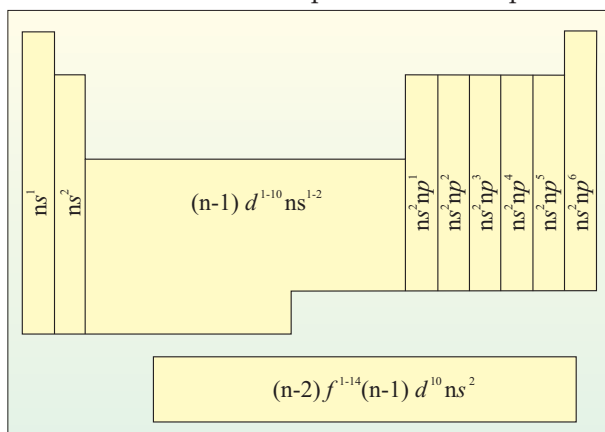
7.1 Justificación del Sistema Periódico

A efectos de configuraciones electrónicas la Tabla Periódica, se puede dividir en cuatro zonas denominadas bloques *s*, *p*, *d* y *f*, porque en ellas se va colocando el electrón diferenciador. Por tanto, una vez situado un elemento dado en la Tabla Periódica, se puede obtener su configuración electrónica rápidamente.

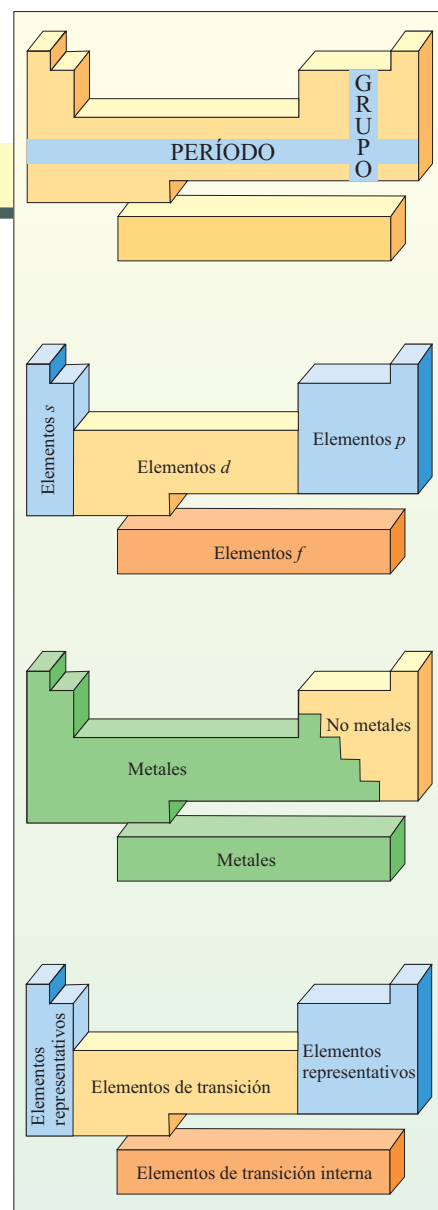
En la página siguiente se muestra el Sistema Periódico actual con todos los elementos conocidos, que podemos clasificar en:

1. **Metales y no metales.** Los primeros se sitúan en la parte **izquierda** de la tabla, mientras que los segundos lo hacen en la parte **derecha**. Entre medias de ambos tipos se sitúan los **semimetales**, con propiedades intermedias. Una excepción es el hidrógeno, que, pese a su colocación, no es un elemento metálico.

2. **Elementos representativos.** También se les conoce como elementos de los grupos principales, y son los que están marcados con la letra A. Se caracterizan porque van completando los subniveles *s* y *p* de la última capa. Para estos elementos, el número de electrones de la última capa coincide siempre con el número del



Distribución electrónica en los últimos niveles de los grupos de la Tabla periódica



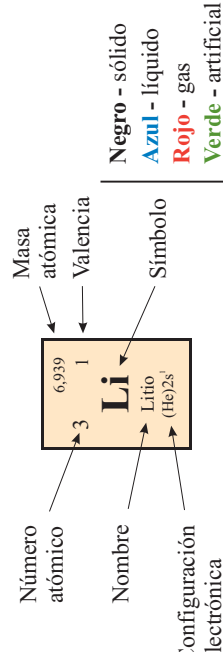
Metales ligeros

TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS

No metales

18
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
18
VIIA
VIA
VA
IVA
IIIA

Grupo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Periodo IA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	1,008 1 H Hidrógeno (1s ¹)																		4,003 2 He Helio (1s ²)
2	6,939 3 Li Litio (He)2s ¹	9,012 4 Be Berilio (He)2s ²																	10 F Flúor (He)2s ² 2p ⁵
3	22,989 11 Na Sodio (Ne)3s ¹	24,312 12 Mg Magnesio (Ne)3s ²																	18 Ar Argón (Ne)3s ² 3p ⁶
4	39,098 19 K Potasio (Ar)4s ¹	40,08 20 Ca Calcio (Ar)4s ²																	36 Kr Cripton (Ar)3d ⁵ 4s ¹ 4p ⁵
5	85,47 37 Rb Rubidio (Kr)5s ¹	87,62 38 Sr Estroncio (Kr)5s ²																	54 Xe Xenón (Kr)4d ⁵ 5s ¹ 5p ⁵
6	132,905 55 Cs Cesio (Xe)6s ¹	137,34 56 Ba Bario (Xe)6s ²																	(222) 86 Rn Radón (Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹ 6p ⁵
7	223 87 Fr Francio (Rn)7s ¹	226 88 Ra Radio (Rn)7s ²																	(222) 86 Rn Radón (Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹ 6p ⁵



Elementos de transición

IB
IIB
VIIB
VIII
VIIIIB
VIIIIB
VIIIIB
VIIIIB
VIIIIB
VIIIIB
VIIIIB
VIIIIB
VIIIIB
VIIIIB
VIIIIB
VIIIIB
VIIIIB
VIIIIB
VIIIIB
VIIIIB

LANTÁNIDOS

58	140,12 Ce (Xe)4f ¹ 6s ²	140,907 59 Pr Praseodimio (Xe)4f ² 6s ²	144,24 60 Nd Neodimio (Xe)4f ³ 6s ²	157,25 61 Pm Prometio (Xe)4f ⁴ 6s ²	158,924 62 Sm Samario (Xe)4f ⁶ 6s ²	162,50 63 Eu Europio (Xe)4f ⁷ 6s ²	164,930 64 Gd Gadolinio (Xe)4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	167,26 65 Tb Terbio (Xe)4f ⁹ 6s ²	168,934 66 Dy Disprosio (Xe)4f ¹⁰ 6s ²	173,04 67 Ho Holmio (Xe)4f ¹¹ 6s ²	174,97 68 Er Erbio (Xe)4f ¹² 6s ²	177,07 69 Tm Tulio (Xe)4f ¹³ 6s ²	178,49 70 Yb Iterbio (Xe)4f ¹⁴ 6s ²	178,49 71 Lu Lutecio (Xe)4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²
89	238,028 90 Th Torio (Rn)6d ¹ 7s ²	231 91 Pa Protactinio (Rn)5f ² 6d ¹ 7s ²	238,03 92 U Uranio (Rn)5f ³ 6d ¹ 7s ²	247 93 Np Neptunio (Rn)5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	247 94 Pu Plutonio (Rn)5f ⁶ 7s ²	247 95 Am Americio (Rn)5f ⁷ 7s ²	247 96 Cm Curio (Rn)5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	254 97 Bk Berquelio (Rn)5f ⁹ 6d ¹ 7s ²	254 98 Cf Californio (Rn)5f ¹⁰ 7s ²	254 99 Es Einstenio (Rn)5f ¹¹ 7s ²	254 100 Fm Fermio (Rn)5f ¹² 7s ²	254 101 Md Mendelevio (Rn)5f ¹³ 7s ²	254 102 No Nobelio (Rn)5f ¹⁴ 7s ²	257 103 Lr Laurencio (Rn)5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²

ACTÍNIDOS

grupo, en caracteres romanos, al que pertenece.

3. Elementos de transición. Son los que van situados en el centro de la tabla, es decir, los grupos señalados con la letra B, o, siguiendo las indicaciones de la IUPAC, los grupos del 3 al 12. Se caracterizan porque van completando el subnivel *d*, situado en la penúltima capa.

4. Elementos de transición interna. Son los lantánidos y los actínidos. Se suelen colocar debajo del resto para no alargar demasiado la tabla. Estos elementos van relleno del subnivel *f* situado en la antepenúltima capa. Así, los lantánidos, situados en el 6° período, completan el subnivel *4f* y los actínidos, colocados en el 7°, el *5f*.

EJEMPLO 7

Dadas las configuraciones electrónicas siguientes:

Elemento A: $1s^2 2s^2 2p^5$

Elemento B: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

Elemento C: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

Indica el grupo y período de cada elemento e identifícalo.

El elemento A tiene estructura de última capa de tipo $s^2 p^5$ por lo que pertenece al grupo 17, el de los halógenos; por el número 2 de dicha capa su período será el segundo; y al tener 9 electrones significa que su número atómico es también 9, lo que lo identifica como el flúor.

El elemento B tiene estructura de última capa de tipo s^2 , por lo que pertenece al grupo 2, el de los alcalinotérreos; por el número 3 de dicha capa su período será el tercero; y al tener 12 electrones significa que su número atómico es también 12, lo que lo identifica como el magnesio.

El elemento C tiene en la penúltima capa orbitales *d* incompletos por lo que pertenece al grupo de metales de transición, y por tener 8 electrones en dicho orbital y 2 electrones en el *4s*, estará incluido en el llamado grupo 10; el número 4 de su última capa nos indica que su período será el cuarto; y al tener 28 electrones significa que su número atómico es también 28, lo que lo identifica como el níquel.

A.19.- Dadas las configuraciones electrónicas siguientes:

A: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^4$; B: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} f^{14} 5s^2 p^6 d^4 6s^2$;

C: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

Indica el grupo y período de cada elemento e identifícalo.

A.20*.- Dado el elemento de $Z = 17$:

a) Escribe su configuración electrónica.

b) Indica a qué grupo y período pertenece.

c) ¿Cuáles son los valores posibles que pueden tomar los números cuánticos de su electrón más externo?

A.21*.- Los átomos de un elemento del 5° período del Sistema Periódico: ¿tienen orbitales «*f*»? ¿tienen electrones en esos orbitales?

Razona las respuestas.

8

PROPIEDADES PERIÓDICAS

Las propiedades físicas y químicas de los elementos se van repitiendo a lo largo del Sistema Periódico. Esto no es más que la consecuencia de que muchas de estas

propiedades dependen de la configuración de la capa de valencia, y ésta es análoga para los elementos de un mismo grupo.

A continuación, describimos cuatro de estas propiedades y cómo varían, de forma general, en el Sistema Periódico. Para sistematizar su estudio y, por tanto, hacerlo más sencillo, podemos considerar que, en una primera aproximación, los electrones externos están atraídos por el núcleo por fuerzas electrostáticas regidas por la ley de Coulomb.

$$F = K \frac{q_1 \cdot q_2}{d^2}$$

Es decir, la intensidad de estas fuerzas depende de la **carga nuclear** (Z) y de la **distancia** a la que se encuentren del núcleo dichos electrones.

8.1 Radios atómico e iónico

El tamaño de los átomos es algo difícil de definir. En el tema anterior, describimos los orbitales atómicos como zonas del espacio donde es probable encontrar al electrón. Esto nos lleva, por tanto, a visualizar la nube electrónica que rodea al átomo como algo indefinido. (Recordemos que el propio principio de incertidumbre impide determinar, simultáneamente, la posición y la velocidad del electrón con total exactitud). Generalmente, se toma el volumen atómico como el que contiene el 90% de la densidad electrónica total alrededor del núcleo.

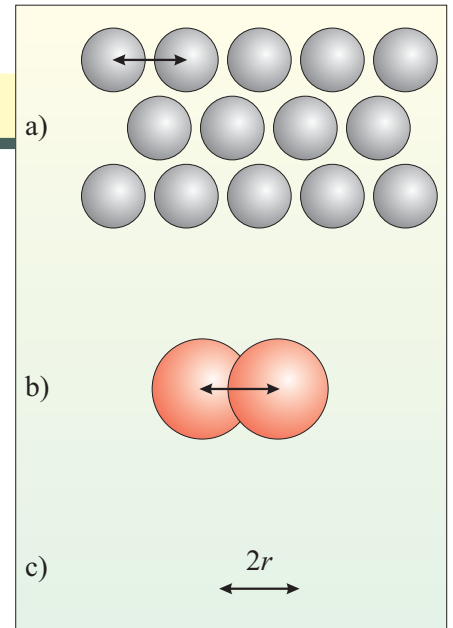
Para medir el tamaño de un átomo se suele usar el **radio atómico**, que se suele definir como:

La mitad de la distancia entre los dos núcleos de dos átomos adyacentes en un sólido metálico, o bien, en el caso de sustancias covalentes, a partir de la distancia entre los núcleos de los átomos idénticos de una molécula.

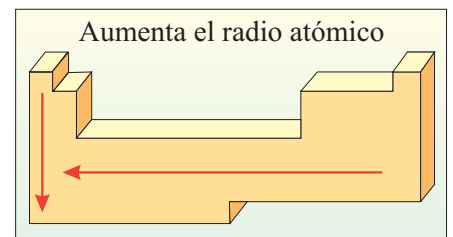
Se debe tener en cuenta que los radios atómicos están determinados en gran medida por la fuerza de atracción entre los electrones del nivel externo y el núcleo. Dentro del Sistema Periódico se observan las siguientes tendencias:

1. En un mismo grupo o familia, el radio aumenta hacia abajo. Esto es debido a que, al pasar de un elemento del grupo al siguiente, aumenta el número de capas electrónicas.

2. En un mismo período, el radio aumenta hacia la izquierda. Ahora, el número de capas de electrones es el mismo, pero al desplazarnos hacia la izquierda disminuye el número atómico, Z , es decir, el número de cargas positivas del núcleo. Esto se traduce en una menor atracción sobre la envoltura electrónica, con el consiguiente aumento del tamaño.



Determinación de radios atómicos en sustancias metálicas (a) y en sustancias covalentes (b). Distancia medida (c)



El radio atómico es una propiedad periódica

Grupo IA	Grupo IIA	Grupo IIIA	Grupo IVA	Grupo VA	Grupo VIA	Grupo VIIA	Grupo VIIIA
Litio	Berilio	Boro	Carbono	Nitrógeno	Oxígeno	Flúor	Neón
Sodio	Magnesio	Aluminio	Silicio	Fósforo	Azufre	Cloro	Argón

Radios atómicos de los elementos del 2º y 3º periodos

A.22.- Consultando la tabla periódica, ordena las siguientes series de elementos en orden creciente de su radio atómico:

- a) P, Si, N.
b) C, Li, Be.

En el caso de los **radios iónicos**, es decir, del radio del ion que puede formar un elemento dado, conviene señalar que:

1. **El radio de un ion positivo, catión, es menor que el de su elemento.** Al ser menor el número de electrones, la carga nuclear efectiva es mayor, con la consiguiente contracción del ion.

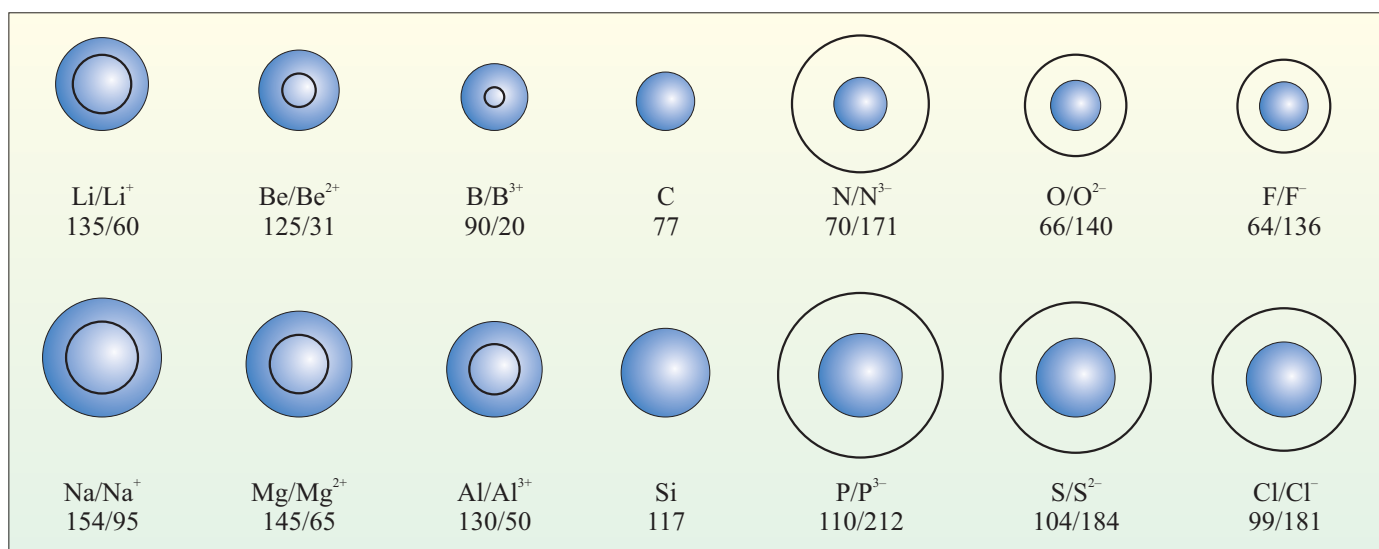
2. **El radio de un ion negativo, anión, es mayor que el de su elemento.** Ahora, al aumentar el número de electrones, se produce una mayor repulsión entre estos, con la consiguiente expansión de la nube electrónica.

3. Se puede observar que existen tendencias paralelas entre el radio atómico y el radio iónico. En un **mismo grupo**, tanto los radios atómicos como los iónicos (catiónicos y aniónicos) **aumentan hacia abajo**, ya que, en ese sentido, se va añadiendo una capa electrónica más. Para los iones derivados de elementos de diferentes grupos, la comparación sólo tiene significado si los iones son isoelectrónicos, es decir, si tienen el mismo número de electrones. Dentro de un **mismo período**, los radios catiónicos y aniónicos de iones isoelectrónicos **disminuyen hacia la derecha**, ya que así aumenta Z y el número de electrones es el mismo, por lo que la nube electrónica será atraída con más fuerza.

Carga nuclear efectiva

En el estudio de las propiedades periódicas, es importante tener en cuenta que muchas de las anomalías son debidas a lo que se denomina **efecto de apantallamiento y carga nuclear efectiva**.

Este apantallamiento origina que al electrón más externo le «llegue» menos atracción del núcleo debido al efecto de pantalla que ejercen los electrones más internos. Consecuentemente con este efecto, se habla de carga nuclear efectiva, que sería la carga nuclear real menos el apantallamiento.



Comparación entre los radios atómicos e iónicos (pm) de los elementos del 2º y 3º periodos

A.23.- Indica, razonando la respuesta, para cada uno de los siguientes pares, cuál de las dos especies es mayor:

- a) Li, Li⁺; b) O, O²⁻; c) N³⁻, F⁻; d) Mg²⁺, Ca²⁺; e) Fe²⁺, Fe³⁺

8.2 Energía de ionización

La **energía de ionización** o potencial de ionización, se define como:

Energía mínima necesaria para arrancar un electrón a un átomo neutro aislado, en su estado fundamental.

Al referirnos a un átomo aislado, macroscópicamente indicamos que la sustancia simple correspondiente debe estar en estado gaseoso y formada por moléculas monoatómicas. Normalmente, el valor de la energía de ionización se expresa referida a un mol de átomos y se representa por E_i .

Para un elemento cualquiera (A), el proceso da origen a la formación de un **ion positivo** o **catión** es:



También existen las energías de ionización sucesivas ($E_i^{2^a}$, $E_i^{3^a}$, ...) que son las necesarias para ir quitando el 2º, 3º y electrones sucesivos del átomo ionizado.

Estas energías son cada vez mayores y en absoluto iguales a la primera, puesto que a medida que desaparecen los electrones hay un exceso de carga positiva del núcleo que atrae con más fuerza a los electrones restantes y, por ello, se precisará más gasto energético para arrancarlos. En caso de que el electrón retirado pertenezca a un nivel inferior, ese gasto energético será mucho más elevado, pues la fuerza de atracción entre el núcleo y el electrón aumenta al disminuir la distancia, según la ley de Coulomb.

Z	Elemento	Primera	Segunda	Tercera	Cuarta	Quinta	Sexta
1	H	1312					
2	He	2373	5251				
3	Li	520	7300	11815			
4	Be	899	1757	14850	21005		
5	B	801	2430	3660	25000	32820	
6	C	1086	2350	4620	6220	38000	47261
7	N	1400	2860	4580	7500	9400	53000
8	O	1314	3390	5300	7470	11000	13000
9	F	1680	3370	6050	8400	11000	15200
10	Ne	2080	3950	6120	9370	12200	15000

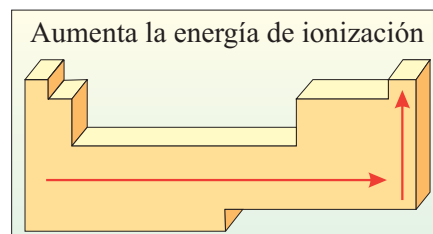
Energías de ionización (kJ/mol) de los 10 primeros elementos

En cuanto a cómo varía esta propiedad en el Sistema Periódico, en general, se observa que:

1. Dentro de un **mismo grupo**, la energía de ionización **aumenta hacia arriba**. Esto es debido a que, al pasar de un elemento al siguiente por encima en ese grupo, consideramos una capa electrónica menos. Ahora, los electrones periféricos estarán más fuertemente atraídos y, por tanto, habrá que comunicar más energía para arrancarlos.

2. En un **mismo período**, en general, la energía de ionización **aumenta hacia la derecha**. Ahora, en ese mismo sentido, también va aumentando la carga nuclear (Z) y disminuye el radio, lo que se traduce en una mayor atracción del núcleo sobre el electrón. Por tanto, será necesaria más energía para arrancarle del átomo.

No obstante, surgen algunas pequeñas **irregularidades** correspondientes a los átomos con subniveles llenos o semillenos, que gozan de mayor estabilidad (por ejemplo, Be: $1s^2 2s^2$ y N: $1s^2 2s^2 2p^3$).



A.24.- Indica, razonando la respuesta:

- a) ¿Qué elemento debe tener menor la primera energía de ionización: el oxígeno o el azufre?
b) ¿Qué elemento debe tener mayor la segunda energía de ionización: el litio o el berilio?

A.25*.- a) Escribe las configuraciones electrónicas de los iones siguientes: Na^+ ($Z=11$) y F^- ($Z=9$).

- b) Justifica que el ion Na^+ tiene menor radio que el ion F^- .
c) Justifica que la energía de ionización del sodio es menor que la del flúor.

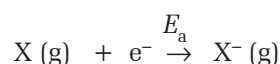
8.3 Afinidad electrónica

La afinidad electrónica o electroafinidad, se define como:

La energía necesaria para que un átomo aislado en su estado fundamental capte un electrón libre.

Se expresa siempre referida a un mol de átomos y se representa por E_a .

Para un elemento cualquiera (X), el proceso da origen a la formación de un **ion negativo o anión**:

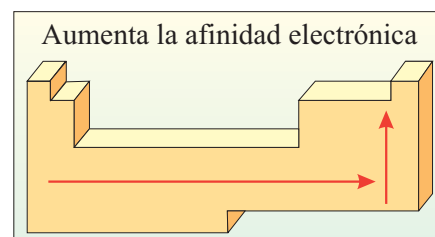


Generalmente, $E_a < 0$, es decir, energía desprendida, lo que significa que el **ion formado es más estable** que el átomo neutro. Las electroafinidades son negativas en todos los grupos excepto en los alcalinotérreos, el grupo 12 y en los gases nobles, pues estos elementos tienen completos sus orbitales y, por tanto, hay que aportar energía para conseguir vencer la repulsión al incorporar un nuevo electrón.

En el Sistema Periódico, la afinidad electrónica varía aproximadamente, en valor absoluto, de la misma forma que la energía de ionización. En un período aumenta hacia la derecha y en un grupo aumenta hacia arriba, puesto que así el núcleo manifiesta con mayor poder su fuerza atractiva.

Elemento	E_a (kJ/mol)
F	-328
Cl	-349
Br	-325
I	-295

Afinidades electrónicas de los halógenos



EJEMPLO 8

Dados las configuraciones electrónicas del estado fundamental de elementos neutros:

A: $1s^2 2s^2 2p^2$

B: $1s^2 2s^2 2p^5$

C: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

D: $1s^2 2s^2 2p^4$

Identifica los elementos y razona cuáles de ellos es previsible que presente el mayor y el menor valor de:

- a) La energía de ionización.
b) La afinidad electrónica.
c) El radio atómico.

Los elementos cuya configuración se presenta, son todos ellos elementos representativos del segundo período, excepto el C que pertenece al cuarto. Dados los electrones de su capa de valencia podemos decir que el A es el carbono, el B es el flúor, el D es el oxígeno y el C es un metal alcalino, en concreto, el potasio.

a) Conociendo cómo varía la energía de ionización dentro de un mismo período, nos encontramos que será B (el flúor) el elemento más situado a la derecha y también más arriba en la Tabla periódica. Por tanto, será el elemento que presente mayor valor de la energía de ionización. El potasio (el C) es el que está más a la izquierda y más abajo en la Tabla. Por ello, le corresponderá el valor más bajo. En el caso del flúor, comparado con los otros elementos de su período (carbono y oxígeno), su mayor carga nuclear y menor radio atómico hacen que los electrones de su última capa sufran una atracción mayor desde el núcleo, por lo que se necesita más trabajo para arrancar uno de ellos. En el potasio, con dos capas más que los otros elementos, los electrones están bastante más alejados del núcleo y la fuerza de atracción será menor.

b) La afinidad electrónica y la energía de ionización son propiedades muy relacionadas entre sí. Por ello, la respuesta es la misma del apartado anterior.

c) El potasio, con dos capas electrónicas más que los otros tres elementos, presentará el mayor radio atómico. El flúor tendrá el valor más pequeño de esta magnitud, al tener mayor número atómico, es decir, mayor carga nuclear, y por tanto, mayor atracción sobre la nube electrónica más externa, que causará que ésta se encuentre más cerca del núcleo.

A.26*.- Cuatro elementos que llamaremos A, B, C y D tienen, respectivamente, los números atómicos: 2, 11, 17 y 26. Indica:

- El grupo y el período al que pertenecen.
- ¿Cuáles son metales?
- El elemento que tiene mayor afinidad electrónica en valor absoluto.

8.4 Electronegatividad

Esta propiedad periódica nos da una **medida de la tendencia que tiene un elemento a tomar electrones**, y podemos definirla como:

La capacidad que tiene un átomo de un elemento dado a atraer hacia sí el par (o pares) de electrones compartidos de un enlace covalente.

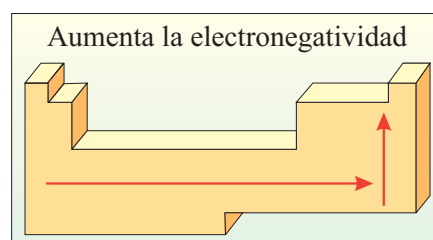
La electronegatividad es una propiedad íntimamente relacionada con dos de las que hemos visto anteriormente. Así, elementos con altos valores de energías de ionización y afinidades electrónicas, tendrán valores elevados de electronegatividad. Por tanto, su variación en el Sistema Periódico será análoga.

En un período aumentan hacia la derecha y en un grupo hacia arriba.

Por otro lado, la electronegatividad sirve para reflejar el mayor o menor carácter metálico de los elementos. Así, elementos con **alta electronegatividad** serán **no metales**; y por el contrario, aquellos con **baja electronegatividad**, serán **metales**.

Por tanto, **el carácter metálico variará** en el Sistema Periódico de **forma inversa a** como lo hace **la electronegatividad**. Según esto, el elemento más electronegativo será el flúor, y el más electropositivo, es decir, el de mayor carácter metálico, el cesio (el francio, no presenta interés químico).

Existen varias escalas de electronegatividades, siendo la más utilizada la propuesta por el químico **Linus Pauling** en 1932 (premio Nobel de Química en 1954, y premio Nobel de la Paz en 1962) a partir del estudio de las energías de enlace. La tabla muestra dicha escala y sus valores, donde se observa que no están incluidos los gases nobles debido a su tendencia, prácticamente nula, a formar enlaces covalentes.



H 2,1																		
Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0		
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0		
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8		
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5		
Cs 0,7	Ba 0,9	La-Lu 1,0-1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2		
Fr 0,7	Ra 0,9																	

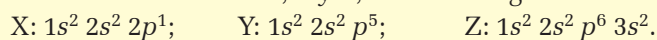
Escala de electronegatividades de Pauling de los elementos comunes

A.27.- a) Escribe la configuración electrónica de los elementos cuyos números atómicos son respectivamente 15, 17 y 19.

b) ¿En qué grupo y período de la tabla periódica está situado cada elemento?

c) Indica, justificando la respuesta, el elemento de mayor energía de ionización y el que tiene mayor carácter metálico.

A.28*.- Los átomos neutros X, Y y Z, tienen las siguientes configuraciones:



a) Indica el grupo y el período en el que se encuentran.

b) Ordénalos, razonadamente, de menor a mayor electronegatividad.

A.29*.- Dados los elementos A ($Z = 13$), B ($Z = 9$) y C ($Z = 19$):

a) Escribe sus configuraciones electrónicas.

b) Ordénalos de menor a mayor electronegatividad.

c) Razona cuál tiene mayor volumen.

ACTIVIDADES DE RECAPITULACIÓN

1. ¿Qué radiación se propaga con mayor velocidad en el vacío, los rayos X o las ondas de radio?

2. ¿Qué significa que la energía sólo se puede absorber o emitir en valores discretos?

3. Si la luz azul tiene una longitud de onda del orden de 450 nm y la luz naranja de 620 nm, ¿qué radiación es más energética, una luz azul o una luz naranja? ¿Por qué? Utilizando las fórmulas estudiadas en la unidad, calcula la energía que lleva asociada un fotón de cada una de estas radiaciones.

$$E_{\text{fotón}} (\text{azul}) = 4,4 \cdot 10^{-19} \text{ J}; \quad E_{\text{fotón}} (\text{naranja}) = 3,2 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

4. a) ¿Por qué los espectros de emisión son discontinuos?

b) ¿Qué indica cada línea?

5*. La energía de ionización del estado fundamental del sodio es $495,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

a) Calcula la energía necesaria para ionizar 10 g de sodio gaseoso desde su estado fundamental.

b) Expresa el valor de la energía de ionización en eV átomo^{-1} .

c) Calcula la longitud de onda de la radiación capaz de ionizar el sodio gaseoso.

$$\text{a) } E = 215,6 \text{ kJ; b) } E_i = 5,15 \text{ eV/átomo; c) } \lambda = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

6. a) ¿Qué se quiere decir cuando se expresa que un átomo está excitado? ¿Este átomo gana o pierde energía?

b) Explique en qué consiste el efecto Zeeman. ¿Qué número cuántico es necesario introducir para explicar este efecto?

7. ¿Qué valores puede tomar el número cuántico m , para: a) un orbital $3s$; b) un orbital $4d$; c) un orbital $2p$?

8. ¿Con qué números cuánticos están asociados las siguientes afirmaciones?: a) la orientación espacial del orbital; b) la forma del orbital; c) la energía del orbital en ausencia de un campo magnético; d) el volumen efectivo del orbital.

9. ¿Cuántos orbitales podrían existir en el quinto nivel energético de un átomo? De ellos, ¿cuántos pueden ser s , p , d y f ?

10. ¿Tienen los orbitales $3p_x$, $3p_y$ y $3p_z$ la misma energía?

11*. Dados los siguientes grupos de números cuánticos (n, l, m) : $(3, 2, 0)$; $(2, 3, 0)$; $(3, 3, 2)$; $(3, 0, 0)$; $(2, -1, 1)$; $(4, 2, 0)$. Indica: a) ¿Cuáles no son permitidos y por qué. b) Los orbitales atómicos que se corresponden con los grupos cuyos números cuánticos sean posibles.

12*. a) Indica cuáles de los siguientes grupos de números cuánticos son posibles para un electrón en un átomo: $(4, 2, 0, +1/2)$; $(3, 3, 2, -1/2)$; $(2, 0, 1, +1/2)$; $(3, 2, -2, -1/2)$; $(2, 0, 0, -1/2)$.

b) De las combinaciones de números cuánticos anteriores que sean correctas, indica el orbital donde se encuentra el electrón.

c) Enumera los orbitales del apartado anterior en orden creciente de energía.

13. El ion positivo de un elemento X tiene la siguiente configuración electrónica: $X^{2+}: 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^3$.

a) ¿Cuál es el número atómico de X?

b) ¿Cuál es la configuración de su ion X^{3+} , expresada en función del gas noble que lo antecede?

14*. Los números atómicos de los elementos A, B y C son, respectivamente, 19, 33 y 36.

a) Escribe las configuraciones electrónicas de estos elementos.

b) Indica qué elementos, de los citados, tienen electrones desapareados.

c) Indica los números cuánticos que caracterizan a esos electrones desapareados.

15*. Indica de forma razonada y para un orbital $3s$ de un átomo:

a) El valor de los números cuánticos, n , l y m de los electrones situados en aquel orbital.

b) Cuáles son los valores posibles del cuarto número cuántico del electrón.

c) Por qué en este orbital no puede haber más de dos electrones.

16. Un elemento A se encuentra en el 4º período y en el grupo 2. Otro elemento B presenta la configuración electrónica del gas noble del 3º período cuando se encuentra en forma de anión divalente. El elemento C tiene en su núcleo 31 protones.

a) Escribe las configuraciones electrónicas de los tres elementos en su estado fundamental.

b) Indica cuál de ellos tiene mayor carácter no metálico y ordénalos en orden decreciente de su primera energía de ionización.

17. Sabiendo que el número atómico del flúor es 9, escribe la configuración electrónica de la capa de valencia del cloro.

18*. La configuración electrónica de un átomo excitado de un elemento es $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 5s^1$. Razona cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas y cuáles falsas para ese elemento:

- a) Pertenece al grupo de los alcalinos.
- b) Pertenece al período 5 del sistema periódico.
- c) Tiene carácter metálico.

19*. El número de electrones de los elementos A, B, C, D y E es 2, 9, 11, 12 y 13, respectivamente. Indica, razonando la respuesta, cuál de ellos:

- a) Corresponde a un gas noble.
- b) Es un metal alcalino.
- c) Es el más electronegativo.

20*. Dadas las siguientes configuraciones electrónicas de la capa de valencia: 1) ns^1 ; 2) $ns^2 np^4$; 3) $ns^2 np^6$:

- a) Indica el grupo al que corresponde cada una de ellas.
- b) Nombra dos elementos de cada uno de los grupos anteriores.

21*. Para un átomo de número atómico $Z = 50$ y número másico $A = 126$:

- a) Indica el número de protones, neutrones y electrones que posee.
- b) Escribe su configuración electrónica.
- c) Indica el grupo y el período al que pertenece el elemento correspondiente.

22*. La configuración electrónica del ion X^{3-} es $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6$.

- a) ¿Cuál es el número atómico y el símbolo de X?
- b) ¿A qué grupo y período pertenece este elemento?
- c) Razona si el elemento X posee electrones desapareados.

23*. Dadas las especies: Cl^- ($Z = 17$), K^+ ($Z = 19$) y Ar ($Z = 18$):

- a) Escribe la configuración electrónica de cada una de ellas.
- b) Justifica cuál tendrá un radio mayor.

24*. a) Justifica por qué la primera energía de ionización disminuye al descender en un grupo de la Tabla periódica.
b) Dados los elementos F, Ne y Na, ordénalos de mayor a menor energía de ionización.

25*. Los números atómicos de los elementos A, B y C son respectivamente 20, 27 y 34.

- a) Escribe la configuración electrónica de cada elemento.
- b) Indica qué elemento es el más electronegativo y cuál el de mayor radio.
- c) Indica razonadamente cuál o cuáles de los elementos son metales y cuál o cuáles no metales.

2

ENLACE QUÍMICO



1

ENLACE QUÍMICO: SUS TIPOS

En la unidad anterior hemos estudiado la estructura interna de los átomos: el núcleo y la corteza electrónica, y sus propiedades cuando están aislados. Pero en la naturaleza los átomos casi nunca se encuentran aislados, sino fuertemente unidos entre sí por medio de enlaces químicos.

Aunque en la naturaleza existen sustancias como los gases nobles y algún metal en estado gaseoso como el mercurio, que están constituidos por moléculas monoatómicas (es decir, por átomos aislados), en general las sustancias se encuentran formadas por agrupaciones de átomos 2, 3, 4, etc., e incluso millones de átomos, por ejemplo, el oxígeno (O_2), el agua (H_2O) o el diamante, formado por una red de millones de átomos de carbono unidos entre sí.

Se llama **enlace químico** a cualquiera de los mecanismos de unión química entre átomos.

Cuando se produce un enlace químico, el sistema formado por los átomos enlazados tiene menor energía potencial que los átomos separados; es decir, que la entidad formada (molécula, cristal...) es más estable que los átomos por separado.

A la capacidad de combinación que tiene un átomo se le llama **valencia**. Así diremos que un átomo es monovalente si sólo forma un enlace, divalente si forma dos, etc.

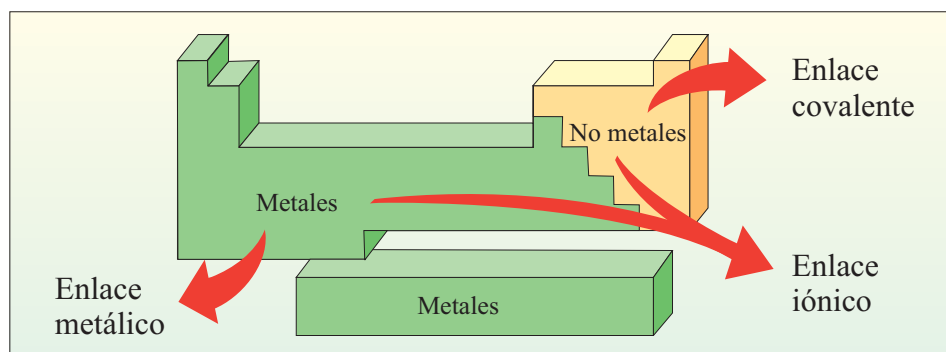
Tipos de enlace químico

Se conocen tres tipos de enlace químico: iónico, covalente y metálico

1. **Enlace iónico.** Es típico de la combinación de metales con no metales. Se produce por transferencia de electrones del metal al no metal, formándose iones que se atraen electrostáticamente. Ejemplos: cloruro de sodio ($NaCl$), yoduro de plomo (PbI_2), etc.

2. **Enlace covalente.** Es característico de las uniones entre elementos no metálicos. La unión entre átomos se produce por compartición de electrones. Ejemplos: oxígeno (O_2), agua (H_2O), metano (CH_4), etc.

3. **Enlace metálico.** Como su nombre indica es típico de los metales, ya sea entre átomos del mismo elemento o entre átomos de elementos diferentes. Se produce por compartición de electrones entre muchos átomos lo que da lugar a electrones deslocalizados. Ejemplos: sodio (Na), hierro (Fe), aluminio (Al), etc.



Naturaleza electrónica del enlace químico

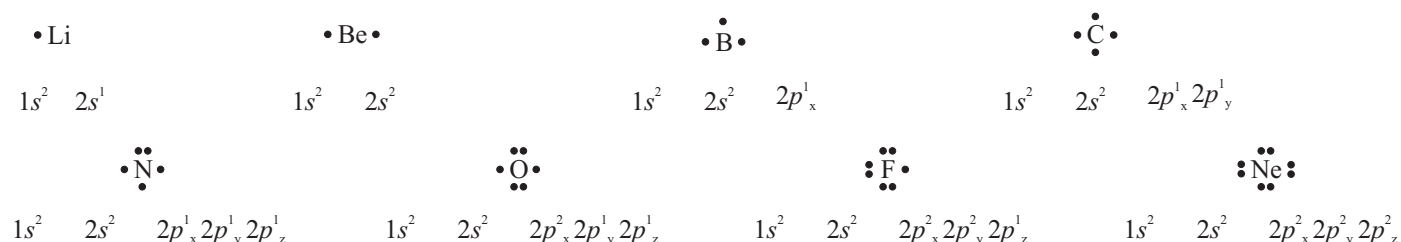
Lewis, Laugmur y Kossel propusieron una naturaleza electrónica para el enlace químico, relacionando la actividad química con la estructura electrónica.

Lewis dividió a los electrones del átomo en dos grupos:

- Electrones internos.
- Electrones de valencia: electrones de la capa más externa del átomo

Sólo los electrones de valencia eran responsables del enlace. Por ello con objeto de destacar los electrones de valencia, se utilizan los llamados diagramas de puntos de Lewis, en los que figura el símbolo del elemento rodeado por tantos puntos como electrones de valencia posea.

El número de electrones de la capa más externa es igual al número de grupo de la Tabla Periódica al que pertenece el elemento, esta regla se cumple para los elementos representativos. Así, por ejemplo, los diagramas de puntos de los elementos del segundo período son:



Los gases nobles presentan una distribución electrónica de máxima estabilidad, con los orbitales s y p de valencia ocupados por completo (s^2p^6); es decir, con 8 electrones (excepto, naturalmente, el He). Los demás elementos poseen incompletos sus niveles de valencia, y de ahí su mayor o menor reactividad.

En general, cuando se unen dos elementos representativos, tienden ambos a alcanzar estructura de gas noble, bien por captación o cesión de electrones (enlace iónico), bien compartiendo uno o varios pares de ellos (enlace covalente). Esta observación, establecida por Kossel y Lewis (1916), se conoce como regla del octeto:

Los átomos tienden a ganar, a perder o a compartir electrones hasta quedar rodeados de ocho electrones de valencia.

Como los átomos del gas noble helio sólo tiene dos electrones con los que completa su capa de valencia, átomos como los de hidrógeno o los de litio tienden a rodearse de dos en lugar de ocho electrones.

La regla del octeto, aunque muy útil, tiene muchas excepciones, como vamos a ver. Se cumple, y no siempre, en los átomos incluidos en los tres primeros períodos.

Las **limitaciones** de esta regla son evidentes:

• **Octeto expandido:** algunos elementos a partir del tercer período, al tener orbitales d , pueden rodearse de más de ocho electrones; por ejemplo, en el PCl_5 el fósforo está unido con cinco átomos de cloro por lo que tendrá diez electrones a su alrededor.

• **Octeto incompleto:** algunos elementos se estabilizan con menos de ocho electrones a su alrededor, por ejemplo el BF_3 en donde el boro está rodeado sólo por seis electrones.

Sean unas u otras configuraciones, la formación espontánea de un enlace es una

manifestación de la tendencia de cada átomo a alcanzar la ordenación electrónica **más estable** posible. Es decir, la molécula formada representa un estado de **menor energía** que los átomos aislados.

A.1.- Tenemos tres elementos cuyo nivel de valencia es: 1) ns^2 ; 2) ns^2p^6 ; 3) ns^2p^4 . Explica la tendencia a captar o perder electrones de cada uno de ellos.

2

ENLACE IÓNICO

Cuando se encuentra un elemento muy electronegativo (p. ej., Cl) con otro de carácter muy poco electronegativo (electropositivo), (p. ej., Na), es decir, dos elementos de **electronegatividad muy diferente**, se forma entre ellos un **enlace iónico**.

Ocurre entre ellos una transferencia de uno o varios electrones del átomo del elemento de baja electronegatividad al de alta, con lo que se forman los iones de los respectivos elementos: el positivo o **catión** y el negativo o **anión**, que quedan unidos por **atracción electrostática**. Se forma así una red cristalina en la que un ion se rodea de otros de signo contrario constituyendo una red ordenada que se extiende indefinidamente por el espacio. En esto consiste el enlace iónico.

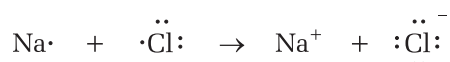
Por ejemplo, veamos cómo se formaría el enlace en el cloruro de sodio (NaCl):

Átomos neutros:

Na ($Z = 11$): $1s^2 2s^2p^6 3s^1$

Cl ($Z = 17$): $1s^2 2s^2p^6 3s^2p^5$

Se produce la transferencia de un electrón del átomo de sodio al átomo de cloro, formándose los iones:



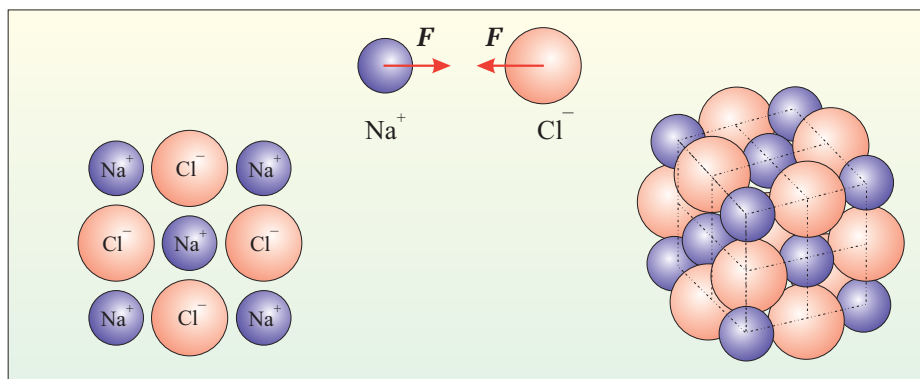
Iones estables formados:

Na^+ ($Z = 11$): $1s^2 2s^2p^6$; que tiene configuración electrónica de gas noble [Ne]

Cl^- ($Z = 17$): $1s^2 2s^2p^6 3s^2p^6$; que tiene configuración electrónica de gas noble [Ar]

Llamamos **electrovalencia** al número de electrones que un átomo gana o pierde para convertirse en un ion.

Un enorme número de cationes y aniones se atraen electrostáticamente, dando lugar a una estructura tridimensional ordenada de iones llamada **crystal iónico**.



Estructura cristalina del NaCl

Cada ion está rodeado de iones de signo contrario y ejerce una atracción sobre ellos, pero al mismo tiempo una repulsión sobre los iones de igual signo. Cuando se forma el enlace se alcanza un equilibrio entre las atracciones y las repulsiones, formándose el compuesto iónico que es más estable que los átomos por separado.

El número de iones que rodea a cada ion de signo contrario se llama **índice de coordinación** de este último, I_c . En el NaCl, para cada ion $I_c = 6$.

El tipo de red depende del tamaño relativo de los iones y del número de cargas de estos. En el caso del NaCl, donde el radio del ion Cl^- es casi el doble del Na^+ , alrededor del Na^+ sólo pueden situarse seis iones Cl^- ; es decir, $I_c(\text{Na}^+) = 6$. Como, además, tiene que haber igual número de iones Na^+ y Cl^- , esto impone también que $I_c(\text{Cl}^-) = 6$.

De todo ello resulta una red en la que cada ion ocupa el centro de un octaedro regular, en cuyos seis vértices se sitúan iones de signo contrario. Esta propiedad geométrica la cumple una red cúbica centrada en las caras.

Finalmente, podemos indicar que los cristales iónicos están formados por un altísimo número de cationes y aniones que se rodean mutuamente atraídos por fuerzas eléctricas y por tanto, en estas sustancias **no podemos hablar de moléculas**, formadas por un conjunto limitado de átomos, ya que, en todo caso, sería todo el cristal una gran macromolécula. Por ello, la fórmula de una sustancia iónica sólo indica la proporción entre cationes y aniones que existe en el cristal iónico.

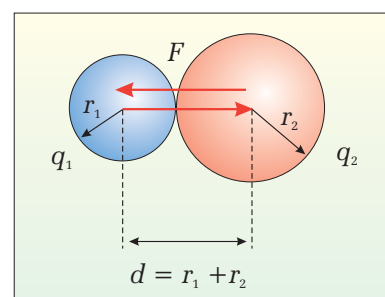
Cuando se forma el cristal a partir de los iones aislados, se libera una gran cantidad de energía, ya que el cristal iónico es mucho más estable que los iones sueltos. A esta energía desprendida se le llama **energía reticular o de red**. La podemos definir como sigue:

La **energía reticular o de red**, E_r , de una sustancia iónica es la energía desprendida en la formación de un mol de compuesto iónico sólido a partir de los correspondientes iones en fase gaseosa.

Como en el enlace iónico los iones se atraen por fuerzas electrostáticas que se pueden calcular mediante la ley de Coulomb:

$$F = K \frac{q_1 \cdot q_2}{d^2}$$

Podemos deducir que estas fuerzas serán tanto mayores cuanto mayor sea la carga de los iones y menor la distancia que los separa. Por tanto, la energía reticular será tanto mayor cuanto más lo sean las cargas de los iones y menor sea su tamaño.



A.2*.- Supongamos que los sólidos cristalinos CsBr, NaBr y KBr cristalizan con el mismo tipo de red.

- Ordénalos de mayor a menor según su energía reticular. Razona la respuesta.
- Justifica cuál de ellos será menos soluble en agua.

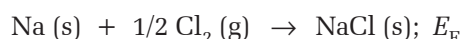
2.1 Ciclo de Born-Haber

El ciclo de Born-Haber es un artificio teórico que se utiliza para calcular la energía reticular o, con más asiduidad, la afinidad electrónica, dado que es difícil medirla por métodos directos.

Cuando realizamos una reacción de formación o síntesis de una sustancia iónica, se desprende energía, que para un mol de compuesto iónico, formado a partir de las sustancias simples que correspondan, denominamos energía de formación. La estu-

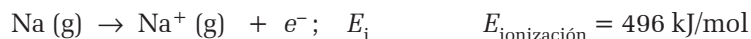
diaremos con más detalle en próximos capítulos.

Vamos a estudiar el caso concreto del NaCl: la reacción de formación será:

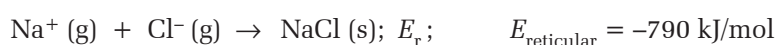


Podemos imaginar que el proceso se realiza en varios pasos:

Para formar los iones Na^+ y Cl^- , el metal habrá de separar sus átomos entre sí (sublimación), y luego perder un electrón cada uno; el no metal, tendrá, primero, que romper la molécula (disociación) y, a continuación, captar un electrón cada átomo. Esto es:



Una vez que tenemos los iones Na^+ (g) y Cl^- (g), su unión dará lugar al compuesto iónico y se liberará la correspondiente energía reticular:



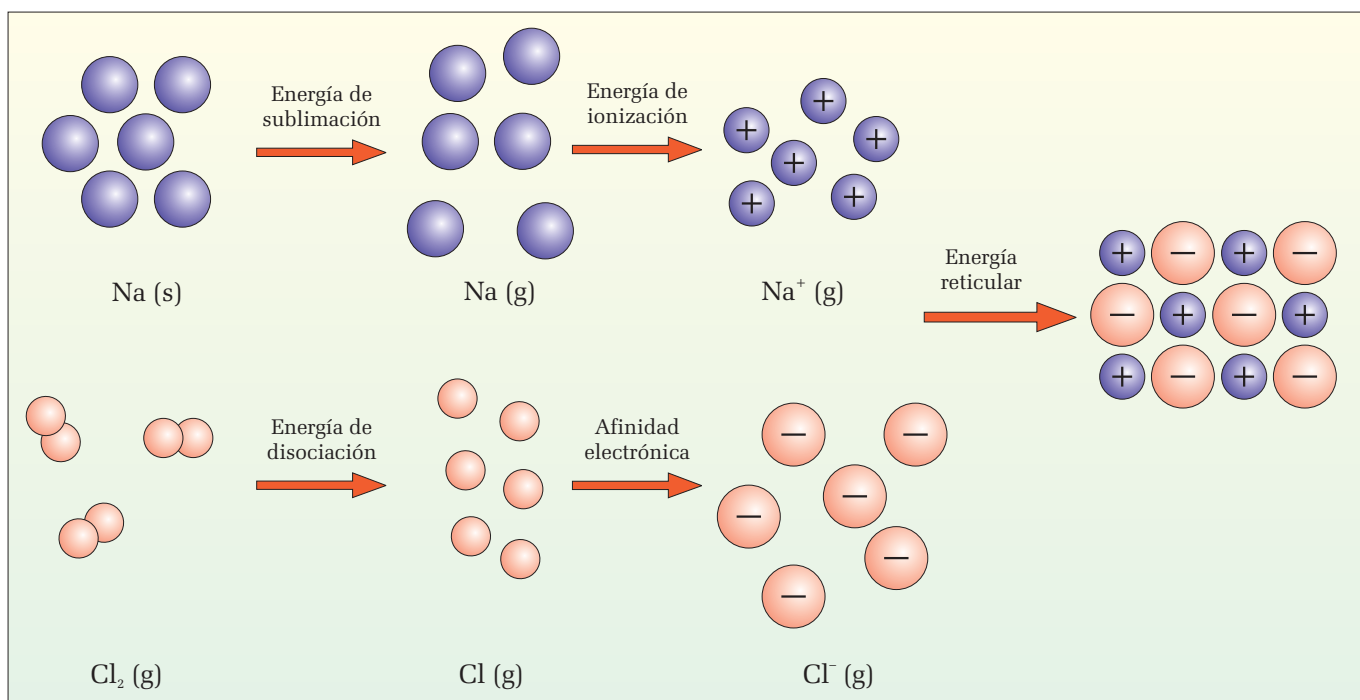
Como partimos de la misma situación: sodio en estado sólido y cloro en estado gaseoso y llegamos al mismo final: el cloruro de sodio sólido, la energía puesta en juego por ambos caminos debe ser la misma según el principio de conservación. Podemos escribir, por tanto, la siguiente ecuación:

$$E_F = E_S + E_i + 1/2 E_d + E_{af} + E_r$$

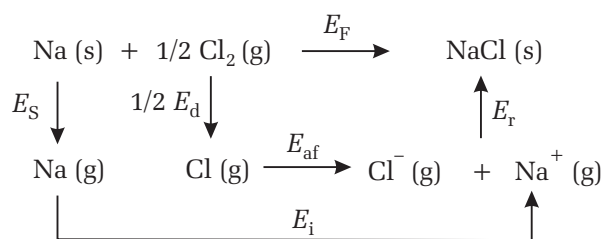
$$E_F = 109 + 496 + 1/2 \cdot 244 + (-348) + (-790) = -411 \text{ kJ}$$

Por lo que la energía de formación del NaCl es: $E_F = -411 \text{ kJ/mol}$

El proceso de formación del NaCl sólido a partir de sus elementos, se puede esquematizar como se muestra en la figura:



El desarrollo que hemos seguido constituye lo que se llama **ciclo de Born-Haber** (más adelante, veremos que es un caso particular de la ley de Hess). La figura muestra un diagrama energético del proceso seguido.

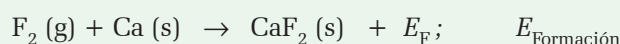


$$E_F = E_S + E_i + 1/2 E_d + E_{af} + E_r$$

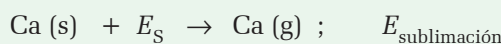
EJEMPLO 1

Indica cómo aplicarías el ciclo de Born-Haber para el cálculo de la energía reticular del fluoruro de calcio.

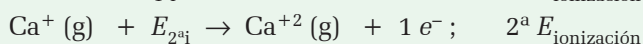
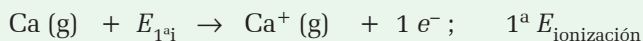
En primer lugar escribimos la reacción macroscópica de formación que tiene lugar:



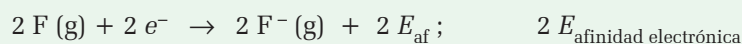
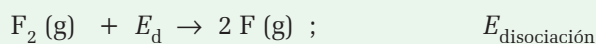
Las sustancias implicadas deben estar en estado gaseoso antes de ganar o perder electrones, por lo que la primera etapa a considerar es la sublimación del calcio:



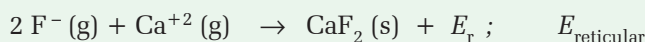
El calcio cederá dos electrones para quedar con estructura estable s^2p^6 mediante dos etapas de ionización sucesivas, ya que como vimos en el capítulo anterior la energía necesaria para sacar el segundo electrón es mayor que para el primero:



Las siguientes etapas tendrían que ver con la disociación y posterior ionización del flúor:



Por último, la etapa de formación del cristal:



Sumando las ecuaciones anteriores observamos que se obtiene la reacción macroscópica de formación del fluoruro de calcio, por tanto podemos escribir que:

$$E_F = E_S + E_{1^{ai}} + E_{2^{ai}} + E_d + 2E_{af} + E_r$$

$$E_r = E_F - E_S - E_{1^{ai}} - E_{2^{ai}} - E_d - 2E_{af}$$

A.3.- A partir de los datos que se dan a continuación, calcula la energía reticular del $\text{AlCl}_3 \text{ (s)}$ mediante el ciclo de Born-Haber.

Datos: calor estándar de formación del $\text{AlCl}_3 \text{ (s)} = -704,2 \text{ kJ mol}^{-1}$; calor de sublimación del $\text{Al (s)} = 330 \text{ kJ mol}^{-1}$; energía de disociación del $\text{Cl}_2 \text{ (g)} = 244 \text{ kJ mol}^{-1}$; 1ª energía de ionización del $\text{Al (g)} = 577,6 \text{ kJ mol}^{-1}$; 2ª energía de ionización del $\text{Al (g)} = 1817 \text{ kJ mol}^{-1}$; 3ª energía de ionización del $\text{Al (g)} = 2745 \text{ kJ mol}^{-1}$; afinidad electrónica del $\text{Cl (g)} = -348 \text{ kJ mol}^{-1}$.

2.2 Propiedades de los compuestos iónicos

Puntos de fusión y ebullición y solubilidad

El enlace iónico es un enlace fuerte y se necesita mucha energía para romperlo y separar los iones de la red cristalina. La ruptura de la red se puede producir por:

1. Por calentamiento, el compuesto pasará primero, de sólido a líquido y, si se sigue calentando, de líquido a gas.

2. Por disolución, se produce el fenómeno conocido como solvatación, que consiste en que las moléculas de disolvente rodean a los iones y los separan de la estructura cristalina.

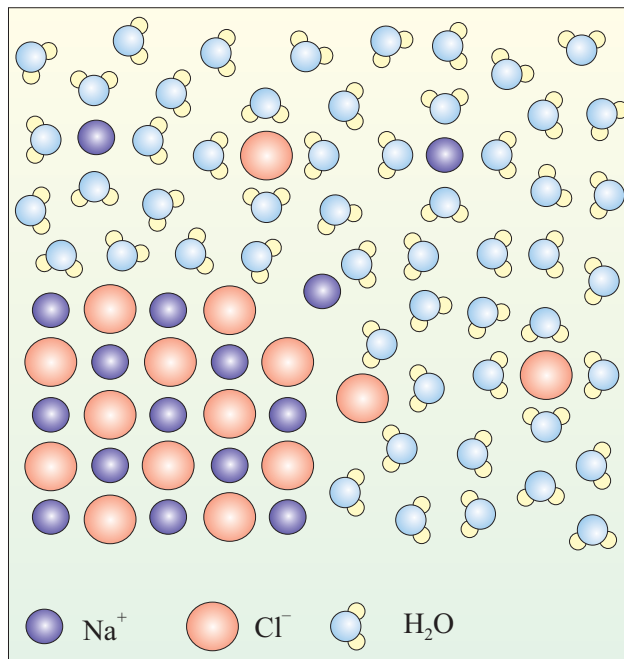
El primer método requiere altas temperaturas por lo que los compuestos iónicos tendrán puntos de fusión y ebullición elevados; el segundo exige disolventes muy polares, como el agua.

En ambos casos, se destruye el cristal iónico y habrá que aportar una gran energía: la energía de red. Por ello, los puntos de fusión y ebullición aumentan y la solubilidad en agua disminuye al aumentar la carga de los iones y al disminuir el radio iónico.

A.4.- Escribe las fórmulas de tres sales iónicas formadas con iones de los grupos 1 y 17 de la Tabla periódica y ordénalas según su solubilidad en agua. Justifica dicho orden.

A.5.- Ordenar las siguientes sustancias iónicas según sus puntos de fusión creciente y justificar dicha ordenación: KCl, CsI, CsCl, BeO.

A.6.- Justifica los valores que aparecen en la tabla de la derecha, respecto a los puntos de fusión de los óxidos de magnesio y calcio.



Solvatación (hidratación) del cloruro de sodio

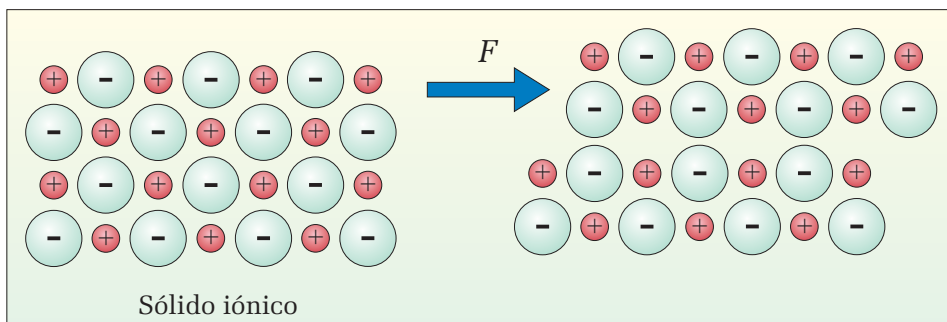
Compuesto	E_r (kJ/mol)	P. F. (°C)
NaF	923	993
NaCl	790	801
NaBr	736	750
NaI	686	662
KF	821	858
KCl	699	772
KBr	689	735
KI	632	680
MgCl ₂	2326	714
CaCl ₂	2223	782
MgO	3890	2800
CaO	3401	2614

Energías reticulares y puntos de fusión de algunos compuestos iónicos

La dureza es la dificultad que opone una sustancia a ser rayada. Por tanto, rayar una sustancia es romper enlaces. La dureza se mide con la escala de Mohs, que va del 1 al 10. El diamante, valor 10, es la sustancia más dura que hay.

Propiedades mecánicas

Referente a las propiedades mecánicas, los sólidos iónicos son **duros**, lo que revela fuerzas elevadas entre los iones, pero al mismo tiempo **quebradizos (frágiles)**. Esto se debe a que, al ser golpeado y distorsionarse el cristal, se produce una aproximación entre iones del mismo signo, que se repelen entre sí.



Conductividad eléctrica

Los sólidos iónicos son malos conductores, puesto que los electrones están firmemente sujetos por los iones, los cuales permanecen fijos en la red. En cambio, en estado líquido (fundidos), al poder moverse los iones, conducen la corriente eléctrica (conducción electrolítica).

Disueltos en agua también conducen la corriente eléctrica, puesto que los iones han sido separados de la red y también se encuentran libres para moverse. Cualquier sustancia que se comporte así se dice que es un **electrólito**; en caso contrario, es un **no electrólito**.

3

ENLACE COVALENTE

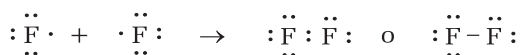
3.1 Teoría de Lewis

La mayoría de las sustancias con las que tratamos cotidianamente (el agua, el oxígeno, el azúcar, la cera, los plásticos) suelen estar formadas por **moléculas**. Aunque el concepto de molécula se remonta al siglo XVII, no fue sino a principios del siglo XX que los químicos entendieron cómo y por qué se forman las moléculas. El primer avance importante surgió con la proposición de **Gilbert Lewis** de que la formación de un enlace químico implica que los átomos compartan electrones. Lewis describió la formación de un enlace químico en el hidrógeno como:



Este tipo de apareamiento de electrones es un ejemplo de enlace covalente, un enlace en el que dos electrones son compartidos por dos átomos. Los compuestos covalentes son aquellos que sólo contienen enlaces covalentes. Para simplificar, el par de electrones compartido se representa a menudo como una sola línea. Así, el enlace covalente de la molécula de hidrógeno se puede escribir como H–H. En el enlace covalente, cada electrón del par compartido es atraído por los núcleos de ambos átomos. Esta atracción mantiene unidos a los dos átomos de H, y es la responsable de la formación de enlaces covalentes en otras moléculas.

En los enlaces covalentes entre átomos polielectrónicos sólo participan los electrones de valencia. Considérese la molécula de flúor, F₂. La configuración electrónica del F es 1s²2s²2p⁵. Los electrones 1s son de baja energía y pasan la mayor parte del tiempo cerca de núcleo, por lo que no participan en la formación del enlace. En consecuencia, cada átomo de F tiene siete electrones de valencia (los electrones 2s y 2p). Sólo hay un electrón desapareado en el F, de modo que la formación de la molécula de F₂ se puede representar como:



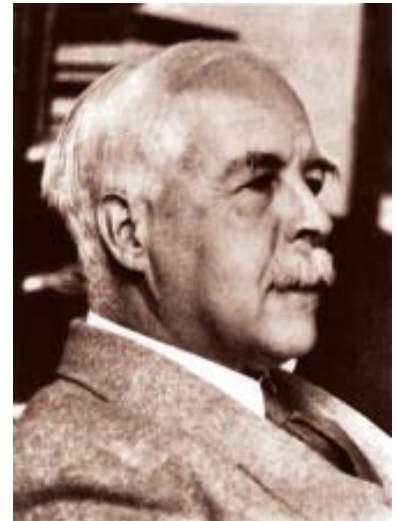
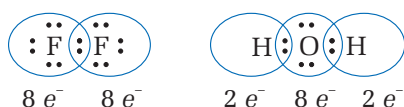
Observa que en la formación de la molécula de diflúor, F₂, sólo participan dos electrones de valencia. Los demás electrones **no enlazantes** se denominan **pares libres**, es decir, pares de electrones de valencia que no participan en la formación del enlace covalente. Así, cada átomo de flúor en F₂ tiene tres pares libres de electrones.

Consideremos ahora la estructura de Lewis para la molécula de agua. La figura muestra la estructura de Lewis para el oxígeno, con dos electrones desapareados, de modo que se espera que el oxígeno pueda formar dos enlaces covalentes. Como el hidrógeno tiene un solo electrón, sólo puede formar un enlace covalente. De modo que la estructura de Lewis para el agua es:

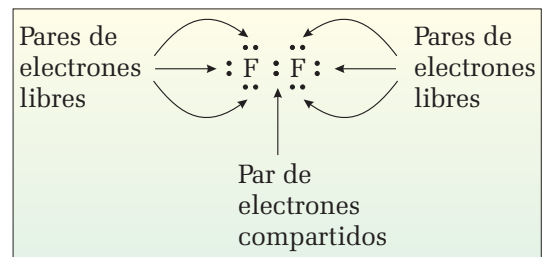


En este caso, el átomo de O tiene dos pares de electrones libres, mientras que el átomo de hidrógeno no tiene pares libres porque usó su único electrón para formar un enlace covalente.

En las moléculas de F₂ y H₂O los átomos de F y O adquieren la configuración de gas noble debido a que comparten electrones:



Gilbert N. Lewis (1875-1946)



La formación de estas moléculas ilustra la **regla del octeto**, formulada por Lewis: un átomo diferente del hidrógeno tiende a formar enlaces hasta que se rodea de ocho electrones de valencia, es decir, un enlace covalente se forma cuando no hay suficientes electrones para que cada átomo individual tenga el octeto completo. Al compartir electrones en un enlace covalente, los átomos individuales pueden completar sus octetos. Para el hidrógeno el requisito es que obtenga la configuración electrónica del helio, o un total de dos electrones.

La regla del octeto funciona principalmente para los elementos del segundo periodo de la tabla periódica. Estos elementos sólo tienen subniveles $2s$ y $2p$, los cuales pueden contener un total de ocho electrones. Cuando un átomo de uno de estos elementos forma un compuesto covalente, puede obtener la configuración electrónica de gas noble [Ne] al compartir electrones con otros átomos del mismo compuesto. Posteriormente se analizarán varias excepciones importantes de la regla del octeto que darán más información acerca de la naturaleza del enlace químico.

Enlaces múltiples

Los átomos pueden formar distintos tipos de enlaces covalentes. En un **enlace sencillo**, dos átomos se unen por medio de un par de electrones. En muchos compuestos se forman enlaces múltiples, es decir, enlaces formados cuando dos átomos comparten dos o más pares de electrones. Si dos átomos comparten dos pares de electrones, el enlace covalente se denomina **enlace doble**. Estos enlaces se encuentran en moléculas como el oxígeno (O_2) y el dióxido de carbono (CO_2):



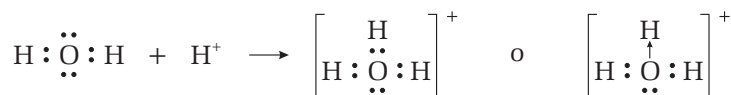
Un triple enlace surge cuando dos átomos comparten tres pares de electrones, como en la molécula de nitrógeno (N_2) y en la de acetileno (C_2H_2):



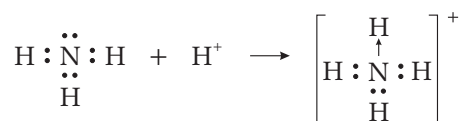
Enlace covalente coordinado o dativo

Puede suceder que el par de electrones sea suministrado por un solo átomo, y el enlace se llama entonces covalente coordinado o dativo (suele representarse por una flechita que sale del átomo donador). Es el caso, por ejemplo, de los iones oxonio y amonio:

Ion oxonio (H_3O^+):



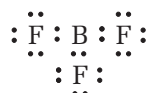
Ion amonio (NH_4^+):



Conviene decir que, una vez establecido, el enlace covalente coordinado es idéntico a los demás. La distinción se lleva a cabo para contabilizar mejor los electrones de valencia y asignar cargas.

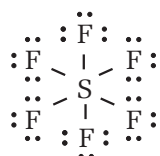
Excepciones a la regla del octeto

Como se mencionó antes, la regla del octeto se aplica, sobre todo, a los elementos del segundo período, pues ya hemos visto que en el primero (H y He) el número máximo de electrones a alcanzar es de dos. Pero incluso en el segundo período, grupos 2A y 3A, se registran excepciones, apareciendo lo que se denomina **octeto incompleto**. Así, la molécula BF_3 es:



donde el átomo de B ($3e^-$ de valencia) se encuentra rodeado de seis electrones.

También se presentan excepciones con los elementos del tercer período, debidas al fenómeno contrario: el **octeto expandido**. Por ejemplo, la molécula SF_6 es:



donde el átomo de S ($6e^-$ de valencia) se encuentra rodeado de 12 electrones.

A.7.- Representa mediante un diagrama de puntos las siguientes moléculas:

a) PCl_3 ; b) CH_3CH_3 ; c) Cl_2 ; d) CaCl_2 ; e) SiO_2 .

Indica si alguna de las tres primeras tiene pares de electrones no enlazantes.

A.8.- Indicar el número de pares de electrones enlazantes y no enlazantes en el entorno del átomo central de las siguientes moléculas: H_2O , PBr_3 , BCl_3 , CO_2 .

A.9.- Explicar, mediante diagramas de puntos o de Lewis, la formación de las siguientes moléculas: PH_3 ; H_2S ; BaS ; MgF_2 ; CH_3COCH_3 .

3.2 Geometría de las moléculas

Tal como acabamos de ver, la teoría de Lewis no indica nada acerca de la geometría de las moléculas. ¿Por qué, por ejemplo, la molécula F_2 es lineal; H_2O , angular; NH_3 , piramidal; CH_4 , tetraédrica; etc.?

La forma de una molécula es consecuencia de la distribución espacial de sus enlaces y de los ángulos de enlace, y estos, lo mismo que las longitudes de los enlaces, se determinan experimentalmente. Es importante conocer la geometría de las moléculas, porque justifica algunas de las propiedades de las sustancias.

Hay un procedimiento sencillo que permite predecir la geometría si se conoce el número de electrones que rodean el átomo central. Es el modelo de las **repulsiones entre pares de electrones de la capa de valencia**, conocido también por sus siglas, RPECV.

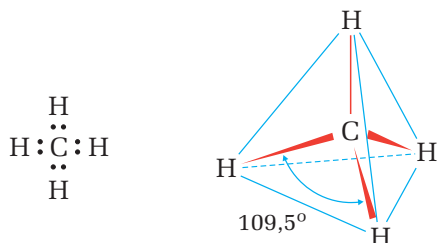
Este modelo, basado en simples ideas electrostáticas, supone que los distintos pares de electrones de valencia que rodean el átomo central de una molécula, sean enlazantes o no enlazantes, se repelen entre sí, y adoptan la distribución más alejada posible en el espacio.

Por ello, lo primero que debe hacerse es representar la molécula que se estudia mediante una estructura de Lewis.

Al aplicar este método pueden presentarse dos situaciones, según que el átomo central tenga o no pares de electrones no enlazantes.

Moléculas cuyo átomo central carece de pares de electrones no enlazantes

Si consideramos la molécula de metano (CH_4), los 4 pares de electrones de valencia que rodean el átomo de C estarán distribuidos en los vértices de un tetraedro, formando cuatro enlaces covalentes con los cuatro átomos de H en dichas posiciones. La molécula, pues, tendrá una geometría **tetraédrica**, tal y como se aprecia en la figura.

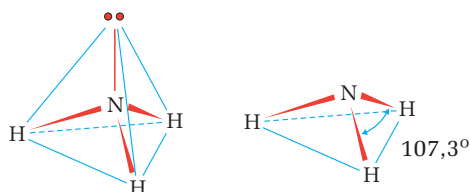


En la tabla 1 se muestran cinco posibles distribuciones de pares electrónicos alrededor del átomo central. Como resultado de la repulsión mutua los pares electrónicos se alejan lo máximo posible entre sí.

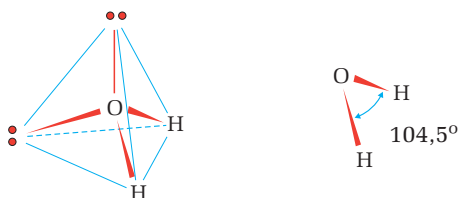
Moléculas cuyo átomo central tiene uno o más pares de electrones no enlazantes

Veamos ahora moléculas en las que el átomo central tiene algún par, no enlazante, como, por ejemplo las moléculas NH_3 y H_2O .

En el NH_3 , de los cuatro pares de electrones que rodean tetraédricamente el N, uno queda sin formar enlace, y los tres restantes forman los tres enlaces de la molécula, que será, pues, **piramidal trigonal** (es como si a la molécula CH_4 le faltara un H). Es decir:



En el H_2O , el O deja dos de los cuatro pares sin formar enlace, y dedica los otros a sus dos enlaces, resultando la molécula **angular** (es como si a la molécula CH_4 le faltaran dos H). Es decir:



En ambos casos, la desviación del ángulo teórico de los enlaces ($109,5^\circ$) se explica considerando que los pares de electrones no enlazantes están más extendidos, y, por tanto, repelen más a los pares vecinos.

Así, la molécula H_2O , que tiene dos, cerrará por repulsión su ángulo más que la de NH_3 , que sólo tiene uno (resultando $104,5^\circ$ y $107,3^\circ$ respectivamente).

En la tabla 2 se muestra la geometría de moléculas sencillas en las que el átomo central tiene uno o más pares de electrones libres o no enlazantes.

Tabla 1. Distribución de los pares electrónicos alrededor de un átomo central que no tiene pares de electrones libres

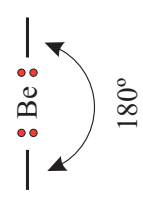
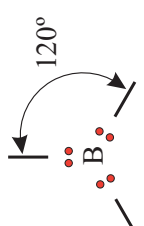
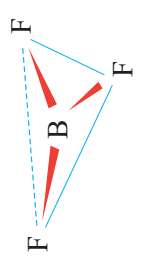
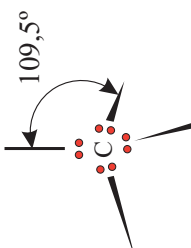
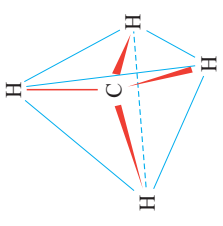
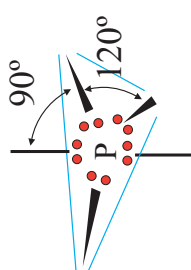
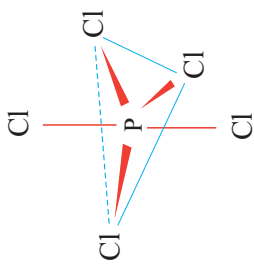
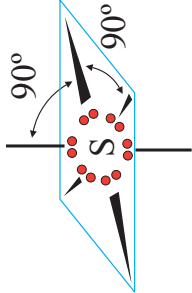
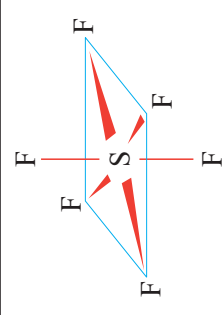
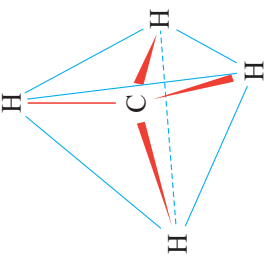
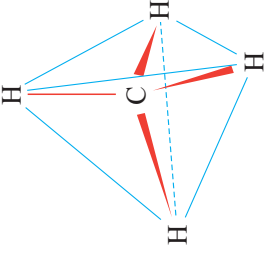
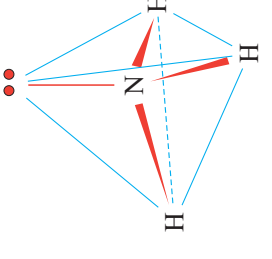
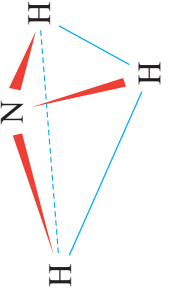
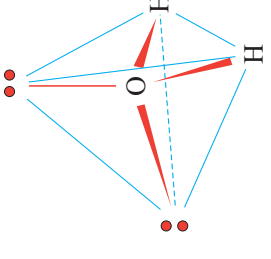
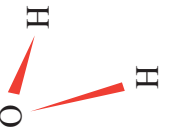
Pares de electrones del átomo central	Electrones de valencia elemento central	Distribución de los pares de electrones	Geometría molecular	Tipo de molécula	Ejemplos
2	• Be ••		Lineal $\text{Cl} - \text{Be} - \text{Cl}$	AB_2	$\text{BeCl}_2, \text{BeH}_2$
3	•• B ••		Triangular plana 	AB_3	BF_3
4	•• C ••		Tetraédrica 	AB_4	$\text{CH}_4, \text{CCl}_4$
5	•• P ••		Bipirámide triangular 	AB_5	PCl_5
6	•• S ••		Octaédrica 	AB_6	SF_6

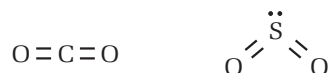
Tabla 2. Distribución de los pares electrónicos alrededor de un átomo central que tiene pares de electrones libres, comparada con la de otro átomo que no tiene

Pares de electrones enlazantes del átomo central	Pares de electrones no enlazantes del átomo central	Distribución de los átomos y de los pares de electrones no enlazantes	Geometría molecular	Tipo de molécula	Ejemplos
4	0		 Tetraédrica	AB_4	CH_4, CCl_4
3	1		 Piramidal trigonal	AB_3E	$NH_3, H_3O^+, PCl_3, AsCl_3$
2	2		 Angular	AB_2E_2	H_2O, F_2O, SCl_2

Pasemos, por último, a considerar las **moléculas con dobles y triples enlaces**. Para ellas, este modelo supone que los 2 ó 3 pares de electrones del enlace múltiple apuntan a la misma dirección; es decir, trata el enlace múltiple como si fuera sencillo. Lo que explica que una molécula como la de eteno (o etileno) sea **plana** ($\alpha = 120^\circ$ teórico), y la de etino (o acetileno), **lineal**.



En el caso de moléculas como las de CO_2 y SO_2 :



el C del CO_2 distribuye linealmente, 2 a 2, los cuatro pares de electrones, lo que explica que la molécula sea **lineal** en cambio, el S del SO_2 distribuye el par no enlazante y los dos pares de cada enlace en los vértices de un triángulo, dando una molécula **angular**.

A.10.- Deduce la geometría de las siguientes especies por el método RPECV:

- El ion H_3O^+ .
- La molécula de N_2 .
- La molécula de sulfuro de hidrógeno.

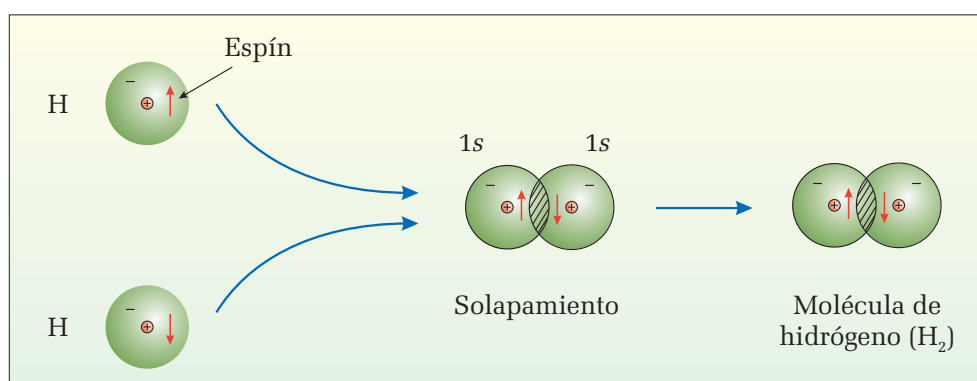
A.11.- Deduce la geometría de las siguientes moléculas por el método RPECV:

HCN , AsCl_3 , SiH_4

3.3 Teoría del enlace de valencia

La mecánica cuántica proporciona una explicación más completa del enlace químico que la teoría de Lewis, justificando el papel del par de electrones en la constitución de los enlaces y, al mismo tiempo, describiendo la geometría de las moléculas formadas. Vamos a exponer aquí la **teoría del enlace de valencia**.

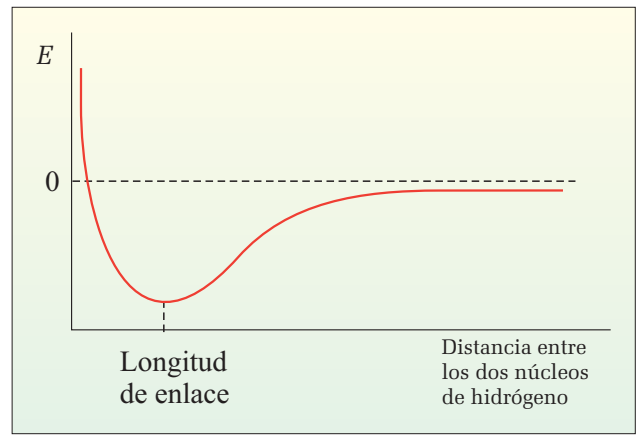
Consideremos la formación de la molécula de hidrógeno, H_2 . Cuando dos átomos de hidrógeno (H) se aproximan, sus núcleos atraen cada vez más las nubes electrónicas del otro átomo. Llega un momento que las nubes se recubren parcialmente, el enlace se forma como consecuencia del solapamiento de los orbitales atómicos 1s de los dos átomos de hidrógeno. Para que el proceso sea favorable los orbitales atómicos que se solapan espacialmente han de tener electrones desapareados y con espines opuestos.



El solapamiento supone que ambos orbitales comparten una región común del espacio entre los dos núcleos, donde podríamos decir que la probabilidad de encontrar los electrones es máxima.

Esta teoría supone que los electrones de la molécula ocupan los orbitales atómicos de los átomos individuales.

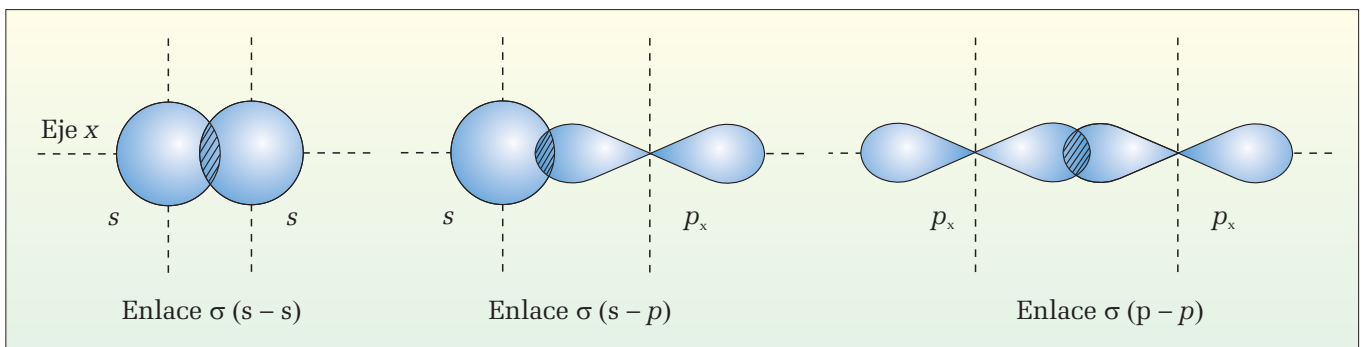
Desde el punto de vista energético la energía de la molécula es menor que la de los dos átomos por separado, produciéndose el mínimo de energía cuando la distancia entre los dos núcleos es precisamente la longitud de enlace de la molécula de hidrógeno (H_2).



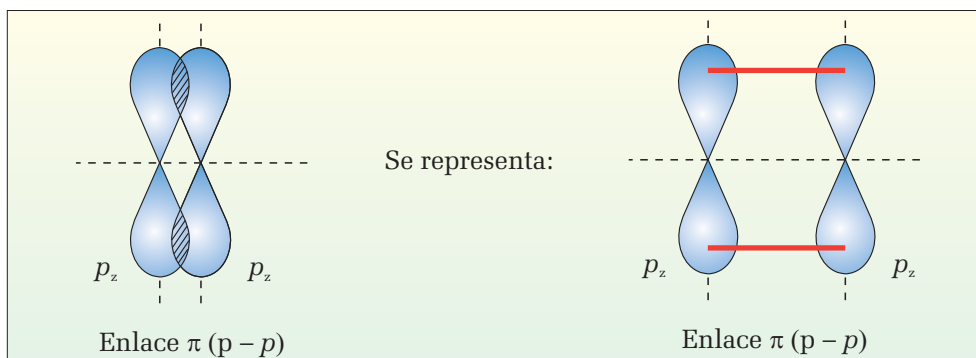
Tipos de enlace

El tipo de enlace que se forma por solapamiento de los orbitales atómicos depende de qué orbitales solapen y en qué forma.

- **Enlace de tipo sigma (σ)**, se produce por solapamiento de dos orbitales atómicos siguiendo la línea que une los núcleos. Los orbitales atómicos solapan frontalmente.



- **Enlace de tipo pi (π)**, se produce cuando los orbitales atómicos tipo p solapan lateralmente.



En general, los enlaces sencillos son de tipo sigma (σ); en los enlaces dobles hay uno sigma (σ) y otro pi (π); y en los triples, uno sigma (σ) y dos pi (π).

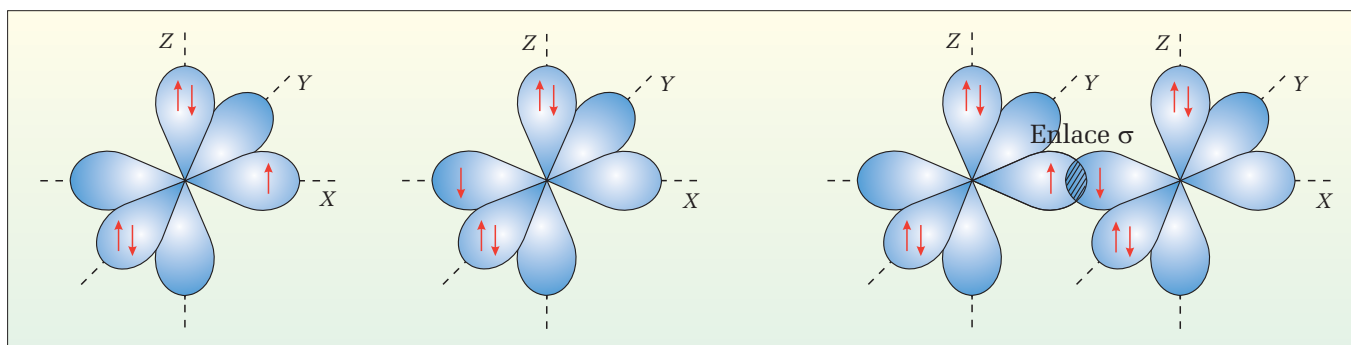
Otra idea que conviene subrayar es que, para formar un enlace covalente, cada uno de los átomos debe poseer un orbital con un electrón desapareado, porque, como se solapan, en la zona común no puede haber más de dos electrones (principio de exclusión de Pauli).

La formación del enlace covalente supone el apareamiento de ese par de electrones, que por ello han de tener, uno y otro, espines contrarios.

Veamos ahora algunos ejemplos de formación de enlaces mediante esta teoría:

a) Molécula Cl₂

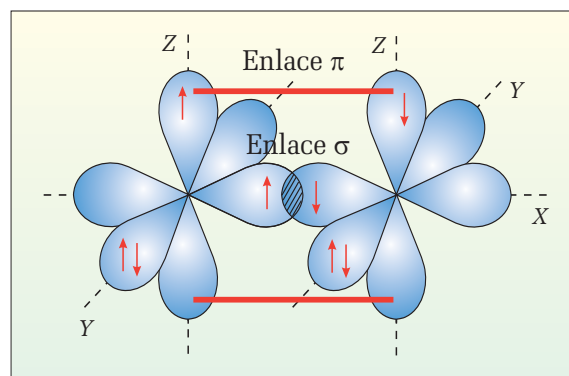
El cloro ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) tiene $1e^-$ desapareado en un orbital p , de forma que un acercamiento frontal de dos átomos producirá un solapamiento de dichos orbitales lo que da lugar a un enlace simple de tipo σ .



Formación según la TEV de la molécula de Cl₂

b) Molécula O₂

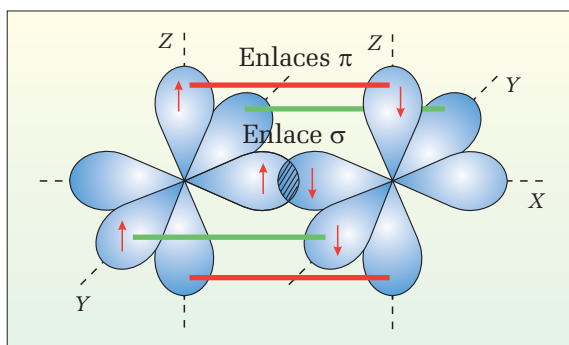
El oxígeno ($1s^2 2s^2 2p^4$) tiene $2e^-$ desapareados en dos orbitales p , de manera que un acercamiento de dos átomos conducirá a un solapamiento frontal, formándose un enlace σ , y a uno lateral formándose un enlace π . El conjunto de estos dos enlaces es un **enlace doble** (su longitud es menor que la del enlace simple y, aunque su energía es mayor, no llega a ser el doble de la de uno simple).



Formación según la TEV de la molécula de O₂

c) Molécula N₂

El nitrógeno ($1s^2 2s^2 2p^3$) tiene $3e^-$ desapareados en los tres orbitales p , por lo que un acercamiento de dos átomos provoca un solapamiento frontal formándose un enlace σ , y dos laterales formándose dos enlaces π . El conjunto de los tres enlaces es un **enlace triple** (su longitud es menor que la de uno doble y su energía no llega a ser el triple de la de uno simple).



Formación según la TEV de la molécula de N₂

Valencia química y promoción

La valencia de un elemento químico es la capacidad que tienen sus átomos para enlazarse con otros. Se han propuesto dos tipos de valencia:

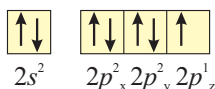
- **Valencia iónica o electrovalencia.** Se llama electrovalencia de un elemento a la carga que portan sus iones, es decir, al número de electrones que ganan o pierden cuando forman sus iones. Tiene signo.

Ejemplos: Na⁺, Fe²⁺, S²⁻.

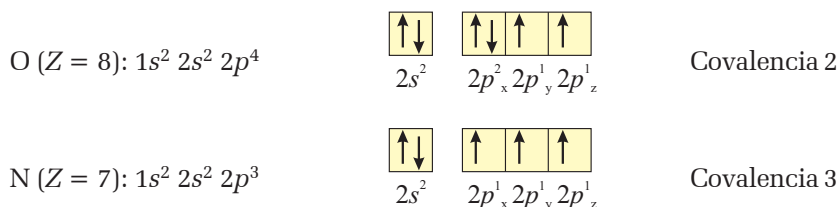
- **Valencia covalente o covalencia.** Indica cuántos pares de electrones comparte un átomo cuando forma enlace covalente. Coincide con el número de electrones desapareados que tiene el átomo antes de enlazarse. No tiene signo.

Ejemplos:

F (Z = 9): $1s^2 2s^2 2p^5$



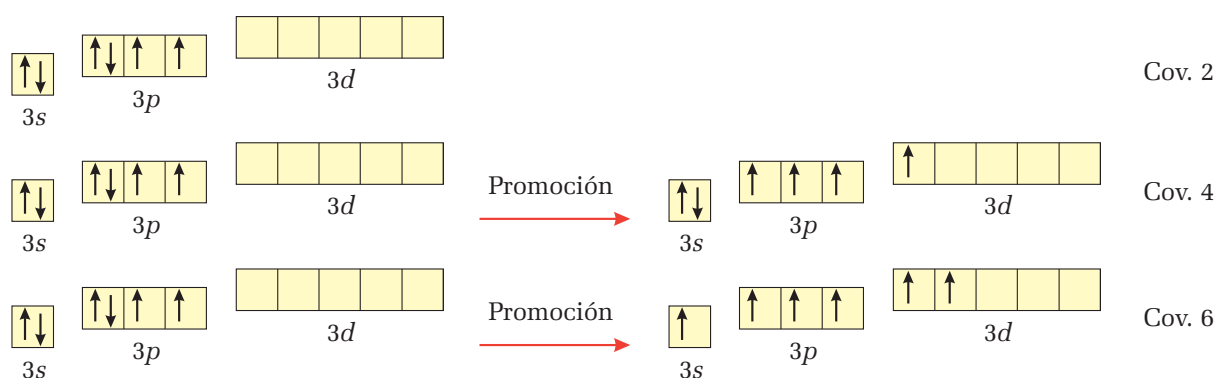
Covalencia 1



Algunos elementos presentan varias covalencias, por ejemplo: C, N, O, S, etc. La teoría del enlace de valencia resuelve esta situación con el concepto de **promoción**.

Un átomo podrá promocionar electrones a un nivel de energía superior si la energía necesaria que debe adquirir no es muy elevada y la «devuelve» cuando se forman los enlaces.

La promoción sólo es posible a orbitales energéticamente próximos (de la misma capa o nivel de energía). Así el azufre, y otros elementos del tercer período y siguientes, poseen átomos que disponen de orbitales d para promocionar electrones, por lo que puede mostrar varias covalencias: S ($Z = 16$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.



A.12.- a) Describir la configuración electrónica de los átomos de cloro ($Z = 17$) y de fósforo ($Z = 15$) y deducir de ahí su electrovalencia y su covalencia.

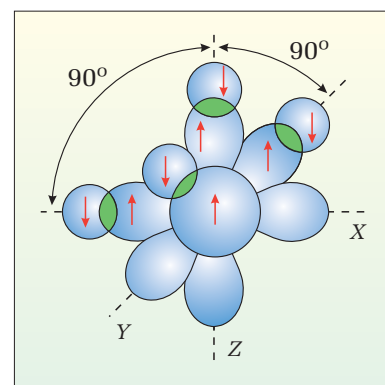
b) De los siguientes compuestos: NCl_5 y PCl_5 , uno de ellos no puede existir. ¿Cuál es y por qué?

3.4 Hibridación de orbitales

La Teoría del Enlace de Valencia completa su descripción del enlace covalente justificando la geometría de las moléculas. Para ello recurre al concepto de hibridación de orbitales.

La teoría de hibridación de funciones orbitales atómicas fue propuesta en 1931 por **Linus Pauling** (1901-1994) como una modificación de la Teoría de Enlaces de Valencia, a fin de hacer frente a las discrepancias halladas en el cálculo teórico de los parámetros moleculares al aplicar dicho modelo, respecto de aquellos valores experimentalmente obtenidos para ellos en bastantes compuestos.

Una de las moléculas más sencillas que manifiesta estas discrepancias es la de metano (CH_4). La configuración de la capa de valencia del carbono en su estado fundamental es $2s^2 2p^2$, por lo que sólo debería formar dos enlaces covalentes, pues tiene dos electrones desapareados. Sin embargo, la experiencia química nos indica que el carbono, en esta molécula, forma cuatro enlaces covalentes iguales y orientados simétricamente con ángulos HCH de $109,5^\circ$ (forma tetraédrica). Incluso suponiendo que los electrones se dispusieran lo más desapareados posible (configuración $2s^1 2p^3$), los enlaces que se formarían por solapamiento con el orbital $1s$ del hidrógeno en ningún caso serían completamente idénticos ni podríamos justificar la geometría espacial de la molécula.

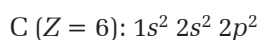


Explicación de la molécula de metano con la TEV

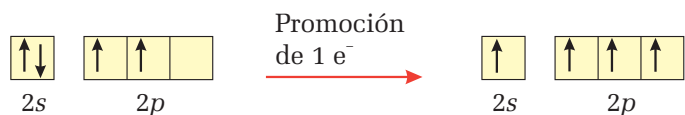
Hibridación sp^3

Para explicar los enlaces en la molécula de metano la TEV utiliza el concepto de hibridación de orbitales, de la siguiente forma:

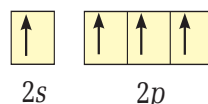
El átomo de carbono en su estado fundamental tiene una estructura electrónica:



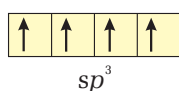
Si se produce la promoción de 1 electrón:



Así queda el átomo de carbono excitado, C^* :



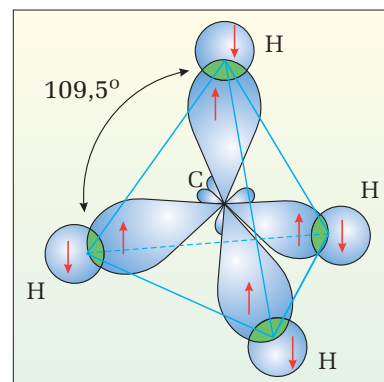
Si combinamos los orbitales atómicos, obtenemos el carbono hibridado:



La explicación dada por Pauling consiste en admitir la **formación de cuatro orbitales atómicos híbridos equivalentes** a partir de la combinación lineal del orbital atómico $2s$ y de los tres orbitales atómicos $2p$ del carbono, que serían por tanto del tipo llamado sp^3 , conteniendo cada uno 1 electrón desapareado, según la regla de Hund. En este tipo de hibridación los orbitales forman ángulos de $109,5^\circ$ y están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro regular. Al solaparse frontalmente con los correspondientes orbitales $1s$ de los hidrógenos, se obtienen cuatro enlaces σ equivalentes orientados según se observa en la figura.

Esta teoría explica no sólo cómo se forman los enlaces, sino que **prevé** además la **estructura espacial** que presentarán las moléculas. Por ello es extremadamente útil, aunque inicialmente fue objeto de controversia. Básicamente consiste en un desarrollo matemático que indica que los orbitales que se solaparán serán una mezcla (o híbrido) de las funciones orbitales atómicas.

Los orbitales híbridos obtenidos serán tantos como orbitales atómicos intervengan en el proceso. Su contenido energético, forma y orientación depende de la cantidad y tipo de orbitales atómicos puros que formen cada híbrido.

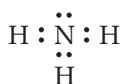


Disposición espacial de los orbitales híbridos en el metano

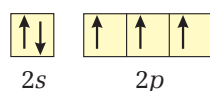
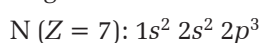
EJEMPLO 2

Utilizando la teoría de hibridación de orbitales, explica las estructuras y geometrías de las moléculas de amoníaco y agua.

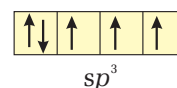
La estructura de la molécula de amoníaco es:



La geometría de la molécula de amoníaco viene determinada por la configuración del átomo de nitrógeno:

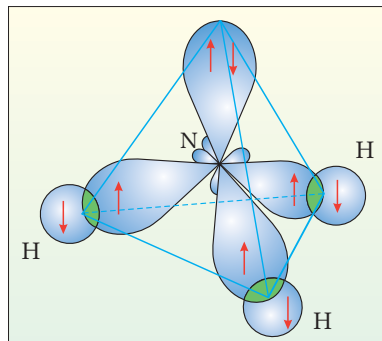


Si combinamos los orbitales atómicos, obtenemos el nitrógeno hibridado:



Por tanto, puede suponerse que el átomo de nitrógeno adquiere una hibridación sp^3 , utilizando tres de los orbitales híbridos para formar enlaces con los átomos de hidrógeno y dejando el cuarto orbital híbrido para albergar el par de electrones no enlazante.

Puesto que los cuatro orbitales híbridos sp^3 se disponen tetraédricamente, la molécula presenta geometría piramidal trigonal.

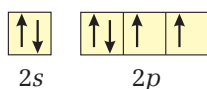


La estructura de la molécula de agua es:

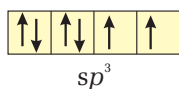


La geometría de la molécula de agua viene determinada por la configuración del átomo de oxígeno:

O ($Z = 8$): $1s^2 2s^2 2p^4$

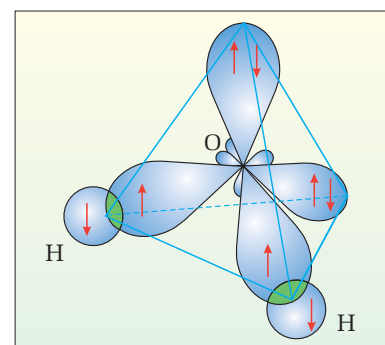


Si combinamos los orbitales atómicos, obtenemos el oxígeno hibridado:



Por tanto, puede suponerse que el átomo de oxígeno adquiere una hibridación sp^3 , utilizando dos de los orbitales híbridos para formar enlaces con los átomos de hidrógeno y dos orbitales híbridos para albergar dos pares de electrones no enlazantes.

Puesto que los cuatro orbitales híbridos sp^3 se disponen tetraédricamente, la molécula presenta geometría angular, con ángulos teóricos de $109,5^\circ$.



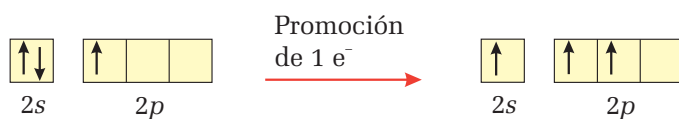
Hibridación sp^2

A continuación se analizará la molécula de BH_3 (trihidruro de boro) sabiendo, con base en el modelo RPECV, que tiene una geometría triangular plana.

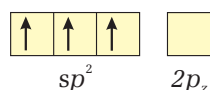
El átomo de boro en su estado fundamental tiene una estructura electrónica:

B ($Z = 5$): $1s^2 2s^2 2p^1$

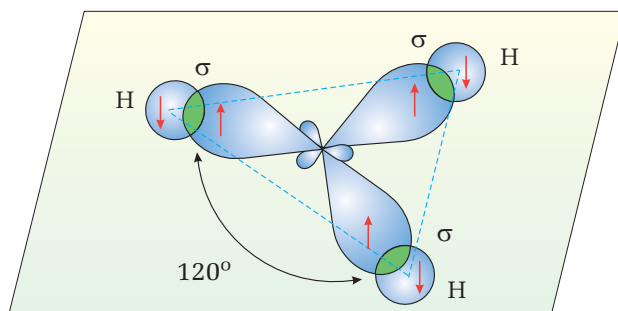
Si se produce la promoción de 1 electrón:



Mezclando el orbital $2s$ con los dos orbitales $2p$ se generan tres orbitales híbridos sp^2 , quedando un orbital $2p$ «vacío»:

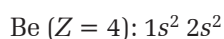


Estos tres orbitales sp^2 están en el mismo plano, y el ángulo entre cualquier par de ellos es de 120° . Cada uno de los enlaces BH se forma por el solapamiento de un orbital híbrido sp^2 del boro con el orbital $1s$ del hidrógeno. La molécula de BH_3 es plana, con todos los ángulos HBH iguales a 120° . Este resultado concuerda con los datos experimentales y también con las predicciones del modelo de RPECV.

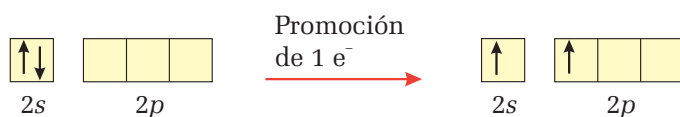


Hibridación sp

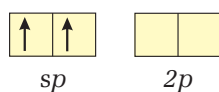
El modelo RPECV predice que el hidruro de berilio (BeH_2) es una molécula lineal. El átomo de berilio en su estado fundamental tiene una estructura electrónica:



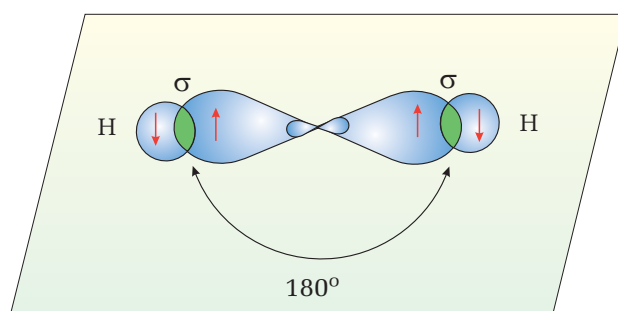
Si se produce la promoción de 1 electrón de un orbital $2s$ a un orbital $2p$:



Mezclando el orbital $2s$ con uno de los orbitales $2p$ se generan dos orbitales híbridos sp , quedando dos orbitales $2p$ «vacíos»:



Estos dos orbitales híbridos se encuentran en la misma línea, el eje x , por lo que el ángulo entre ellos es de 180° . Entonces, cada uno de los enlaces BeH está formado por el solapamiento de un orbital híbrido sp del Be con un orbital $1s$ del H y la molécula de BeH_2 resultante tiene una geometría lineal.

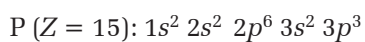


Hibridación de orbitales s , p y d

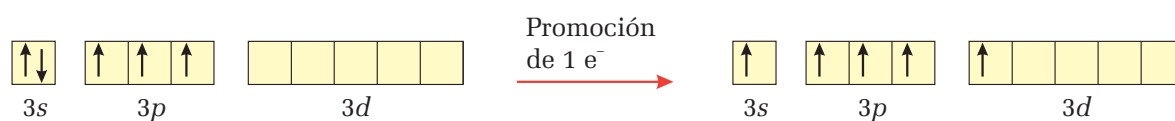
Como se ha visto, la hibridación explica con claridad los enlaces que involucran orbitales s y p . Sin embargo, para los elementos del tercer periodo en adelante, no siempre se puede explicar la geometría molecular suponiendo sólo la hibridación de los orbitales s y p . Para comprender la formación de moléculas con geometría de bipirámide triangular y octaédrica, por ejemplo, se deben incluir los orbitales d en el concepto de hibridación.

Considérese la molécula de PCl_5 como ejemplo. El modelo RPECV predice que esta molécula tiene una geometría de bipirámide triangular, que es también la distribución de los cinco pares electrónicos.

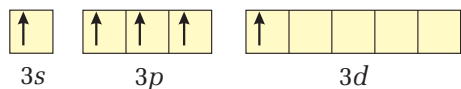
El átomo de fósforo en su estado fundamental tiene una estructura electrónica:



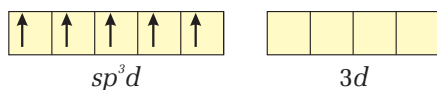
Si se produce la promoción de 1 electrón de un orbital $3s$ a un orbital $3d$:



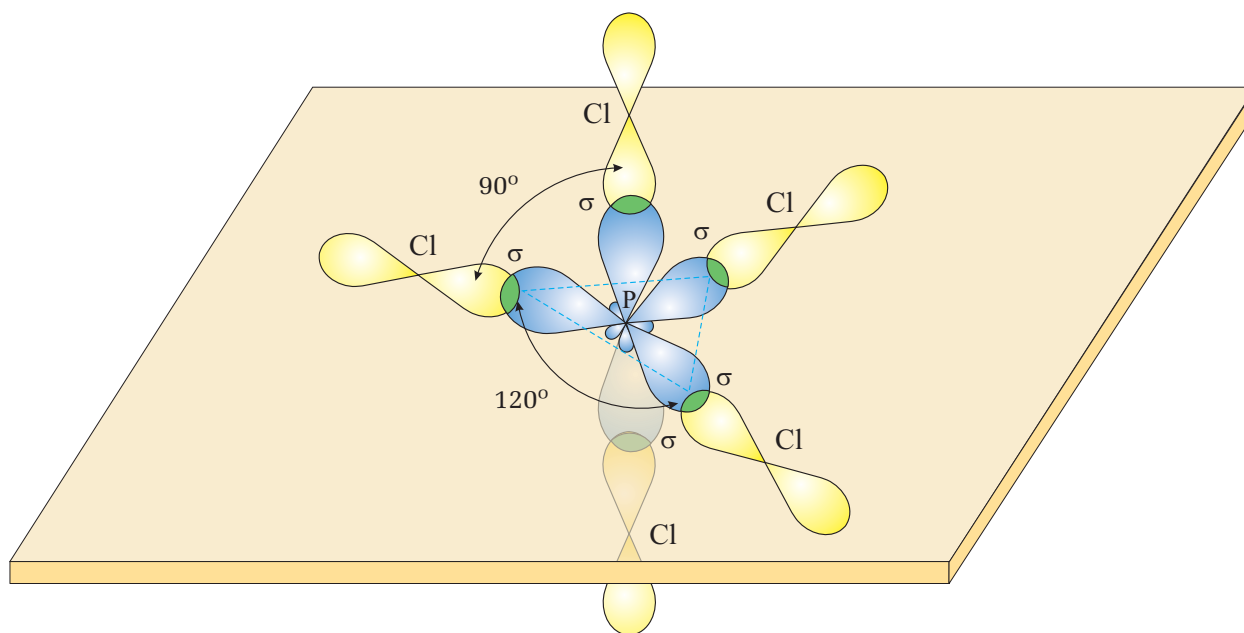
Así queda el átomo de fósforo excitado, P^* :



Al mezclar el orbital $3s$, los tres orbitales $3p$ y un orbital $3d$, se generan cinco orbitales híbridos sp^3d , quedando cuatro orbitales $3d$ «vacíos»:



Estos orbitales híbridos se solapan con los orbitales $3p$ del Cl para formar cinco enlaces covalentes P-Cl . Debido a que no hay pares libres sobre el átomo de P , la geometría del PCl_5 es de bipirámide triangular.

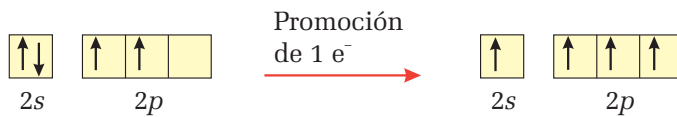
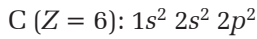


Enlaces múltiples

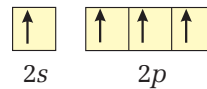
El concepto de hibridación también es útil para moléculas con dobles y triples enlaces.

Consideremos ahora la molécula de eteno (o etileno), $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$. Como su geometría es **plana**, ello sugiere la formación de orbitales híbridos sp^2 , tal y como muestra siempre el carbono en los dobles enlaces.

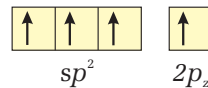
Tendremos:



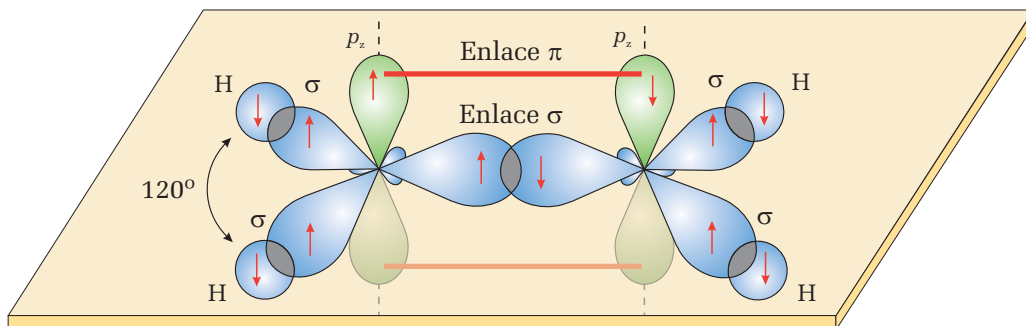
Así queda el átomo de carbono excitado, C^* :



El orbital $2s$ sólo se mezcla con dos orbitales $2p$ para formar tres orbitales híbridos sp^2 equivalentes, quedando un electrón en el orbital $2p_z$ que no participa en la hibridación:

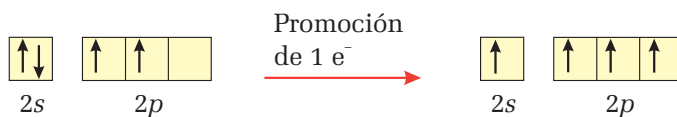
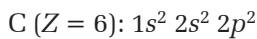


Los dos C de la molécula $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ adoptan esta hibridación sp^2 . Se unen entonces entre sí por un enlace σ ($sp^2 + sp^2$) y un enlace π ($p + p$). Con los H el enlace es σ ($sp^2 + s$).

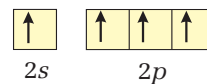


La molécula de etino (o acetileno), $\text{HC}\equiv\text{CH}$, al ser **lineal**, sugiere una hibridación sp , que es la que muestra siempre el carbono en los triples enlaces.

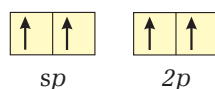
Tendremos:



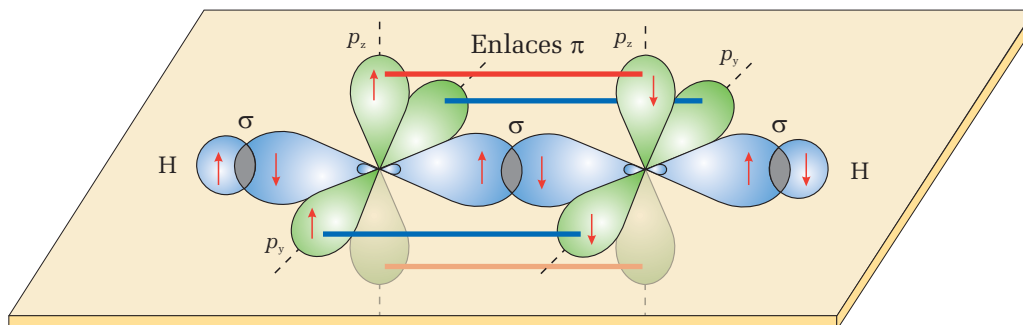
Así queda el átomo de carbono excitado, C^* :



El orbital $2s$ sólo se mezcla con un orbital $2p$ para formar dos orbitales híbridos sp equivalentes, quedando un electrón en cada uno de los orbitales $2p$ (por ejemplo: $2p_y$ y $2p_z$) que no participaron en la hibridación:



Los dos C de la molécula HC≡CH adoptan la hibridación sp . El triple enlace queda constituido por un enlace σ ($sp + sp$) y dos enlaces π ($p_z + p_z$ y $p_y + p_y$). Los enlaces con los H son σ ($sp + s$).



A.13.- Utilizando la teoría de hibridación de orbitales, explica las estructuras y geometrías de las moléculas de etano y dióxido de carbono.

A.14.- Representar la molécula de dicloruro de azufre:

- Mediante un diagrama de puntos.
- A partir de la teoría del enlace de valencia. ¿Cuál será su geometría?

A.15.- Considerando los compuestos PCl_3 y PCl_5 , indica:

- ¿Cuál de ellos adopta hibridación y de qué tipo?
- La geometría de la molécula de PCl_3 por el método RPECV.

3.5 Polaridad de los enlaces

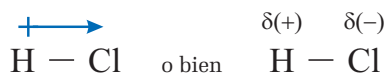
Se acaban de considerar el enlace iónico y el covalente como dos tipos de enlace diferente, cuando no opuestos. Pero, ¿son realmente tan distintos?

Ya hemos visto que el enlace covalente consiste en compartir un par de electrones, situado preferentemente entre los dos núcleos. Este par de electrones, en el caso de moléculas formadas por dos átomos iguales (H_2 , Cl_2 , etc.), está situado, en promedio, a la mitad de la distancia entre los dos núcleos.

Pero, en los demás casos, que son la mayoría, tiende a distribuirse **más cerca** del núcleo del átomo de mayor electronegatividad. Dicho en términos mecanocuánticos: la nube electrónica será más densa del lado de ese átomo.

Se crea entonces un **dipolo eléctrico**, ya que las cargas negativas están desplazadas hacia un lado de la molécula y su centro no coincide con el centro de las cargas positivas.

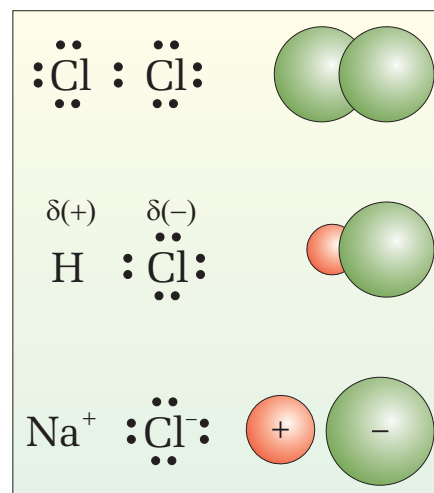
Así, la molécula HCl será **polar**, puesto que el átomo de Cl, más electronegativo que el de H, atrae más hacia sí el par de electrones. Esta situación se suele representar por:



La flecha indica el desplazamiento del par de electrones, y los símbolos $\delta+$ y $\delta-$ indican que no se llega a alcanzar una carga electrónica entera + o -; es decir, **no llegan a formarse iones**.

Existe, pues, una gradación entre un enlace covalente no polar (**apolar**) y un enlace iónico.

Muy exageradamente, podemos representar esta gradación tal como se muestra en la figura.



El enlace iónico puede entonces considerarse como un caso límite de enlace covalente de polaridad máxima. A la inversa, como el enlace iónico se forma por el desplazamiento total del par de electrones a uno de los átomos, cuando tiene lugar un desplazamiento parcial podemos considerar el correspondiente enlace covalente polar como de **carácter parcialmente iónico**.

Cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividad entre los elementos que forman el enlace, mayor será la polaridad y, por tanto, mayor el carácter iónico del enlace.

Para cuantificar la polaridad de un enlace se utiliza el momento dipolar, μ , que es el producto de la carga parcial por la longitud de enlace: $\mu = q d$.

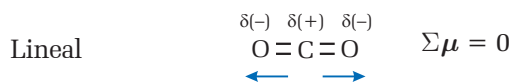
Compuesto	Enlace	Tipo de enlace
LiF	Li-F	Iónico
BeF ₂	Be-F	Carácter iónico decreciente
BF ₃	B-F	
CF ₄	C-F	
NF ₃	N-F	Ligeramente iónico
OF ₂	O-F	
F ₂	F-F	Covalente apolar

Polaridad de las moléculas

Conviene **distinguir entre polaridad de un enlace y polaridad de una molécula**. Aunque lo habitual es que una molécula que tenga enlaces polares sea polar, **hay moléculas que teniendo enlaces polares son apolares** (BF₃, CCl₄, etc.).

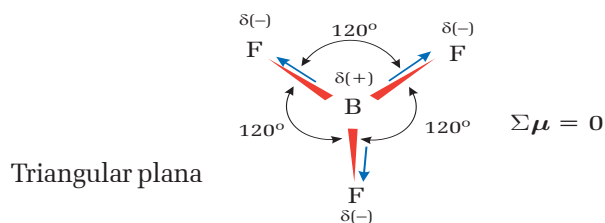
Esto es posible porque, al ser moléculas simétricas, los dipolos de sus enlaces se anulan entre sí (la suma de los vectores momento dipolar es cero); es decir, los centros de las cargas positivas y negativas coinciden para el conjunto de la molécula.

- Molécula de CO₂ :



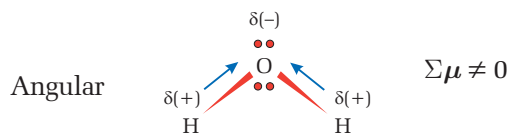
Es apolar porque los dos momentos se anulan por simetría.

- Molécula de BF₃ :



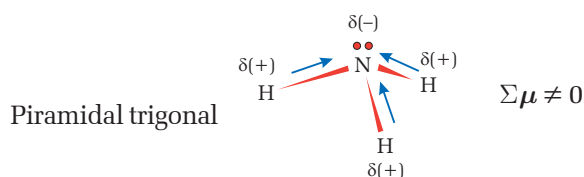
Es apolar, ya que los momentos dipolares se anulan por simetría.

- Molécula de H₂O :



La molécula es polar. Los enlaces son polares y no se anulan por simetría.

- Molécula de NH₃ :



La molécula es polar. Los enlaces son polares y no se anulan por simetría.

Para saber si una molécula es polar o apolar hay que representarla geoméricamente, ver qué átomos son más electronegativos y dibujar, para cada enlace, el vector momento dipolar, que irá dirigido desde el átomo con carga parcial positiva hacia el átomo con

Compuesto	Geometría de la molécula	Momento dipolar
HF	Lineal	Polar
HCl	Lineal	Polar
HBr	Lineal	Polar
HI	Lineal	Polar
H ₂	Lineal	Apolar
Cl ₂	Lineal	Apolar
CO	Lineal	Polar
CO ₂	Lineal	Apolar
SO ₂	Angular	Polar
H ₂ O	Angular	Polar
H ₂ S	Angular	Polar
BF ₃	Triangular plana	Apolar
SO ₃	Triangular plana	Apolar
NH ₃	Piramidal trigonal	Polar
PH ₃	Piramidal trigonal	Polar
CH ₄	Tetraédrica	Apolar
CH ₃ Cl	Tetraédrica	Polar
CCl ₄	Tetraédrica	Apolar

Polaridad de algunas moléculas

carga parcial negativa. Las distribuciones muy simétricas tales como la lineal, triangular y tetraédrica suelen originar moléculas apolares.

A.16.- Representa las estructuras de Lewis, indicando la geometría molecular (RPECV) y el momento dipolar ($\mu = 0$ o $\mu \neq 0$) de las siguientes moléculas: SO_2 , CS_2 y HCN .

A.17*.- a) Dibuja las estructuras de Lewis de las especies químicas siguientes: hidruro de berilio, tricloruro de boro, etileno, amoníaco y sulfuro de hidrógeno.

b) Justifica la geometría de estas sustancias e indica si hay alguna que sea polar.

A.18*.- Para las moléculas de fosfina y metano:

a) Indica razonadamente la geometría que presentan.

b) Justifica la polaridad de cada una de ellas.

A.19.- Si la molécula de BI_3 es apolar teniendo enlaces polares, ¿cuál puede ser su geometría?

4 FUERZAS INTERMOLECULARES

Hemos visto que los átomos pueden unirse entre sí formando enlaces covalentes, constituyendo moléculas. ¿Y las moléculas están unidas entre sí por alguna fuerza de enlace? Es evidente que sí, pues en caso contrario cada molécula sería independiente, es decir, las sustancias serían gaseosas a cualquier temperatura. Las moléculas se unen unas con otras mediante lo que se denomina **fuerzas o enlaces intermoleculares**. Las fuerzas intermoleculares son mucho más débiles que los enlaces entre los átomos (covalente, iónico o metálico) denominadas fuerzas intramoleculares.

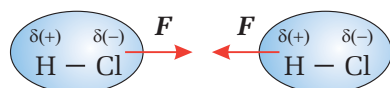
Fuerzas de Van der Waals

En general entre las moléculas existen las llamadas fuerzas de Van der Waals, más o menos intensas según los casos. Su origen es electrostático y se pueden entender en función de la ley de Coulomb. A mayor momento dipolar mayor es la fuerza de atracción.

Hay tres tipos de fuerzas de Van der Waals: de orientación, de inducción y de dispersión.

1.- Fuerzas de orientación.

Son fuerzas de atracción que actúan entre moléculas polares, es decir, entre dipolos permanentes.



2.- Fuerzas de inducción.

Se producen entre un dipolo permanente y un dipolo inducido.

Si se coloca una molécula polar cerca de otra molécula no polar, la distribución electrónica de la molécula no polar se distorsiona por la fuerza que ejerce la molécula polar, lo que ocasiona un **dipolo inducido** en el que la separación de las cargas positiva y negativa de la molécula no polar se debe a la proximidad de una molécula polar.



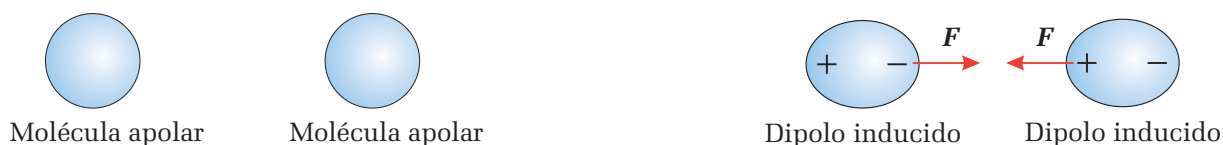
Van der Waals

3.- Fuerzas de dispersión o de London.

Las fuerzas atractivas entre las moléculas también operan en el caso de moléculas no polares y explican que gases monoatómicos (He, Ne, etc.) o moléculas diatómicas apolares (N₂, por ejemplo) se puedan licuar a temperaturas suficientemente bajas. Según London, la naturaleza de estas fuerzas es debida a la existencia de **momentos dipolares instantáneos**.

El movimiento de los electrones en un átomo o en una molécula puede provocar que el centro de carga negativa de los electrones no coincida con el centro de carga positiva del núcleo. La distribución asimétrica de la carga genera un momento dipolar instantáneo que cambia continuamente de magnitud y dirección con el movimiento de los electrones. El dipolo fluctuante de una molécula afecta a las moléculas contiguas y se forman así dipolos inducidos.

La interacción entre los extremos opuestos de los dipolos inducidos es la responsable de las fuerzas de dispersión o de London.



Las fuerzas de London son significativas cuando los átomos o las moléculas están muy próximas unas de otras, ya que disminuyen muy rápidamente con la distancia.

La intensidad de las fuerzas de Van der Waals está relacionada con la facilidad para desplazar los electrones en una molécula (polarizabilidad) y aumenta con el tamaño de los átomos y de las moléculas.

Podemos destacar dos propiedades de las fuerzas de Van der Waals:

1.- En la mayoría de los casos son fuerzas muy débiles.

Si comparamos las energías de enlace de las fuerzas de Van der Waals con el enlace de hidrógeno y con el enlace covalente:

Fuerzas de Van der Waals	0,1 - 35 kJ/mol
Enlace de hidrógeno	10 - 40 kJ/mol
Enlace covalente	125 - 800 kJ/mol

Romper el enlace covalente supone que la sustancia participe en una reacción química, la molécula se rompe y la sustancia se transforma en otra diferente. Vencer o romper el enlace de Van der Waals es un proceso físico, no hay cambio en la naturaleza de las sustancias, sólo separamos unas moléculas de otras. Esto ocurre, por ejemplo en los cambios de estado: paso de sólido a líquido o de líquido a gas, en los que se rompen los enlaces entre las moléculas, pero la sustancia sigue siendo la misma y la energía que se necesita es menor.

2.- Estas fuerzas aumentan con el volumen molecular, en realidad dependen del tamaño de las envolturas electrónicas, que aumentan con la masa molecular; ya que en tales condiciones las capas electrónicas externas se deforman más fácilmente y la molécula es más polarizable. Cuanto más polarizable sea, mayor es la fuerza de Van der Waals.

	P. F. (°C)	P. E. (°C)	Estado (c.n.)
F ₂	-223	-188	Gaseoso
Cl ₂	-102,4	-34	Gaseoso
Br ₂	-7,3	58,8	Líquido
I ₂	113,5	184,5	Sólido

Enlace de hidrógeno

Cuando se comparan los puntos de ebullición de los hidruros del grupo del oxígeno se observa un valor excesivamente alto para el del agua, este comportamiento, que también se observa en el caso del NH_3 (grupo 15) y en el HF (grupo 17), no puede justificarse con las interacciones debido a fuerzas de Van der Waals y es debido a la existencia de enlaces de hidrógeno.

El enlace de hidrógeno se produce cuando un átomo de hidrógeno unido por enlace covalente a un átomo muy electronegativo interactúa con un par de electrones no compartido de otro átomo también pequeño y electronegativo. Este tipo de enlace está generalizado en sustancias que contienen enlaces N-H, O-H y F-H.

El enlace de hidrógeno es un enlace de naturaleza electrostática de carácter direccional, ya que se produce entre la parte positiva de una molécula y la parte negativa de otra.

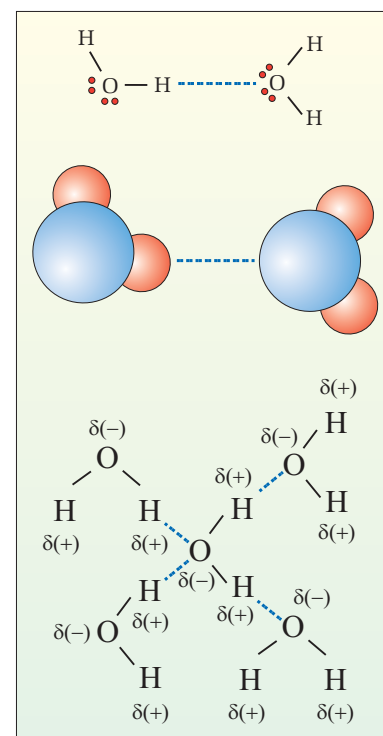
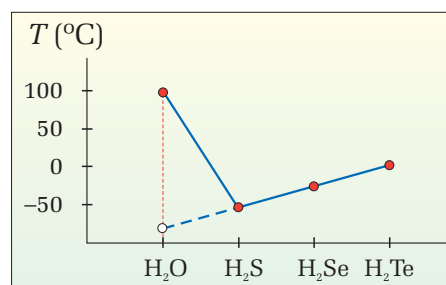
La energía asociada a estas interacciones oscila entre 10 y 40 kJ/mol; es decir, son mucho más intensas que las fuerzas de Van der Waals, aunque menos que un enlace covalente.

La fortaleza del enlace viene determinada por dos factores: la electronegatividad de los átomos que participan en el enlace, y el tamaño de los mismos.

- Cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividad, mayores serán las cargas parciales sobre los átomos implicados en el enlace, y la interacción será más intensa.

- Por otra parte, cuanto menor sea el tamaño de los átomos, mayor será la concentración de la carga y más fuerte la interacción.

Por ello, solamente elementos como el flúor, el oxígeno y el nitrógeno (muy electronegativos y con radios atómicos pequeños) forman enlaces de hidrógeno. Átomos como el cloro o el azufre, con electronegatividades similares a la del nitrógeno, no forman enlaces de hidrógeno en compuestos como HCl y H_2S .



A.20.- Elige, de cada uno de los siguientes pares de sustancias, la que tenga mayor punto de ebullición. Explica en cada caso la razón de la elección.

- a) HF o HCl b) Br_2 o ICl c) CH_4 o C_2H_6 d) C_2H_6 o CH_3OH

A.21.- Desarrolla las fórmulas de las siguientes moléculas: HF ; CH_3OH ; HI ; H_2O ; CH_3F ; H_2SO_4 ; NaF ; Cl_2O .

Indica, en cada caso, si se forman o no enlaces de hidrógeno (en caso afirmativo, dibuja un esquema). Señala en cuál de ellas los enlaces de hidrógeno poseen la mayor fortaleza.

A.22.- Considerando los dos compuestos, PCl_3 y PCl_5 , indicar:

- a) Qué tipo de sustancias son.
b)Cuál de ellas tendrá puntos de fusión y ebullición más elevados.

5

PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS COVALENTES

Las sustancias covalentes **no conducen** la electricidad en ningún estado de agregación, ya que los electrones compartidos están localizados en el enlace y no tienen posibilidad de desplazarse. Tampoco poseen iones, como las sustancias iónicas. Por ello, se les llama sustancias **no electrólitos**.

Entre las sustancias con enlaces covalentes podemos distinguir dos tipos, con estructura y propiedades muy diferentes.

a) Sustancias moleculares

Pertencen a este grupo las sustancias constituidas por moléculas cuyos átomos están unidos por enlace covalente. Entre las moléculas existen fuerzas intermoleculares: fuerzas de Van der Waals, en sustancias apolares (He , H_2 , CH_4 , etc.) y polares (HBr , SO_2 , ClCH_2CH_3 , etcétera), y en algunas de estas últimas, también, enlaces de hidrógeno (H_2O , HF , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, etc.), tanto unas como otras son fuerzas débiles.

- Puntos de fusión y ebullición

Para fundir o vaporizar una sustancia hay que separar las moléculas rompiendo los enlaces intermoleculares (fuerzas de Van der Waals y/o puentes de hidrógeno) que son débiles y, por tanto, los puntos de fusión y ebullición son, en general, bajos; es decir, **en condiciones ordinarias**, la mayoría de estas sustancias son **gaseosas** (He , H_2 , CH_4 , etc.) o **líquidas** (H_2O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, etc.). Pero, en otros casos, las fuerzas intermoleculares son apreciables, y las sustancias son **sólidas**, como I_2 , $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ (naftaleno), alcanfor, etc.

- Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas varían en el mismo sentido con las fuerzas intermoleculares. En estado sólido son blandas casi todas.

- Solubilidad

En cuanto a la solubilidad, las no polares (o poco polares) son prácticamente **insolubles en disolventes polares**, como el agua, pero se disuelven **bien en disolventes no polares** (o poco polares) como los disolventes orgánicos: éter, benceno, CCl_4 , etc. Las sustancias polares son solubles en disolventes polares, como el agua, sobre todo, si pueden formar puentes de hidrógeno con ella.

Esto se debe a que la disolución no es posible más que si las fuerzas de atracción que ejercen las moléculas del soluto entre sí, y las moléculas del disolvente entre sí, pueden **intercambiarse**. Ello sólo ocurre si dichas fuerzas son de la misma naturaleza y parecida intensidad. En caso contrario, las moléculas de la sustancia y del disolvente tienden a quedar en grupos distintos; es decir, no hay disolución.

b) Sustancias con red covalente (o reticulares)

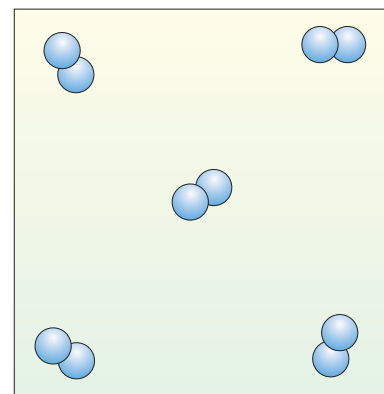
Son sustancias constituidas por átomos unidos entre sí por enlaces covalentes, formando una red cristalina. No hay moléculas individuales, sino que todos los átomos que la constituyen están unidos entre sí por enlaces covalentes. Ejemplos de estas sustancias son: diamante, grafito, dióxido de silicio, etc.

- Puntos de fusión y ebullición

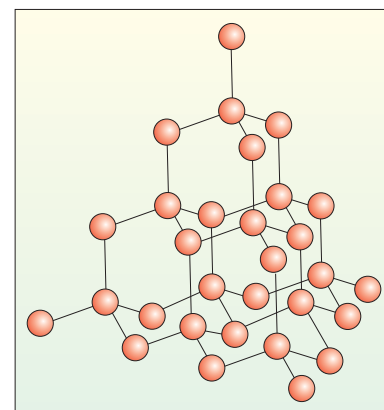
Para fundir o vaporizar una sustancia reticular hay que separar los átomos rompiendo enlaces covalentes, que son muy fuertes, por lo que los puntos de fusión y ebullición serán muy altos. Por lo que las sustancias con red covalente son generalmente sólidas a temperatura ambiente.

- Propiedades mecánicas

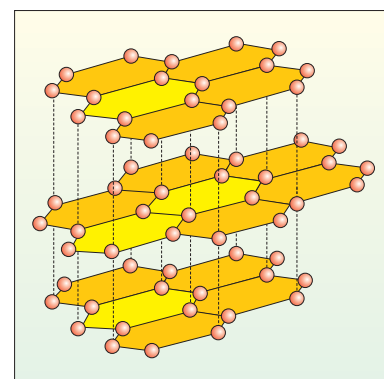
Referente a las propiedades mecánicas, los sólidos con red covalente son **duros**, ya que para separar los átomos de la red, es necesario romper enlaces covalentes, lo que requiere una gran cantidad de energía.



Representación de una sustancia covalente molecular en estado gaseoso



Red covalente del diamante



Red covalente del grafito

- Solubilidad

No son solubles en ningún disolvente.

Suelen presentar estructuras con red covalente los elementos situados en la diagonal: B, C, Si, Ge, As, Sb, etc., de la tabla periódica.

A.23.- Ordenar razonadamente los sólidos siguientes en orden creciente de puntos de fusión: SiO_2 ; I_2 ; NaCl .

A.24.- Dadas las siguientes sustancias: H_2 , NaF , H_2O , C (diamante), CaSO_4

a) Explica el tipo de enlace que presenta cada una.

b) El estado de agregación que se esperaría para ellas en condiciones ordinarias.

6

ENLACE METÁLICO

Los metales constituyen aproximadamente las tres cuartas partes de las sustancias simples conocidas y tienen propiedades físicas y químicas características que les diferencian del resto. Con excepción del mercurio, los metales son sólidos cristalinos a temperatura ambiente; presentan un brillo característico; son opacos, dúctiles, maleables, y buenos conductores del calor y de la electricidad. Estas propiedades de los metales están relacionadas con la estructura de los sólidos metálicos y con la naturaleza de los enlaces entre los átomos.

Los metales presentan estructuras muy compactas que resultan del empaquetamiento regular de los átomos metálicos. En estas estructuras se consigue una ocupación del 74 % del volumen disponible y se alcanzan números de coordinación muy altos: 8 e incluso 12.

Los metales ocupan la parte izquierda y central de la tabla periódica y se caracterizan por tener pocos electrones en su último nivel de energía. En general, los metales tienen bajas energías de ionización y forman iones positivos con facilidad; sin embargo, su tendencia a formar iones negativos es muy limitada y no es lógico esperar una estructura iónica. Por otra parte, como los metales tienen pocos electrones de valencia tampoco cabe esperar que formen enlaces covalentes localizados con sus átomos vecinos. Dadas las características electrónicas que concurren en los metales, ni el modelo de enlace iónico ni el covalente son adecuados para justificar sus propiedades.



Sodio

6.1 Modelos del enlace metálico

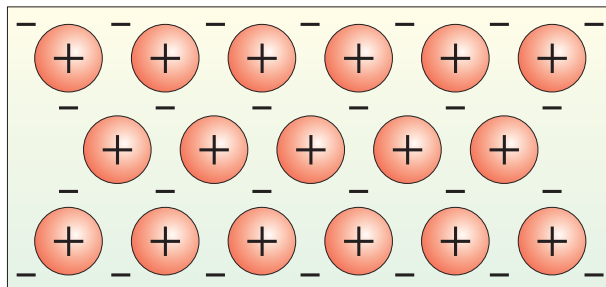
Para justificar las propiedades de los metales y sus estructuras se han propuesto diversos modelos de enlace metálico, de los que estudiaremos dos: el *modelo de nube electrónica* y el *modelo de bandas*.

Modelo de nube electrónica

Si consideramos, por ejemplo, el caso del sodio (Na), en su red cristalina cada átomo se encuentra rodeado de otros ocho, y como su configuración externa es $3s^1$, sólo podría formar enlace covalente con uno de ellos. Entonces, si cada átomo ha de compartir su electrón de valencia con todos sus vecinos, y viceversa, estos electrones $3s$ se

deben mover libremente entre los átomos de sodio.

Un modelo sencillo que explica la estructura metálica es el modelo de la **nube electrónica** (o mar de electrones). Los electrones de valencia se encuentran **deslocalizados**; es decir, se mueven libremente por todo el metal entre los iones positivos, formados al desprenderse los electrones de dichos átomos. Es lo que se llama la nube electrónica de un metal. Ella es la responsable de la unión, por atracción eléctrica, de los iones positivos de la red.



Modelo de nube electrónica

Este tipo de enlace se da exclusivamente en los elementos metálicos y sus aleaciones, es decir, en elementos que reúnen dos condiciones:

1. **Baja energía de ionización**, con lo cual ceden fácilmente electrones (que constituyen la nube electrónica), formando al mismo tiempo iones positivos.
2. **Orbitales de valencia vacíos**, que permiten a los electrones moverse con facilidad.

Modelo de bandas

La aplicación de la mecánica cuántica al modelo de nube electrónica proporcionó un nuevo modelo, el **modelo de bandas**, que interpreta la conductividad eléctrica de los metales de manera interesante.

Supongamos, por ejemplo, un cristal de magnesio que contiene un mol de átomos, es decir N_A átomos, o lo que es lo mismo $6,022 \cdot 10^{23}$ átomos de magnesio.

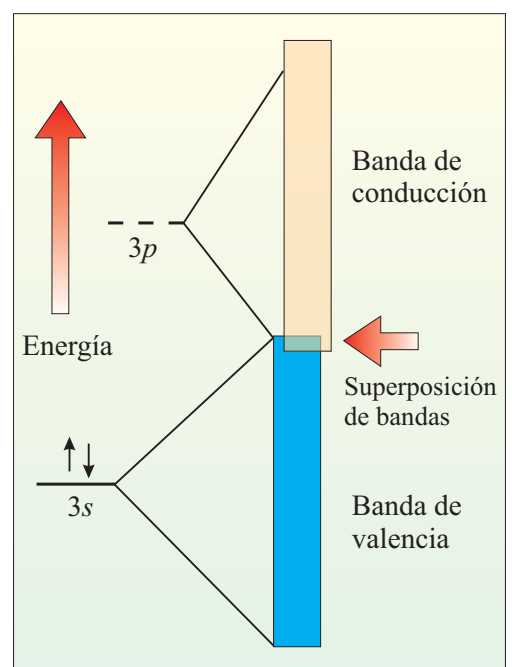
Si interaccionan N_A orbitales 3s, se producirán N_A orbitales moleculares. Éstos tienen valores de energía muy próximos y constituyen una banda de energía, denominada **banda de valencia**. En el caso del magnesio, esta banda está *llena*, ya que el mol de átomos proporcionó $2 \cdot N_A$ electrones de valencia, todos los que puede admitir dicha banda.

Pero los 3 orbitales atómicos 3p, «vacíos», también interaccionan y forman una banda de $3 \cdot N_A$ orbitales moleculares. Como los orbitales atómicos 3s y 3p tienen energías próximas, las bandas formadas, que contienen $4 \cdot N_A$ orbitales y sólo $2 \cdot N_A$ electrones, se *superponen* (ver figura).

Al aplicar un campo eléctrico, los electrones de la banda llena 3s saltan a orbitales vacantes de la banda «vacía» 3p, que se constituye en **banda conductora**.

Así, según el grado de llenado de las bandas de valencia y su diferencia energética, podemos encontrar tres situaciones: *metales conductores*, *metales semiconductores* y *aislantes*.

- **Metales conductores.** Poseen bandas de valencia parcialmente llenas o llenas superpuestas a bandas «vacías». En ambos casos se necesita muy poca energía para que los electrones de orbitales llenos se exciten a orbitales «vacíos» más energéticos. Estos electrones pueden moverse por todo el metal constituyendo la corriente eléctrica. Es el caso, por ejemplo, del magnesio



Modelo de bandas

- **Metales semiconductores.** Tienen bandas de valencia llenas que *no se superponen* a las bandas «vacías». Pero la *diferencia energética* es tan pequeña que basta una mínima elevación de la temperatura para excitar los electrones de más energía a la banda de conducción «vacía». Así sucede, por ejemplo, en el silicio y el germanio.

- **Aislantes.** La *diferencia* de energía entre las bandas de valencia llenas o parcialmente llenas y las «vacías» es grande, por lo que el paso de electrones de una a otra no es posible.

6.2 Propiedades de las sustancias metálicas

- Puntos de fusión y ebullición

Tienen **puntos de fusión** moderados o altos. Esto es debido a que el enlace metálico es muy fuerte y hay que comunicar mucha energía para separar los átomos y pasar el metal de sólido a líquido y de líquido a gas.

En una misma familia, al aumentar el volumen, la unión entre los cationes es más débil, por lo que disminuye su punto de fusión.

En un período corto, al aumentar el número de electrones de valencia, los cationes se encuentran más fuertemente unidos por su tamaño decreciente y por la mayor densidad de la nube electrónica. Debido a esto, aumentarán, en el mismo sentido los puntos de fusión.

- Propiedades mecánicas

a) Dureza.

Varía igual que los puntos de fusión y ebullición. Porque la dureza es la resistencia a ser rayados y eso supone separar átomos al igual que en la fusión y en la ebullición.

b) Ductilidad y maleabilidad.

La ductilidad es la propiedad de los metales que mide su capacidad para formar hilos, mientras que la maleabilidad mide su capacidad para formar láminas.

Son dúctiles y maleables, pues su deformación no implica ni rotura de enlaces ni mayor aproximación de iones de igual carga.

Estas dos propiedades no implican rotura de enlaces, únicamente distinta disposición de los cationes metálicos en la red cristalina.

Su variación en la tabla periódica es el opuesto al de la dureza.

- Conductividad eléctrica y térmica

Los metales son buenos conductores de la corriente eléctrica, tanto en estado sólido como cuando están fundidos, porque los electrones que forman la nube electrónica pueden moverse fácilmente.

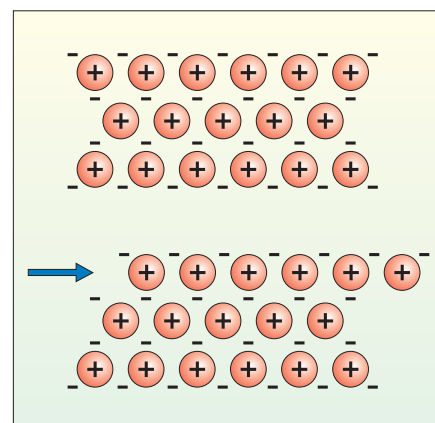
Cuando se les somete a una diferencia de potencial, por ejemplo, se conecta a una pila los electrones son atraídos por el polo positivo, mientras que los cationes ocupan posiciones fijas en la red cristalina.

Cuando se calienta un metal, disminuye la conductividad eléctrica, pues el movimiento térmico de los iones positivos dificulta el desplazamiento de los electrones.

También presentan una alta conductividad térmica. Al aumentar la temperatura, la vibración de los cationes de la red cristalina aumenta y se puede transmitir fácilmente, esa vibración, a través de la red cristalina.

Elemento	P. Fusión (°C)
Li	179
Na	97,5
K	63,5
Rb	39
Cs	28,4

Elemento	P. Fusión (°C)
Na	97,5
Mg	654
Al	660
Si	1420



Desplazamiento de una capa metálica sobre otra

- El **brillo** metálico se explica por el hecho de que los electrones, al estar libres, pueden absorber y emitir luz de todas las frecuencias.

A.25.- Razona qué tipo de sustancias son las siguientes: magnesio, sulfato de litio y etano. Predice sus propiedades en cuanto a:

- Estado de agregación en, condiciones ordinarias.
- Solubilidad en agua.
- Conductividad eléctrica.

A.26.- Entre las siguientes sustancias: a) Litio. b) Diamante. c) Bromuro de cesio. d) Agua.

- ¿Cuál de ellas está formada por moléculas unidas por enlace de hidrógeno?
- ¿Cuál de ellas es muy conductora en su estado natural?
- ¿Cuál de ellas presenta mayor punto de fusión?
- ¿Cuál de ellas es un aislante, pero conduce la corriente al disolverla en agua?

A.27.- Para las especies que a continuación se señalan: sulfuro de hidrógeno, nitrógeno molecular, mercurio, fluoruro de litio. Indica, razonando la respuesta:

- Qué tipo de enlace será el que existe entre sus átomos.
- Cuál será el estado de agregación a 25 °C y 1 atm de presión.
- Cuáles serán solubles en agua.
- Cuál será la de menor punto de fusión y cuál la de mayor.

A.28.- Clasificar cada uno de los sólidos siguientes en su tipo correspondiente:

- Amalgama de dentista (70 % de Hg y 30 % de Cu).
- Bolas de naftalina (naftaleno, $C_{10}H_8$).
- Carburo de wolframio, WC.
- Cloruro de rubidio, RbCl.

Asignar a cada uno de ellos la propiedad siguiente que les cuadre más:

- Duro como el diamante.
- Blando como la cera.
- Punto de fusión por encima de los 2000 K.
- Conductividad eléctrica elevada.
- Maleable.
- Con brillo metálico.
- Cristal que se quiebra fácilmente al golpearlo.
- Soluble en agua, dando una disolución conductora.
- Aislante que se convierte en conductor eléctrico al fundirse.
- Con olor fácilmente detectable.

A.29.- Identificar todos los tipos de enlace que se deben encontrar en un cristal de sulfato de sodio.

A.30.- Describir algunos ensayos sencillos que se podrían hacer con un sólido para averiguar si es molecular, de red covalente, iónico o metálico.

ACTIVIDADES DE RECAPITULACIÓN

1. ¿Cuál será la electrovalencia de los siguientes elementos: Al, K, Br, Ne?

2*. Teniendo en cuenta la energía de red de los compuestos iónicos, contesta, razonadamente, a las siguientes cuestiones:

a) ¿Cuál de los siguientes compuestos tendrá mayor punto de fusión: NaF o KBr?

b) ¿Cuál de los siguientes compuestos será más soluble en agua: MgO o CaS?

3. Calcula la energía de red o reticular del MgO si en la formación a partir de sus elementos se desprenden 602 kJ/mol.

Datos:

$$E_s(\text{Mg}) = 148 \text{ kJ/mol};$$

$$E_i^{1^a} + E_i^{2^a}(\text{Mg}) = 1450 \text{ kJ/mol};$$

$$E_d(\text{O}_2) = 250 \text{ kJ/mol};$$

$$E_{af}^{1^a} + E_{af}^{2^a}(\text{O}) = -844 \text{ kJ/mol}.$$

Sol.: - 1481 kJ/mol.

4. Calcula la energía reticular del KCl sabiendo que en la formación a partir de sus elementos se liberan 437 kJ/mol.

Datos:

$$E_s(\text{K}) = 89 \text{ kJ/mol};$$

$$E_i(\text{K}) = 418 \text{ kJ/mol};$$

$$E_d(\text{Cl}_2) = 244 \text{ kJ/mol};$$

$$E_{af}(\text{Cl}) = -348 \text{ kJ/mol}.$$

Sol.: - 718 kJ/mol.

5. A partir de los datos que se dan a continuación, calcula la afinidad electrónica del I (g) mediante el ciclo de Born-Haber.

Datos: calor estándar de formación del KI (s) = - 327 kJ mol⁻¹; calor de sublimación del K (s) = 90 kJ mol⁻¹; calor de sublimación del I₂ (s) = 62 kJ mol⁻¹; energía de disociación del I₂ (g) = 149 kJ mol⁻¹; energía de ionización del K (g) = 418 kJ mol⁻¹; energía reticular del KI (s) = - 633 kJ mol⁻¹

$$E_{af} = -308 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6. Dibuja la estructura de Lewis e indicar si las siguientes moléculas tendrán o no enlaces múltiples: HCN; CS₂; CO₂; OF₂; H₂CO

7. a) Escribe las estructuras de Lewis para cada uno de los siguientes iones o moléculas: CHI₃, PCl₃, H₃O⁺ y C₂H₄.

b) Explica la geometría esperada para las moléculas de CHI₃ y de PCl₃.

8. a) Representa las estructuras de Lewis de las moléculas siguientes: Dióxido de carbono. Trióxido de azufre. Peróxido de hidrógeno.

b) Dibuja y justifica la geometría molecular de las cuatro sustancias anteriores de acuerdo con el modelo de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia.

9. Para las siguientes moléculas en estado gaseoso: agua, dicloruro de berilio y tricloruro de boro, indica, razonadamente:

a) Número de pares de electrones en el entorno del átomo central.

b) Número de pares enlazantes y no enlazantes en cada caso.

c) Geometría molecular.

10. Utilizando la teoría de hibridación de orbitales, explica las estructuras y geometrías de las moléculas de etino, agua y amoníaco.

11. Explica según la teoría del enlace de valencia la existencia de las moléculas de:

a) Nitrógeno.

b) Tricloruro de fósforo.

12. ¿Tiene el SiH_3F momento dipolar? Explicarlo.

13. Explica qué tipo de fuerzas de atracción o enlace químico han de romperse al disolver yodo en alcohol para preparar tintura de yodo.

14. El carburo de silicio (carborundo) se obtiene, junto a monóxido de carbono, al calentar arena con carbón. Escribe la ecuación de la reacción. ¿Cómo puede explicarse que sea una sustancia dura (se emplea como abrasivo) y de alto punto de fusión, en función de su estructura?

15. Predecir el orden creciente de los puntos de fusión de las siguientes sustancias: óxido de dicloro, cloro, cloruro sódico y tetracloruro de carbono. Explicar la razón de dicha predicción.

16. Di cuál(es) de estas propiedades sólo se dan en un sólido iónico:

- a) Temperatura de fusión baja.
- b) Conducen la electricidad en estado sólido.
- c) Se disuelven en agua y producen una disolución que contiene principalmente moléculas.
- d) Cuando se funden, conducen la electricidad.

17. Indica qué tipo de enlace predomina en las siguientes sustancias:

- a) Yodo.
- b) Bromuro de potasio.
- c) Potasio.
- d) Fosfuro de hidrógeno.

18*. Explica qué tipo de enlace químico debe romperse o qué fuerzas de atracción deben vencerse para:

- a) Fundir cloruro de sodio.
- b) Hervir agua.
- c) Fundir hierro.
- d) Evaporar nitrógeno líquido.

3

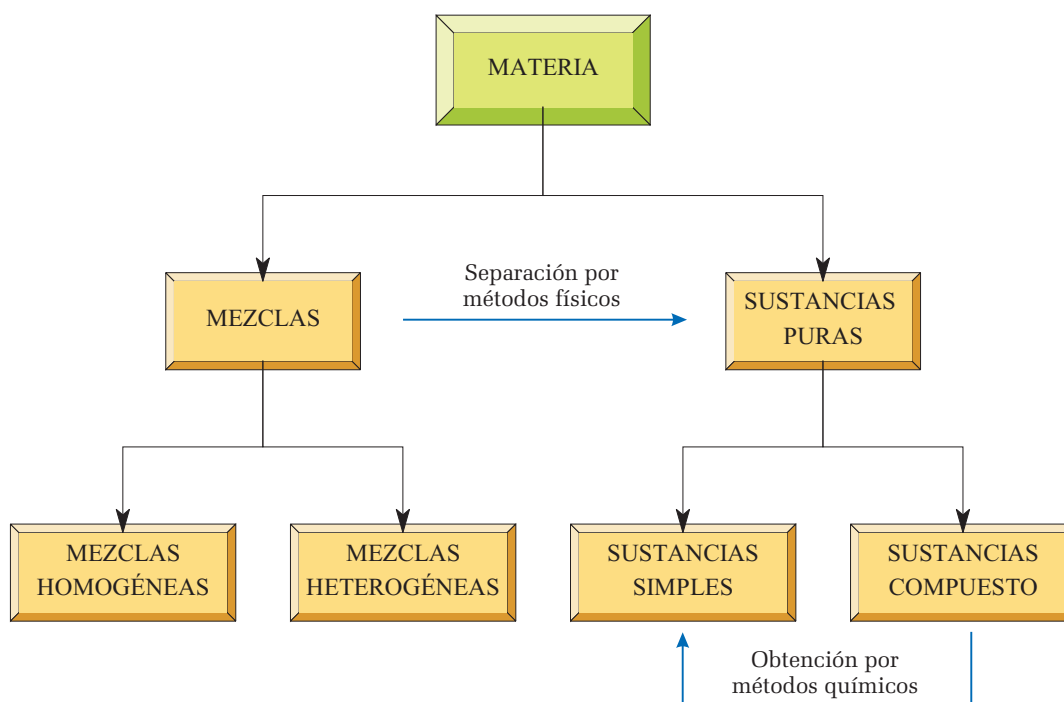
LA CANTIDAD EN QUÍMICA



1

COMPOSICIÓN DE LA MATERIA

La composición de la materia es muy variada. El siguiente esquema muestra una clasificación sencilla de los distintos tipos de materia según su composición



Sustancia pura

Tiene propiedades características definidas. No puede separarse en dos o más sustancias mediante procedimientos físicos tales como: destilación, decantación, filtración, cristalización, calentamiento a sequedad, etc. Pueden ser simples o compuestos. Ejemplos: helio (He), oxígeno (O₂), agua (H₂O), ácido sulfúrico (H₂SO₄), etc.

Están formadas por una sola clase de moléculas.

Sustancia simple

Por tratarse de una sustancia, tiene propiedades características definidas. No desaparece ni por calentamiento, ni por electrólisis, ni por ningún otro procedimiento (físico o químico), para dar lugar a la aparición de otras sustancias más simples. Ejemplos: helio (He), oxígeno (O₂), ozono (O₃), etc.

Están constituidas por moléculas de una sola clase de átomos.

Sustancia compuesto

Por tratarse de una sustancia, tiene propiedades características definidas. Puede desaparecer por calentamiento o electrólisis (métodos químicos), dando lugar a la aparición de otras sustancias. Ejemplos: agua (H₂O), ácido sulfúrico (H₂SO₄), cloruro de sodio (NaCl), etc.

Están constituidas por moléculas o agrupaciones de varias clases de átomos.

Mezcla heterogénea

Está formada por varias sustancias distribuidas de forma desigual. Las propiedades varían según la zona de la mezcla que se considere. Pueden separarse en sustancias

diferentes por decantación o filtración. Ejemplos: aceite y agua, arena y agua, hierro y azufre, etc.

Están constituidas por, al menos, dos tipos de moléculas (o agrupaciones) diferentes.

Mezcla homogénea (disolución)

Está formada por varias sustancias distribuidas homogéneamente, de forma que las propiedades son las mismas en todos los puntos de la mezcla. Pueden separarse en sustancias diferentes por destilación, cristalización o calentamiento a sequedad. Ejemplos: agua y sal, vino, acero, etc.

Están constituidas por, al menos, dos tipos de moléculas (o agrupaciones) diferentes.

1.1 Símbolos y fórmulas

Símbolos

Un elemento químico es la clase de átomos que tienen el mismo número atómico. Para representar los distintos elementos se utilizan los símbolos químicos. Así, C es el símbolo del elemento carbono (clase de átomos carbono); H es el símbolo del hidrógeno, Fe el del hierro, etc.

Fórmulas

Para representar las sustancias se utilizan las fórmulas, que expresan la composición cualitativa y cuantitativa que tiene la sustancia dada.

Fórmula	Sustancia
He	Helio
N ₂	Nitrógeno
H ₂ O	Agua
Na	Sodio
HNO ₃	Ácido nítrico

A veces la fórmula coincide con el símbolo.

Cuando se trata de una especie iónica o ion, la fórmula lleva un superíndice que indica la carga eléctrica neta de dicho ion.

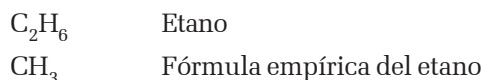
Fórmula	Ion
K ⁺	Catión potasio
Ca ²⁺	Catión calcio
NH ₄ ⁺	Catión amonio
SO ₄ ²⁻	Anión sulfato
PO ₄ ³⁻	Anión fosfato

En el caso de sustancias iónicas, no existen moléculas, sino iones; entonces no se puede hablar de moléculas, por lo que la fórmula de una sustancia iónica representa lo que se llama agregado de iones de la sustancia. Por ejemplo, la fórmula NaCl no representa a una molécula, sino a un agregado de iones Na⁺ y Cl⁻.

A.1.- Repaso de la formulación inorgánica.

Tipos de fórmulas

- **Fórmula empírica:** indica qué clase de átomos constituyen una sustancia y en qué proporción aparecen dichos átomos en la molécula o agregado de átomos o iones de la sustancia. Es la fórmula más simplificada posible. Ejemplo:

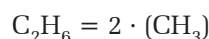


Las fórmulas de los compuestos iónicos siempre son las mismas que sus fórmulas empíricas debido a que los compuestos iónicos no están formados por unidades moleculares discretas. Por ejemplo, una muestra sólida de cloruro de sodio (NaCl) está formada por el mismo número de iones Na^+ y Cl^- acomodados en una red tridimensional. En este compuesto existe una relación de cationes y aniones de 1:1, de forma que el compuesto es eléctricamente neutro.

- **Fórmula molecular:** nos indica concretamente, qué clase de átomos y cuántos de cada clase hay en una molécula o agregado de átomos de que se trate. Ejemplo:



La fórmula molecular es siempre un múltiplo entero de la fórmula empírica, por lo que su masa molecular también lo será.



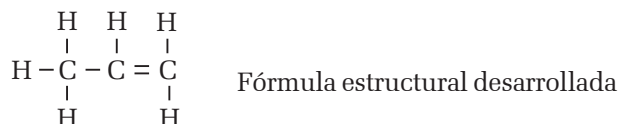
Por otra parte, para expresar el tipo de enlace y el orden en que se unen los átomos de un compuesto, se emplea la fórmula estructural.

Fórmula estructural: es aquella que informa, además de la clase y del número de átomos que hay en la molécula, de cómo se unen entre sí, es decir, del tipo y número de enlaces que hay entre los átomos.

Estudiaremos dos tipos de fórmulas estructurales:

- **Fórmula desarrollada:** en la que se visualizan todos los enlaces. Por ejemplo:

Propeno: C_3H_6 Fórmula molecular



- **Fórmula semidesarrollada:** sólo se visualizan algunos enlaces. Por ejemplo:



2

CONCEPTO DE MOL

2.1 Masa atómica

La masa de un átomo es demasiado pequeña para poder expresarla en las unidades de masa usuales, es decir, gramos o kilogramos; de ahí que se defina una unidad más acorde a la realidad que estamos estudiando.

Por razones de precisión, se toma como patrón de medida la masa del isótopo 12 del carbono, ^{12}C , definiéndose como **unidad de masa atómica (uma o u) la correspondiente a la doceava parte de la masa de un átomo de ^{12}C .**

$$1 \text{ u} = \frac{1}{12} m(^{12}\text{C})$$

Con una técnica que se denomina espectrometría de masas, se puede determinar experimentalmente la masa de los distintos átomos. En concreto, para un átomo de C se obtiene el valor $m(^{12}\text{C}) = 1,9926 \cdot 10^{-23} \text{ g}$, lo que nos permite hallar la equivalencia entre ambas unidades. Esta es:

$$1 \text{ u} = \frac{1}{12} m(^{12}\text{C}) = \frac{1,9926 \cdot 10^{-23} \text{ g}}{12}$$

$$1 \text{ u} = 1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Masa atómica

Se suelen usar dos formas de expresar la masa atómica:

- **Masa atómica absoluta:** A

Es la masa de un átomo en unidades de masa atómica (uma o u).

Masa atómica del oxígeno: $A_{\text{O}} = 15,994 \text{ u}$

Masa atómica del hierro: $A_{\text{Fe}} = 55,85 \text{ u}$

- **Masa atómica relativa:** A_r

La masa atómica relativa indica el **número de veces que la masa de un átomo es mayor que la unidad de masa atómica**; y al ser un cociente de dos masas, **no tiene unidades**.

Si:

$$\frac{m(\text{Ca})}{\frac{1}{12} m(^{12}\text{C})} = 40, \quad \text{entonces: } A_r(\text{Ca}) = 40$$

Una ventaja de utilizar esta escala de medida es que las masas atómicas coinciden, **aproximadamente**, con el número másico del isótopo en cuestión, es decir, con su número de nucleones (protones más neutrones).

Como se aprecia en la tabla, muchos elementos se presentan en la naturaleza como **mezcla de sus isótopos**, por lo que la masa atómica de un elemento es, en realidad, la **masa media ponderada** de las masas isotópicas.

Isótopo	Masa atómica	Abundancia
Mg-24	23,985	78,7%
Mg-25	24,986	10,2%
Mg-26	25,986	11,1%

Así, para el magnesio, según los datos de la tabla, su masa relativa será:

$$\text{Masa atómica del Mg} = \frac{(23,987 \cdot 78,7) + (24,986 \cdot 10,2) + (25,986 \cdot 11,1)}{100} = 24,31$$

A.2.- El cloro tiene dos isótopos, el Cl-35 y el Cl-37, cuyas masas atómicas son, respectivamente, 34,9788 y 36,9777. Siendo sus abundancias relativas 75,59 % y 24,41%, calcula la masa atómica del cloro.

$$A_{\text{Cl}} = 35,467 \text{ u}$$

Masa molecular

La masa molecular se obtiene sumando las masas atómicas de los átomos que forman la molécula o agrupación de átomos o iones.

Por ejemplo, el dióxido de carbono presenta la fórmula molecular CO_2 . Teniendo en cuenta que las masas atómicas relativas de C y O son, respectivamente, 12,01 y 16,00, su masa molecular relativa será:

$$M_m = 12,01 + 2 \times 16,00 = 44,01$$

Pero numerosas sustancias, como es el caso de los **compuestos iónicos**, no están formadas por moléculas, por lo que no es posible hablar de masa molecular.

En este caso, es más correcto hablar de **masa fórmula**, que es simplemente la **suma de las masas de los átomos que aparecen en la unidad fórmula** (o fórmula empírica).

Tomando como ejemplo el cloruro de magnesio, cuya unidad fórmula es MgCl_2 , al ser las masas atómicas relativas de Mg y Cl, 24,31 y 35,45, respectivamente, su masa fórmula relativa, que representaremos también por M_m , será:

$$M_m = 24,31 + (2 \times 35,45) = 95,21$$

2.2 El mol

En el laboratorio se trabaja con muestras macroscópicas que contienen una gran cantidad de átomos. Si utilizásemos la unidad de masa atómica, los números resultantes serían muy grandes. Además, el instrumento de medida que utilizamos para medir masas, la balanza, expresa los resultados en gramos y no en unidades de masa atómica.

En consecuencia, es conveniente contar con una unidad especial para describir una gran cantidad de átomos. La idea de una unidad para describir un número particular de objetos no es nueva. Por ejemplo, el par (dos cosas) y la docena (12 cosas) son unidades de uso común. Los químicos miden los átomos y las moléculas en moles.

El mol es la unidad de **cantidad de sustancia** en el sistema SI.

El mol es la cantidad de sustancia de un sistema que contiene tantas entidades elementales (átomos, moléculas u otras partículas) como átomos hay exactamente en 12 gramos (o 0,012 kilogramos) del isótopo de carbono-12.

El número real de átomos en 12 g de carbono-12 se determina experimentalmente. El valor aceptado en la actualidad es $1 \text{ mol} = 6,022 \cdot 10^{23}$ partículas.

Este número se denomina **constante de Avogadro**, N_A , en honor del científico italiano Amedeo Avogadro.

La **constante de Avogadro**, N_A , es igual a $6,022 \cdot 10^{23}$

Usando la constante de Avogadro podemos definir el mol de otra forma más sencilla:

El mol es la cantidad de sustancia que hay en un número de Avogadro de las partículas que estemos considerando.

Cuando se utiliza el mol, las entidades elementales deben especificarse y pueden ser átomos, moléculas, iones, electrones, otras partículas o grupos específicos de otras partículas.

Al igual que una docena de naranjas contiene doce naranjas, 1 mol de átomos de hidrógeno contiene $6,022 \cdot 10^{23}$ átomos de H.

Masa molar

¿Por qué la constante de Avogadro es un número tan raro? Los científicos pusieron como condición a la hora de definir el mol que la masa de sustancia que hubiese en un mol de esa sustancia fuese un número de gramos igual a su masa atómica o molecular relativa. Establecida esa condición sabían que en todos los moles habría el mismo número de partículas, pero no sabían cuál era ese número.

La **constante de Avogadro** se determinó experimentalmente de tal manera que la masa de ese número de átomos o de moléculas de una sustancia coincidiese con un número de gramos igual a la masa atómica o molecular relativa de esa sustancia.

De acuerdo con lo que hemos descrito podemos decir:

- * La masa de 1 mol de átomos de hidrógeno es 1 g.
- * La masa de 1 mol de moléculas de dihidrógeno es 2 g.
- * La masa de 1 mol de átomos de magnesio es 24,31 g.
- * La masa de 1 mol de unidades fórmula de cloruro de sodio es 58,5 g.
- * La masa de 1 mol de unidades fórmula de óxido de aluminio es 102 g.

En la fotografía se muestra 1 mol de varias sustancias comunes.



1 mol de átomos de hierro, 1 mol de unidades fórmula de cloruro de sodio, 1 mol de moléculas de agua y 1 mol de átomos de azufre

Llamamos **masa molar, M** , de una sustancia a la masa de un mol de dicha sustancia. Su unidad en el SI es el kilogramo/mol, aunque frecuentemente se expresa en gramos/mol.

Obsérvese que la masa molar (en gramos) de una sustancia o especie química viene expresada por un número que coincide con el de la masa (en unidades de masa atómica) de una sola de sus unidades elementales (átomos, moléculas, etc.).

Especie química	Unidad elemental	Masa unidad elemental (u)	Masa de 1 mol de unidades elementales (g)
Fe	Átomo: Fe	55,9	55,9
CO ₂	Molécula: CO ₂	44,0	44,0
NaCl	Unidad fórmula: NaCl	58,5	58,5
NO ₃ ⁻	Ion: NO ₃ ⁻	62,0	62,0

Así, si la masa de 1 mol de carbono ($A = 12$ u) debe ser 12 g, la constante de Avogadro se puede obtener a partir de:

$$M_C = N_A \cdot A_C \cdot 1,6605 \cdot 10^{-24}$$

$$N_A = \frac{M_C}{A_C \cdot 1,6605 \cdot 10^{-24}}$$

$$N_A = \frac{12 \text{ g/mol}}{12 \text{ u/átomo} \cdot 1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ g/u}}$$

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomos/mol}$$

En el caso de las sustancias simples: O₂, N₂, P₄, etc., es necesario especificar si el mol se refiere a átomos o a moléculas.

Relación entre la cantidad de sustancia, n , la masa molar, M , y la masa de una sustancia o especie química, m :

$$n = \frac{m(g)}{M(g/mol)}$$

EJEMPLO 1

Una muestra de 10 g contiene un 55% de sulfato de cobre (II) y el resto, de fosfato de cobre (II). Calcula:

- La cantidad de sustancia de cada una de las sales presentes y de cada uno de los iones que forman esas sales.
- El número de átomos de oxígeno y de fósforo presentes en la muestra.

Datos: Masa atómicas: S = 32, O = 16, Cu = 63,5, P = 31.

a) La muestra está formada en masa por: $10 \cdot (55/100) = 5,5$ g de CuSO₄ y $10 - 5,5 = 4,5$ g de Cu₃(PO₄)₂.

Las masas molares son: 159,5 g/mol y 380,5 g/mol para cada una, respectivamente. Las cantidades de sustancia serán:

$$n = 5,5 / 159,5 = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol de unidades fórmula de CuSO}_4$$

$$n = 4,5 / 380,5 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol de unidades fórmula de Cu}_3(\text{PO}_4)_2$$

A partir de las fórmulas vemos que 1 mol de sulfato de cobre (II) contiene 1 mol de iones sulfato, SO₄²⁻ y 1 mol de iones cobre (II), Cu²⁺; y que 1 mol de fosfato de cobre (II) está constituido por 2 mol de iones fosfato, PO₄³⁻ y tres mol de iones cobre (II), Cu²⁺. Luego, en la muestra habrá:

$$n = 1 \cdot 3,4 \cdot 10^{-2} = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol de iones SO}_4^{2-}$$

$$n = 2 \cdot 1,2 \cdot 10^{-2} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol de iones PO}_4^{3-}$$

$$n = 1 \cdot 3,4 \cdot 10^{-2} + 3 \cdot 1,2 \cdot 10^{-2} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol de iones Cu}^{2+}$$

b) Cada unidad fórmula de CuSO₄ contiene 4 átomos de O; y en el Cu₃(PO₄)₂ hay 8 átomos de O y 2 átomos de P. Por tanto, el número de átomos será:

$$N = 1,2 \cdot 10^{-2} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 2 = 1,45 \cdot 10^{22} \text{ átomos de P}$$

$$N = 3,4 \cdot 10^{-2} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 4 + 1,2 \cdot 10^{-2} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 8 = 1,4 \cdot 10^{23} \text{ átomos de O}$$

A.3*.- a) ¿Cuál es la masa, expresada en gramos, de un átomo de sodio?

b) ¿Cuántos átomos de aluminio hay en 0,5 g de aluminio?

c) ¿Cuántas moléculas hay en una muestra que contiene 0,5 g de tetracloruro de carbono?

A.4*.- En 0,5 mol de dióxido de carbono, calcula:

a) El número de moléculas de dióxido de carbono.

b) La masa de esta sustancia.

c) El número total de átomos.

A.5*.- La estricnina es un potente veneno que se ha usado como raticida. Su fórmula es C₂₁H₂₂N₂O₂. Para 1 mg de estricnina, calcula:

a) La cantidad de sustancia de átomos de carbono.

b) El número de moléculas de estricnina.

c) El número de átomos de nitrógeno.

3

LEYES DE LOS GASES

La teoría cinético-molecular describe los gases como sustancias compuestas de moléculas muy separadas entre sí y en continuo movimiento. Dicha teoría ayuda a entender mejor la relación existente entre la presión, el volumen, la temperatura y la cantidad de un gas. Estas magnitudes permiten estudiar el comportamiento de un gas a través de una serie de leyes, que vamos a ver a continuación.

Ley de Boyle

Hacia mediados del siglo XVII, R. Boyle, estudiando la relación entre la **presión** ejercida por un gas y el **volumen** que este ocupa encontró que:

Manteniendo constante la temperatura, el volumen ocupado por una cantidad fija de gas es inversamente proporcional a la presión del gas.

Es decir: $V \propto 1/p$. Si escribimos la presión y el volumen en el mismo lado de la ecuación, la ley de Boyle se puede escribir así:

$$pV = cte \quad (T \text{ y } n \text{ constantes})$$

Ley de Charles-Gay Lussac

La **temperatura** también afecta al **volumen** de los gases. Los científicos franceses J. Charles y J. Gay Lussac en el siglo XIX, estudiaron la dependencia del volumen de un gas respecto a la temperatura, a presión constante, encontrando, en todos los casos, una relación lineal que puede expresarse así:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{1}{273} t \right)$$

Si representas los valores de V y t se obtiene la gráfica de una recta que extrapolada predice que a $-273,15 \text{ }^\circ\text{C}$ el volumen del gas sería cero. A ese valor de la temperatura se le llamó **cero absoluto**, indicando con ello que no se podía sobrepasar.

El físico inglés Lord Kelvin (1824-1907) propuso una nueva escala de temperaturas cuyo origen fuese el cero absoluto y que fue llamada escala absoluta de temperaturas. En esta escala, la unidad de temperatura se denomina kelvin. La relación entre esta escala y la Celsius es:

$$T = t + 273$$

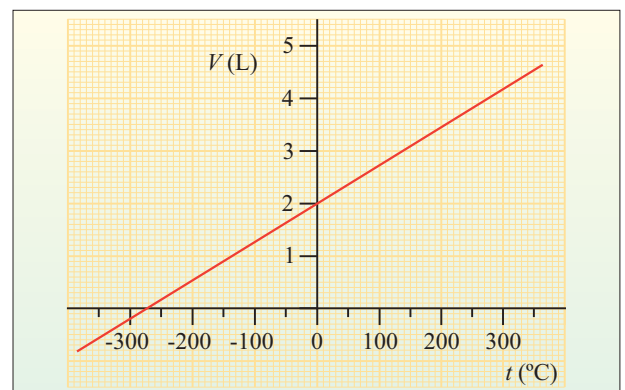
T representa la temperatura en la escala absoluta y t en la escala Celsius.

La ley de Charles-Gay Lussac establece:

A presión constante, el volumen de una cantidad fija de gas es proporcional a su temperatura absoluta.

Es decir: $V \propto T$. Si escribimos el volumen y la temperatura en el mismo lado de la ecuación, la ley de Charles-Gay Lussac se puede escribir así:

$$\frac{V}{T} = cte \quad (P \text{ y } n \text{ constantes})$$



Conviene hacer notar que, en la formulación de esta ley, la temperatura es la temperatura absoluta (expresada en K, kelvin).

Ley de Avogadro

En 1811 el científico italiano A. Avogadro complementó los trabajos de Boyle, Charles y Gay Lussac, relacionando el volumen de una muestra de gas con el número de moléculas que contiene. Avogadro estableció que:

A igualdad de presión y temperatura, volúmenes iguales de dos gases diferentes contienen el mismo número de moléculas.

Ahora es: $V \propto n$, y si escribimos el volumen y la cantidad de sustancia (proporcional al número de moléculas) en el mismo lado de la ecuación, la ley de Avogadro puede escribirse así:

$$\frac{V}{n} = cte \quad (P \text{ y } T \text{ constantes})$$

3.1 Gases ideales

Las leyes anteriormente estudiadas sólo son rigurosamente válidas para gases que se comportan de forma ideal. Sin embargo, en la mayoría de los casos, los gases no presentan dicho comportamiento y las leyes que los describen son bastante más complejas.

Podemos considerar que las desviaciones de la «idealidad» derivan de las interacciones entre las moléculas del gas. Si estas interacciones son muy intensas, las moléculas del gas pueden unirse, dando un sistema más condensado; es decir, más próximo al estado líquido que al gaseoso.

Los hechos experimentales concuerdan con esta idea, y muestran que, a **bajas presiones y temperaturas moderadas**, cualquier gas se comporta como un gas ideal. Por el contrario, a altas presiones y bajas temperaturas, el gas se aleja de la idealidad.

Por último, una aproximación adicional es suponer que el volumen ocupado por las moléculas del gas es despreciable frente al volumen del recipiente que las contiene. Así, podemos descartar, de nuevo, las interacciones entre las moléculas del gas.

Ecuación de estado de los gases ideales

Resumiendo las leyes de los gases que se han analizado hasta el momento:

Ley de Boyle: $pV = cte \quad (T \text{ y } n \text{ constantes})$

Ley de Charles-Gay Lussac: $\frac{V}{T} = cte \quad (P \text{ y } n \text{ constantes})$

Ley de Avogadro: $\frac{V}{n} = cte \quad (P \text{ y } T \text{ constantes})$

Se pueden combinar las tres expresiones para obtener una sólo ecuación:

$$V \propto \frac{nT}{p} \Rightarrow V = R \frac{nT}{p}, \text{ o en la forma más usual:}$$

$$pV = nRT$$

Otra forma de expresar la ecuación de los gases ideales es:

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2}$$

que relaciona las variables p , V y T en dos estados distintos para una misma cantidad de gas.

donde R , la constante de proporcionalidad, se denomina la constante de los gases.

Su valor cuando la presión se expresa en atmósferas, el volumen en litros y la temperatura en kelvin es: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Mientras que en unidades del SI es $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Volumen molar

Como su nombre indica, el **volumen molar de una sustancia es el volumen que ocupa un mol de dicha sustancia**. Mientras que para sólidos y líquidos, el volumen molar es característico de cada sustancia, para los gases, dicho volumen prácticamente coincide.

Experimentalmente, se observa que, a 0°C (273,15 K) y 1 atm de presión 1 mol de cualquier gas ideal ocupa un volumen de 22,414 L. Dichas condiciones de presión y temperatura se denominan **condiciones normales** (de aquí en adelante escribiremos c.n.).

Sustancia	Estado de agregación (c.n.)	Volumen molar(c.n.)
Hierro	sólido	7,1 cm ³
Caliza	sólido	34,1 cm ³
Agua	líquido	18,0 cm ³
Oxígeno	gas	22,39 L
Hidrógeno	gas	22,43 L
Nitrógeno	gas	22,40 L
Amoníaco	gas	22,09 L

A.7*.- En tres recipientes indeformables de la misma capacidad y a la misma temperatura, se introducen respectivamente 10 g de hidrógeno, 10 g de oxígeno y 10 g de nitrógeno, los tres en forma molecular y en estado gaseoso. Justifica en cuál de los tres:

- Hay mayor número de moléculas.
- Es menor la presión.
- Hay mayor número de átomos.

A.8*.- a) ¿Qué volumen es mayor, el de un mol de nitrógeno o el de un mol de oxígeno, ambos medidos en las mismas condiciones de presión y temperatura?

- ¿Qué masa es mayor, la de un mol de nitrógeno o la de un mol de oxígeno?
- ¿Dónde hay más moléculas?

A.9*.- Dos recipientes A y B contienen sendos gases diatómicos diferentes que están a la misma presión y temperatura. Razona cada una de las siguientes afirmaciones:

- Los dos recipientes contienen el mismo número de moléculas.
- Si el volumen de los recipientes es igual, la masa de gas contenida será la misma.
- Los dos gases tienen la misma densidad.

A.10.- Calcula la masa de cloro que hay en un matraz de 250 mL, a 35°C y 750 mm Hg.

A.11*.- Calcula la masa molecular de un gas, si 2,89 g del mismo encerrados en un recipiente de 2 L tienen una presión de 0,5 atm a la temperatura de 27°C .

A.12.- Un matraz de vidrio vacío pesa 40,210 g. Lleno con oxígeno pesa 41,002 g, y con un óxido de azufre (a las mismas p y T), 41,795 g. ¿Cuál es ese óxido?:

- a) SO b) SO₂ c) SO₃

Densidad de un gas. Determinación de masas moleculares

La densidad de una sustancia se obtiene dividiendo su masa entre el volumen que ocupa ($d = m/V$). En el caso de los gases, como el volumen varía de forma apreciable con la temperatura y la presión (leyes de Charles-Gay Lussac y Boyle), también lo hará la densidad.

La observación detenida de la ecuación de los gases ideales, $pV = nRT$, permite ver que existe una relación entre densidad y masa molar, por lo que, conocido el valor de la densidad de un gas, podemos determinar su masa molecular.

En efecto, teniendo en cuenta la relación existente entre cantidad de sustancia, masa y masa molar, $n = m/M$, al sustituir esta expresión en la ecuación de estado de los gases ideales tendremos:

$$pV = nRT; \quad pV = (m/M)RT \quad \text{o bien} \quad pM = (m/V)RT$$

Pero el cociente m/V es, por definición, la densidad. Por tanto, despejando, la masa molar será:

$$M = \frac{dRT}{p}$$

EJEMPLO 2

Si la densidad de un gas, a 20 °C y 600 mmHg es de 1,04 g/L, ¿cuál es su masa molecular?

Aplicando la expresión: $M = \frac{dRT}{p}$, nos quedará:

$$M = 1,04 \cdot 0,082 (20 + 273) \cdot 760 / 600 = 31,7 \text{ g/mol}$$

Si su masa molar es 31,7, su masa molecular será 31,7 u.

A.13.- Conociendo que la densidad de un cierto gas a 35 °C y 350 mm Hg es 1,12 g/L, calcula la masa molecular de dicho gas.

Ley de Dalton de las presiones parciales

Las leyes de los gases se aplican tanto a un único gas como a una mezcla de gases. Estudiando la composición del aire. J. Dalton llegó, en 1801, a la siguiente conclusión:

En una mezcla de gases no reactivos la presión total es la suma de las presiones que cada gas ejercería si estuviese solo en la mezcla.

Es decir, se cumple que: $p_{\text{total}} = \sum p_i$, siendo p_i la presión que ejerce cada gas, llamada **presión parcial**.

La presión parcial es la presión que ejercería ese gas si estuviese solo ocupando ese recipiente.

Por otro lado, se cumplirá:

$$p_i = n_i \frac{RT}{V}$$

siendo n_i , el número de moles del gas considerado, V , el volumen total de la mezcla, y T , la temperatura a la que se encuentra.

- Relación entre la presión parcial de un gas y la concentración

Puesto que la composición de una mezcla de gases se puede describir en términos de fracciones molares:

$$x_i = \frac{n_i}{n_T}$$

Sabemos que: $p_i = n_i \frac{RT}{V} \cdot \frac{n_T}{n_T} = \frac{n_i}{n_T} \cdot \frac{RT}{V} n_T$

Como la presión total: $p = \frac{n_T RT}{V}$, entonces: $p_i = x_i p$

la presión parcial que ejerce un componente dado de la mezcla, p_i , está relacionado con la presión total p y la fracción molar x_i .

Una aplicación de esta ley se presenta cuando se recoge un gas sobre agua, por ejemplo, hidrógeno. Al pasar las burbujas del gas hidrógeno sobre el agua, arrastran moléculas de vapor de agua, por lo que la presión que marca el manómetro será la suma de la presión parcial que ejerce el hidrógeno más la presión que ejerce el vapor de agua.

En el SI, la unidad de presión es el N/m^2 o Pascal (Pa). Sin embargo, comúnmente utilizamos el bar, la atmósfera (atm) y los milímetros de mercurio (mmHg) o torr. Las equivalencias entre estas unidades son:

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} \\ (760 \text{ Torr})$$

EJEMPLO 3

Dos recipientes, ambos de 100 L de capacidad, contienen 12 kg de butano y 8 kg de propano, respectivamente. Si se conectan los dos recipientes se alcanza el equilibrio midiéndose una presión total de 6 atm. Calcula la presión parcial que ejerce cada gas en la mezcla en equilibrio.

Suponiendo que se comportan ambos como gases ideales y conociendo sus respectivas masas molares: 58 g/mol para el butano y 44 g/mol para el propano, la cantidad de sustancia para ellos será:

$$n = 12\,000 / 58 = 206,9 \text{ mol de moléculas } \text{C}_4\text{H}_{10}$$

$$n = 8\,000 / 44 = 181,8 \text{ mol de moléculas } \text{C}_3\text{H}_8$$

Para hallar las presiones parciales, calcularemos previamente las fracciones molares de ambos gases:

$$x_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 206,9 / (206,9 + 181,8) = 0,53; \quad x_{\text{C}_3\text{H}_8} = 1 - 0,53 = 0,47$$

dado que la suma de todas las fracciones molares es 1. Ahora, aplicamos la expresión $p_i = p \cdot x_i$:

$$p_{\text{butano}} = 6 \cdot 0,53 = 3,18 \text{ atm}; \quad p_{\text{propano}} = 6 \cdot 0,47 = 2,82 \text{ atm}$$

La suma de ambas presiones debe coincidir con el valor de la presión total.

EJEMPLO 4

Un matraz de 20 L a 25 °C contiene 3 g de oxígeno, 2 g de nitrógeno y 1 g de hidrógeno. Calcula:

a) La presión parcial de cada uno de los gases de la mezcla.

b) La presión total de la mezcla a 25 °C y la que ejerce si elevamos la temperatura a 50 °C.

a) Según la ley de Dalton, podemos calcular con la ecuación de estado de los gases ideales, la presión parcial de cada gas de la mezcla si en lugar de utilizar la cantidad de sustancia total, usamos la de cada gas. Para ello, comenzamos calculando las cantidades de sustancia:

$$n = 3 / 32 = 0,094 \text{ mol de moléculas O}_2$$

$$n = 2 / 28 = 0,071 \text{ mol de moléculas N}_2$$

$$n = 1 / 2 = 0,5 \text{ mol de moléculas H}_2$$

Aplicando, ahora, la ecuación de estado:

$$p_{\text{CO}_2} = (0,094 \cdot 0,082 \cdot 298) / 20 = 0,115 \text{ atm}$$

$$p_{\text{N}_2} = (0,071 \cdot 0,082 \cdot 298) / 20 = 0,087 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2} = (0,5 \cdot 0,082 \cdot 298) / 20 = 0,611 \text{ atm}$$

b) La presión total será la suma de las parciales según la ley de Dalton: $p_t = \sum p_i$:

$$p_t = 0,115 + 0,087 + 0,611 = 0,812 \text{ atm}$$

También podríamos aplicar la ecuación de estado considerando la cantidad de sustancia total para obtener la presión anterior.

Si calentamos la mezcla 50 °C, la presión total la obtenemos aplicando la ecuación de estado:

$$p \cdot 20 = (0,094 + 0,071 + 0,5) 0,082 (273 + 50); \quad \text{de donde, } p = 0,881 \text{ atm}$$

A.14.- Una mezcla de 7 g de metano y 5 g de acetileno ejercen una presión sobre el recipiente de 700 mmHg. Calcula la presión parcial de cada uno de los gases.

A.15.- Un recipiente de 5 L contiene H₂ a 25 °C y 700 mm Hg, y otro de 10 L contiene He a 25 °C y 500 mm Hg. Tras conectar los dos recipientes y alcanzar el equilibrio, calcula las presiones parciales de cada gas y la presión total de la mezcla.

A.16.- Dos recipientes, con el mismo volumen y temperatura, conectados a través de un tubo de volumen despreciable dotado de una llave de paso, contienen helio y neón a presiones de 15 y 3 atm, respectivamente. Cuando se abre la llave de paso y se establece el equilibrio:

a) La presión parcial de los dos gases es igual.

b) El volumen ocupado por los dos gases es idéntico.

c) La velocidad media de las moléculas de neón es la quinta parte de la velocidad media de las moléculas de helio.

d) La concentración de los dos gases es igual.

Justifica la veracidad o falsedad de las afirmaciones anteriores.

4

COMPOSICIÓN CENTESIMAL. FÓRMULA EMPÍRICA Y FÓRMULA MOLECULAR

Cuando se descubre una nueva sustancia, la primera cuestión que debemos plantearnos es la de conocer su fórmula química, lo que exige conocer los elementos que la forman y la proporción en la que se encuentran, es decir, lo que se llama la fórmula empírica, y además conocer el número de átomos de cada clase que hay en cada unidad estructural del compuesto para poder escribir lo que se llama la fórmula molecular. Se debe tener en cuenta que una misma fórmula empírica puede corresponder a varias sustancias diferentes, por lo que es necesario conocer la fórmula molecular si queremos conocer una sustancia. Por ejemplo, la misma fórmula empírica CH puede corresponder a sustancias diferentes como el acetileno y el benceno, cuyas fórmulas moleculares son C₂H₂ y C₆H₆.

En realidad es aún más complicado, pues la misma fórmula molecular puede corresponder también a diferentes sustancias, debido a lo que se conoce como isomería.

Un primer paso para determinar la fórmula puede ser conocer la composición centesimal de una sustancia. La composición centesimal informa del porcentaje en masa de cada clase de átomos que forman un determinado compuesto. Así, si decimos que un compuesto está formado por el 92,3 % de carbono y el 7,7 % de hidrógeno queremos decir que de cada 100 g de ese compuesto, 92,3 g sería la masa de los átomos de carbono y 7,7 g sería la masa de los átomos de hidrógeno. Puesto que se trata de un porcentaje, lo anterior también sería válido si lo referimos a 100 kg de compuesto, o a 100 unidades atómicas de masa.

A.17.- Analizada una muestra de 14 g de un compuesto se obtuvo que 2 g eran de hidrógeno y 12 g eran de carbono. Calcula la composición centesimal de ese compuesto.

A.18.- Calcula la composición centesimal del dicromato de potasio.

Conocida la composición centesimal de un compuesto se puede calcular su fórmula empírica.

EJEMPLO 5

Sabiendo que la composición centesimal de un compuesto es 14,29 % de hidrógeno y 85,71 % de carbono, determina su fórmula empírica.

Puesto que se trata de establecer la proporción entre los átomos de carbono y de hidrógeno, podemos suponer que tenemos cualquier cantidad de esa sustancia. Supongamos que tenemos 100 g, de los que 14,29 g corresponden a los átomos de hidrógeno y 85,71 g corresponden a los átomos de carbono. Teniendo en cuenta las masas molares del carbono y del hidrógeno, la cantidad de sustancia de cada clase sería:

$$n_{\text{H}} = 14,29/1 = 14,29 \text{ mol de átomos de hidrógeno}$$

$$n_{\text{C}} = 85,71/12 = 7,14 \text{ mol de átomos de carbono}$$

Como en cada mol hay siempre el mismo número de átomos, las cifras anteriores suponen la relación existente entre el número de átomos de carbono e hidrógeno. Por tanto, una posible fórmula empírica sería: $\text{C}_{7,14}\text{H}_{14,29}$. Puesto que lo que nos interesa es la proporción entre los átomos, parece aconsejable escribir la misma proporción con los números más sencillos posibles. Para ello, podemos dividir ambos subíndices por el número más pequeño, 7,14 en este caso, y obtendríamos que la fórmula sería: C_1H_2 o CH_2 , que nos indica que la proporción es de 2 átomos de hidrógeno por cada átomo de carbono en este compuesto.

Para poder calcular la fórmula molecular que corresponde a un compuesto determinado necesitamos conocer además de la fórmula empírica su masa molar. La masa molar se puede determinar experimentalmente por procedimientos relativamente sencillos, un método sería medir el volumen que ocupa una cantidad conocida de la muestra en estado gaseoso. La aplicación de la ecuación de los gases ideales permite obtener de forma inmediata la masa molar.

Supongamos que hemos determinado la fórmula empírica y la masa molar; para determinar la fórmula molecular procederemos como en el ejemplo siguiente.

EJEMPLO 6

La fórmula empírica de un compuesto es CH_2 . Halla su fórmula molecular si su masa molar es 56 g/mol.

Si la fórmula empírica es CH_2 , la fórmula molecular debe mantener la misma proporción entre los átomos de carbono y de hidrógeno, por lo que podríamos escribirla de forma genérica como $(\text{CH}_2)_x$. El problema consiste en hallar x.

Puesto que la masa molar es 56 g/mol, la masa molecular relativa es 56. Teniendo en cuenta las masas atómicas relativas del átomo de carbono y del átomo de hidrógeno podremos escribir:

$$56 = (12 + 2 \cdot 1) x; \quad x = 4$$

La fórmula molecular será $(\text{CH}_2)_4$, que la podemos escribir también como C_4H_8

EJEMPLO 7*

El ácido láctico es un compuesto orgánico de carbono, hidrógeno y oxígeno. Al quemar completamente 8,00 g de ácido láctico, se producen 11,7 g de dióxido de carbono y 4,8 g de agua. Cuando se vaporizan 1,35 g de ácido láctico a 150°C en un recipiente de 300 mL, en el que se ha hecho el vacío, la presión ejercida es de 1318 mm Hg. Determinar la fórmula molecular del ácido láctico.

Cuando un compuesto orgánico se quema completamente, todo su C pasa a dióxido de carbono y todo su H a agua. Teniendo en cuenta las masas molares del CO_2 y el H_2O , 44,0 g/mol y 18,0 g/mol, respectivamente, podremos escribir:

$$\frac{44 \text{ g CO}_2}{12 \text{ g C}} = \frac{11,7}{x}; \quad x = 3,19 \text{ g C} \qquad \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{2 \text{ g H}} = \frac{4,8}{y}; \quad y = 0,533 \text{ g H}$$

El resto, hasta 8 g, será oxígeno: $8 \text{ g} - (3,19 + 0,533) \text{ g} = 4,28 \text{ g O}$.

Si ahora estas cantidades las dividimos entre sus respectivas masas molares, obtendremos la cantidad de sustancia de átomos de C, H y O que contiene la muestra. Normalmente no obtenemos números enteros:

$$\frac{3,19 \text{ g C}}{12 \text{ g/mol}} = 0,266 \text{ mol C}; \qquad \frac{0,533 \text{ g H}}{1 \text{ g/mol}} = 0,533 \text{ mol H}; \qquad \frac{4,28 \text{ g O}}{16 \text{ g/mol}} = 0,267 \text{ mol O}$$

Para solucionarlo, dividimos entre el menor de los tres, 0,266, y se obtienen: 1 mol C, 2 mol H y 1 mol O. Como la relación en número de átomos ha de ser la misma, la fórmula empírica será: CH_2O .

Para obtener la fórmula molecular, necesitamos conocer la masa molar. Suponiendo comportamiento ideal, se obtendrá sustituyendo valores en la ecuación de los gases ($pV = nRT$):

$$(1318 / 760) 0,3 = (1,35 / M) 0,082 (273 + 150)$$

de donde la masa molar, $M = 90 \text{ g/mol}$. Esta masa molecular es el triple de la correspondiente a la fórmula empírica (30 g/mol); por tanto, la fórmula molecular será:

Fórmula molecular = Fórmula empírica \times n° entero

$$\text{Fórmula molecular} = \text{CH}_2\text{O} \times 3 = \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$$

A.19. Calcula la fórmula molecular de una sustancia si su análisis ha dado la siguiente composición centesimal: 7,91 % de carbono, 21,07 % de oxígeno y 71,02 % de plata. Su masa molecular es 303,76 u.

A.20. Al calentar 1 g de limaduras de hierro en corriente de cloro se obtienen 2,904 g de cloruro de hierro (III). Calcula la fórmula empírica de la sal.

A.21*.- Determina la fórmula empírica y la fórmula molecular de un compuesto orgánico que contiene carbono, hidrógeno y oxígeno, sabiendo que:

- En estado de vapor, 2 g de compuesto, recogido sobre agua a 715 mm de Hg y 40 °C, ocupan un volumen de 800 mL.

- Al quemar completamente 5 g de compuesto, se obtienen 11,9 g de dióxido de carbono y 6,1 g de agua.

Dato: Presión de vapor del agua a 40 °C = 55 mm de Hg.

5

DISOLUCIONES

Una **disolución** es una mezcla homogénea de dos o más sustancias diferentes.

A cada una de las sustancias que participan en la disolución se le llama componente. Cuando una disolución está formada por dos componentes, a uno se le llama **disolvente** y al otro **soluto**.

Disolvente: es el componente que se encuentra en mayor proporción en la disolución.

Soluto: es aquel componente que se encuentra en menor proporción en la disolución.

Este criterio no es fijo, ya que, independientemente de las proporciones en que se encuentren los componentes, se considera que:

1. Cuando la disolución está formada por un sólido y un líquido, resultando una fase final líquida, el soluto es siempre el sólido y el disolvente el líquido.
2. En disoluciones acuosas, el agua suele ser siempre el disolvente.

5.1 Concentración de una disolución

La **concentración** de una disolución es la proporción que hay entre el soluto y el disolvente en una disolución.

Se utilizan los términos disolución **diluida** y **concentrada** para expresar bajas o altas concentraciones, respectivamente.

Solubilidad y saturación

Puesto que las disoluciones acuosas son las más frecuentes en la naturaleza, definiremos la **solubilidad de una sustancia en agua** como:

La cantidad máxima de esa sustancia que se puede disolver en 100 g de agua a una temperatura dada.

Cuando se supera esta cantidad máxima de soluto, tendremos una **disolución saturada** (y habrá un precipitado sólido que no se disuelve). La solubilidad depende de la temperatura y de la naturaleza de la sustancia que se disuelve.

La solubilidad de un sólido en un líquido, generalmente, aumenta con la temperatura. Mientras la solubilidad de un gas en un líquido disminuye al aumentar la temperatura.

5.2 Formas de expresar la concentración

a) Porcentaje en masa: masa de soluto en gramos que hay en cada 100 g de disolución.

$$\text{Se calcula: } \% \text{ masa} = \frac{m_{\text{soluto}} (\text{g})}{m_{\text{disolución}} (\text{g})} \cdot 100$$

b) Partes por millón: masa de soluto en gramos que hay en cada millón de gramos de disolución.

Se calcula: $ppm = \frac{m_{\text{soluto}} \text{ (g)}}{m_{\text{disolución}} \text{ (g)}} \cdot 10^6$

c) Porcentaje en volumen.

Se suelen dar dos formas de expresar el porcentaje en volumen, según que la relación sea masa-volumen o volumen-volumen.

1.- Relación es masa-volumen, el porcentaje en volumen se expresa como: masa de soluto en gramos que hay en cada 100 mL de disolución.

Se calcula: $\% \text{ volumen} = \frac{m_{\text{soluto}} \text{ (g)}}{V_{\text{disolución}} \text{ (mL)}} \cdot 100$

2.- Relación es volumen-volumen, el porcentaje en volumen se expresa como: volumen de soluto en mililitros que hay en cada 100 mL de disolución.

Se calcula: $\% \text{ volumen} = \frac{V_{\text{soluto}} \text{ (mL)}}{V_{\text{disolución}} \text{ (mL)}} \cdot 100$

d) Molaridad: c , M o [soluta]

La molaridad es la cantidad de sustancia de soluto, en moles, que hay en cada litro de disolución.

Se calcula: $c = \frac{\text{Cantidad de sustancia de soluto (mol)}}{\text{Volumen de disolución (L)}}$

Es decir: $c = \frac{n_s}{V}$

La unidad de molaridad se suele expresar: mol/L o bien M

e) Fracción molar: x

La fracción molar del soluto es la relación entre la cantidad de sustancia de soluto, en moles, (n_s) y el número total de moles de la disolución (soluta y disolvente: ($n_s + n_d$)). No tiene unidades.

Se calcula: $x_s = \frac{n_s}{n_s + n_d}$

La fracción molar del disolvente se calcula de forma similar.

Es evidente que $0 < x < 1$. También se comprueba fácilmente que:

$$x_s + x_d = 1$$

EJEMPLO 8

La etiqueta de un frasco de ácido clorhídrico indica que se trata de una disolución al 35 % en peso y de densidad 1,19 g/mL. Calcula: molaridad y fracción molar del soluto y del disolvente.

a) Si tomamos 1 L (1000 mL) de disolución, podemos calcular su masa con la definición de densidad, $d = m/V$. La masa de la disolución será:

$$m = Vd; \quad m = 1000 \cdot 1,19 = 1190 \text{ g de disolución}$$

De esta masa sólo el 35 % es ácido clorhídrico puro: $1190 (35 / 100) = 416,5 \text{ g}$.

Por ello, la cantidad de sustancia de soluto es:

$$n = 416,5 / 36,5 = 11,7 \text{ mol de moléculas HCl}$$

Como esta cantidad de sustancia está contenida en 1 L de disolución, la molaridad será:

$$c = \frac{n_s}{V}; \quad c = 11,7 / 1 = 11,7 \text{ mol/L}$$

Antes calculamos la masa de ácido puro, 416,5 g, que estaban en 1190 g de disolución. Por ello, la masa de agua será el resto: $m = 1190 - 416,5 = 773,5$ g.

La cantidad de sustancia de agua es:

$$n = 773,5 / 18 = 43,0 \text{ mol de moléculas de agua}$$

Y las fracciones molares son:

$$x_{\text{HCl}} = 11,7 / (11,7 + 43,0) = 0,21$$

$$x_{\text{agua}} = 1 - 0,21 = 0,79$$

A.22.- Se disuelven 20,0 g de ácido sulfúrico puro en 100,0 mL de agua destilada y se obtiene una disolución de densidad 1,08 g/mL. Calcula la concentración de esta disolución en:

- % en peso.
- Molaridad.

A.23*.- Una disolución acuosa de ácido sulfúrico tiene una densidad de 1,05 g/mL, a 20 °C, y contiene 147 g de este ácido en 1500 mL de disolución. Calcula la fracción molar del disolvente y del soluto de la disolución.

A.24.- En 200 g de agua se disuelven 12 g de cloruro de sodio. La densidad de la disolución es 1,1 g/cm³. Halla su concentración: a) En porcentaje en peso. b) En g/L. c) En molaridad.

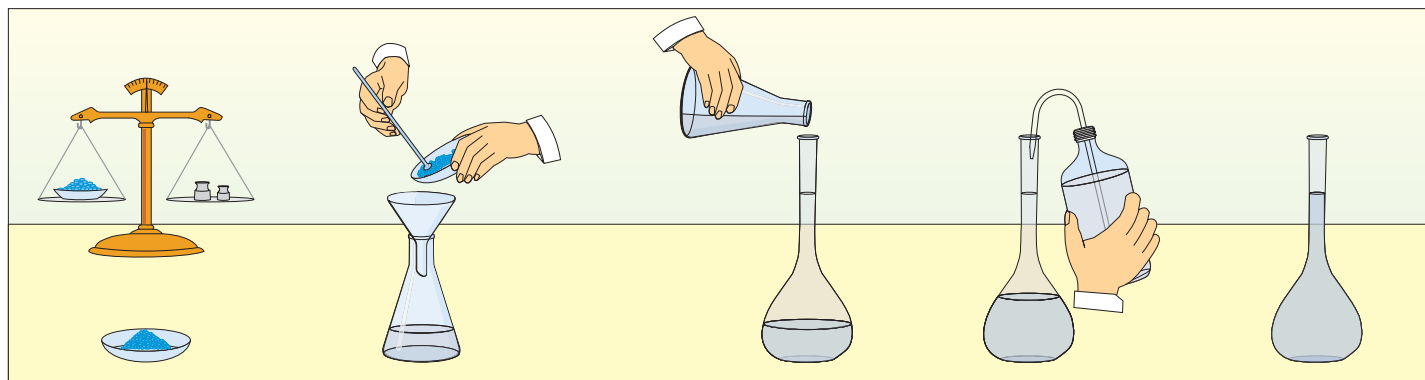
5.3 Preparación de disoluciones

Hemos comentado que las disoluciones más usuales son las acuosas; es decir, aquellas donde el agua es el disolvente. Un aspecto muy importante en el trabajo del químico es la preparación de disoluciones, proceso que requiere dos etapas:

A) Cálculos teóricos. En la que habrá que calcular la cantidad de soluto que hay que disolver.

B) Realización práctica. El procedimiento a seguir es el siguiente:

- 1.- Se pesa en una balanza la cantidad de soluto que previamente hemos calculado.
- 2.- Se echa el soluto dentro de un vaso de precipitados o de un erlenmeyer y lo disolvemos con agua destilada.
- 3.- Se vierte la disolución en un matraz aforado cuyo volumen sea el que deseamos preparar. Con un poco de agua destilada se enjuaga el recipiente donde hicimos la disolución y se añade al matraz aforado.
- 4.- Por último se sigue añadiendo agua destilada hasta completar el volumen final, cuidando de que el nivel del líquido llegue hasta el enrase del matraz.



EJEMPLO 9

Se necesita preparar 500 mL de una disolución 0,5 M de dicromato de potasio. Indica cómo lo harías.

Calculamos la cantidad de sustancia necesaria a partir de la definición de molaridad: $c = \frac{n_s}{V}$:

$$n = c \cdot V = 0,5 \cdot 0,5 = 0,25 \text{ mol de unidades fórmula de } K_2Cr_2O_7$$

Teniendo en cuenta su masa molar, 294 g/mol, utilizamos la expresión $n = \frac{m(g)}{M(g/mol)}$ para calcular la masa necesaria que debemos disolver:

$$m = n \cdot M = 0,25 \cdot 294 = 73,5 \text{ g de } K_2Cr_2O_7$$

Para preparar la disolución pesariamos 73,5 g de dicromato de potasio y lo colocamos dentro de un erlenmeyer de 250 mL, añadiendo un poco de agua destilada para su disolución (pasos 1 y 2). A continuación, vertiríamos la disolución sobre un matraz aforado de 500 mL u los enjuages del matraz (paso 3), añadiendo finalmente agua destilada hasta el enrase (paso 4).

A.25.- Haz un listado de los pasos necesarios para preparar 100 mL de una disolución 0,3 M de hidróxido de sodio.

Dilución de disoluciones

Otra operación muy frecuente en el trabajo de laboratorio es la dilución de una disolución. Ya sabemos que **diluir** es añadir disolvente (agua, en este caso) a una disolución concentrada. Este proceso permite que, a partir de una disolución de concentración dada, podamos obtener por diluciones, esto es, por adición de agua, disoluciones de menor concentración, es decir, más diluidas.

EJEMPLO 10

Disponemos de un ácido nítrico concentrado al 65 % en peso y densidad 1,40 g/mL.

a) ¿Qué volumen del ácido nítrico concentrado serán necesarios para preparar 250 mL de disolución 0,2 M de dicho ácido?

b) Describe el material necesario y el procedimiento adecuado para realizar este proceso.

a) En primer lugar calculamos la cantidad de sustancia del ácido necesaria para obtener la disolución diluida que queremos preparar. Después obtendremos la masa que corresponde a esa cantidad de sustancia, y la masa del ácido concentrado que la contiene. Finalmente, con la definición de densidad, obtendremos el volumen necesario.

La cantidad de sustancia de ácido puro será:

$$n = c \cdot V = 0,2 \cdot 0,25 = 0,05 \text{ mol de moléculas de } HNO_3$$

Su masa es:

$$m = n \cdot M = 0,05 \cdot 63 = 3,15 \text{ g de } HNO_3$$

Esta masa de ácido puro estará contenida en la siguiente masa de disolución de ácido concentrado:

$$m = 3,15 \cdot 100 / 65 = 4,85 \text{ g}$$

El volumen necesario es:

$$V = m / d = 4,85 / 1,40 = 3,5 \text{ mL}$$

b) El material necesario sería: pipeta, matraz aforado de 250 mL y un mecanismo aspirador que permita tomar el volumen de ácido nítrico concentrado necesario. (¡NO se debe pipetear nunca líquidos corrosivos!).

El procedimiento adecuado, sería:

1. Tomamos con la pipeta 3,5 mL de la disolución de ácido nítrico concentrado y lo introducimos en el matraz

aforado.

2. Añadimos agua destilada hasta el enrase con lo que completamos el volumen de 250 mL. Para no sobrepasar el enrase, debemos añadir agua destilada hasta aproximadamente un centímetro por debajo de la raya, y, a continuación, completar el volumen gota a gota.

A.26*.- Dada una disolución acuosa de HCl 0,2 M, calcula:

- La masa de HCl que hay en 20 mL de dicha disolución.
- El volumen de agua que habrá que añadir a 20 mL de la disolución anterior para que pase a 0,1 M. Supón que los volúmenes son aditivos.

A.27*.- Se desea preparar 250 mL de una disolución de ácido sulfúrico 3 M utilizando para ello el reactivo de una botella cuya etiqueta señala una densidad para el ácido de partida de 1,84 g/mL y una riqueza en peso del 96 %.

- Calcula e indica cómo se prepararía dicha disolución.
- Nombra y dibuja el material de laboratorio que se necesitaría.

A.28*.- Se toman 2 mL de una disolución de ácido sulfúrico concentrado del 92 % de riqueza en peso y de densidad 1,80 g/mL y se diluye con agua hasta 100 mL. Calcula:

- La molaridad de la disolución concentrada.
- La molaridad de la disolución diluida.

A.29.- Prepara 100 mL de disolución de hidróxido de sodio 1 M:

- Escribe los pasos a dar y haz los cálculos necesarios.
- Realiza la práctica.



Ácido sulfúrico

6

CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS

Con el nombre de **estequiometría** nos referimos a las relaciones entre las cantidades de sustancia, de masa y de volumen de los reactivos y productos de una reacción química. Su cálculo es fundamental en la industria y en el análisis químico.

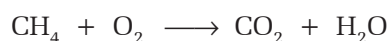
Se llaman **cálculos estequiométricos** a los procedimientos que se utilizan para calcular las cantidades de reactivos y/o productos que intervienen en una reacción química, conocidos otros datos que se refieren a las otras sustancias que intervienen en la reacción.

6.1 Representación de las reacciones químicas

Las reacciones químicas se representan mediante ecuaciones químicas.

Una ecuación química es la representación simbólica mediante fórmulas y números de una reacción química.

En una ecuación química se escriben a la izquierda las fórmulas de los reactivos (sustancias reaccionantes) y a la derecha, las de los productos (sustancias resultantes), separadas ambas por una flecha (o una doble flecha si la reacción es reversible). Por ejemplo en la combustión del metano:



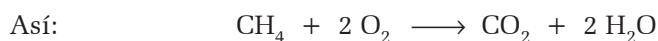
A veces es necesario indicar el estado de agregación o la fase en la que se encuen-

tran reactivos y productos. Para ello, se coloca a la derecha de cada sustancia, entre paréntesis, una clave:

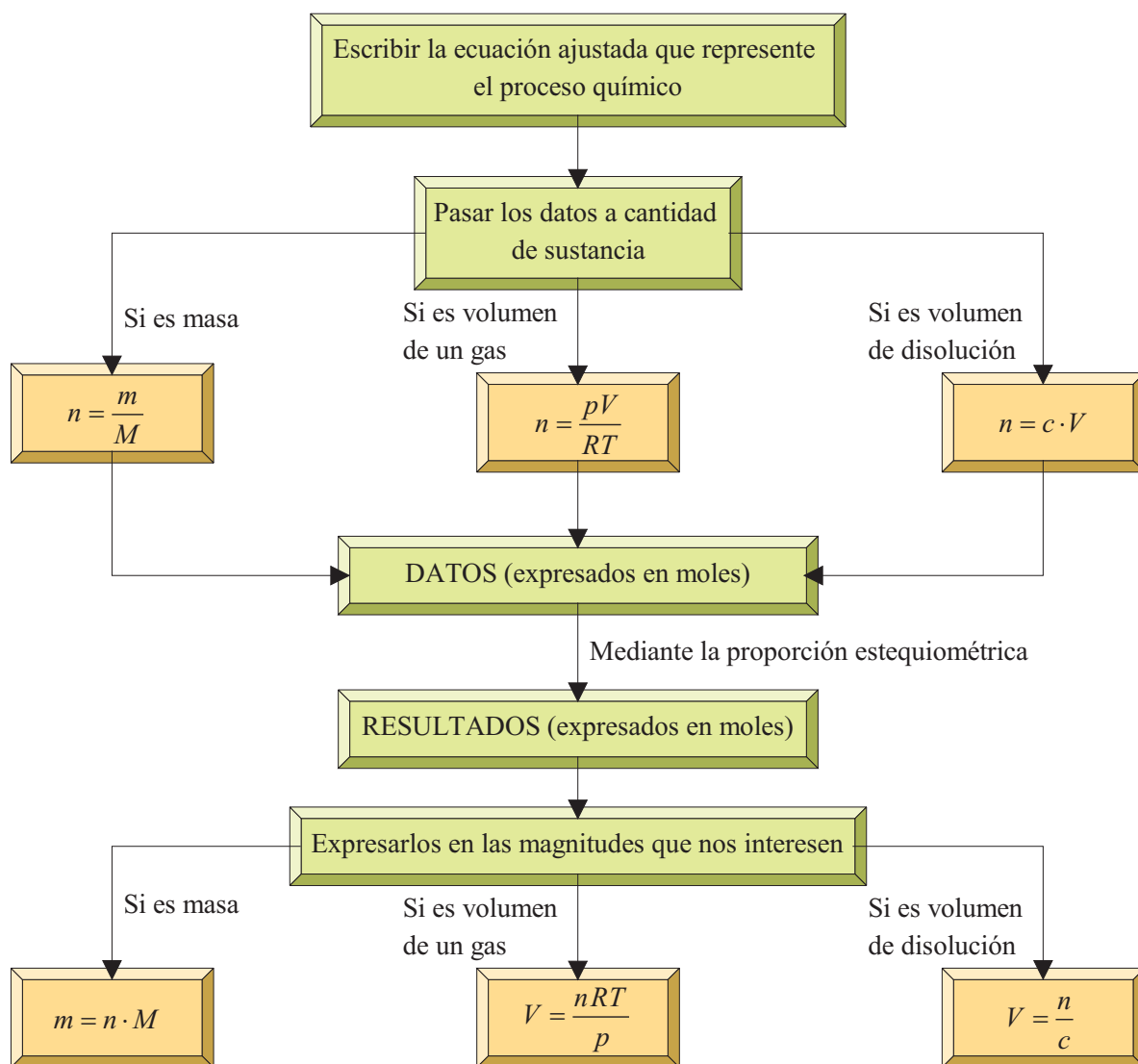
(g) = gas; (l) = líquido; (s) = sólido; (aq) = disolución acuosa.

Una reacción química debe cumplir el principio de conservación de la masa, que desde el punto de vista de la teoría atómico-molecular, significa que tiene que haber el mismo número de átomos de cada clase en los reactivos y en los productos, para conseguirlo la ecuación química debe de estar **ajustada**.

Si nos fijamos de nuevo en la ecuación que representa la combustión del metano, aunque muestra correctamente los reactivos y productos de la reacción, no cumple con el principio de conservación de la masa. Para hacerlo, debemos ajustarla. Se utilizan entonces **coeficientes estequiométricos**, que son números enteros (a veces se usan fraccionarios), que se colocan delante de las fórmulas e indican la proporción entre las cantidades de sustancia que reaccionan o se producen en la reacción.



La mayoría de los cálculos estequiométricos más simples se facilitan si procedemos según el siguiente diagrama:



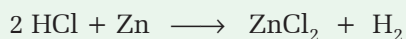
EJEMPLO 11

El ácido clorhídrico (HCl disuelto en agua) reacciona con el cinc (Zn) produciendo dicloruro de cinc (ZnCl_2) que queda disuelto en el agua y dihidrógeno, que en las condiciones normales está en estado gaseoso.

a) ¿Qué volumen mínimo de disolución de ácido clorhídrico 4 M se necesita para que reaccionen 12 g de cinc?

b) ¿Qué masa de dicloruro de cinc se obtendrá? ¿Qué volumen de dihidrógeno se obtendrá si lo recogemos en un recipiente a la presión de 1,5 atm y a 18 °C?

a) En primer lugar debemos escribir y ajustar la ecuación que representa la reacción química:



Puesto que la ecuación nos informa de la proporción entre las cantidades de sustancia que reaccionan, conviene calcular la cantidad de sustancia de aquella sustancia cuyos datos conocemos. En este caso es el cinc.

La masa molar del cinc es 65,38 g/mol.

La cantidad de sustancia de cinc es: $n_{\text{Zn}} = \frac{12}{65,38} = 0,184$ moles

Para calcular la cantidad de sustancia de HCl necesaria tendremos en cuenta la proporción en la que reaccionan, que podemos ver a partir de los coeficientes estequiométricos: 2 moles de HCl por cada mol de cinc. Eso permite escribir:

$$\frac{1 \text{ mol de Zn}}{\text{reacciona con 2 moles de HCl}} = \frac{0,184 \text{ moles de Zn}}{\text{reaccionarán con } x \text{ moles de HCl}}; \quad x = 0,368 \text{ moles de HCl}$$

Conocida la cantidad de sustancia, podemos calcular el volumen de disolución necesario ya que también conocemos la concentración de esa disolución.

$$n_{\text{HCl}} = c V; \quad 0,368 = 4 \cdot V; \quad V = 0,092 \text{ L} = 92 \text{ mL}$$

El resultado es razonable ya que se necesitan casi 0,4 moles de una disolución 4 M, lo que supone que el volumen en el que están contenidos será aproximadamente la décima parte de un litro.

b) De igual forma procederemos para calcular las cantidades de productos obtenidos:

* En el caso del dicloruro de cinc la proporción con el cinc es de 1:1, es decir, que por cada mol de cinc que reaccione se obtiene un mol de dicloruro de cinc. Por lo tanto, a partir de 0,184 moles de cinc se obtienen 0,184 moles de ZnCl_2 .

Para calcular la masa de ZnCl_2 se debe tener en cuenta que su masa molar es:

$$M_{\text{ZnCl}_2} = 1 \cdot 65,38 + 2 \cdot 35,5 = 136,38 \text{ g/mol},$$

por lo que:

$$m_{\text{ZnCl}_2} = n \cdot M = 0,184 \cdot 136,38 = 25,09 \text{ g}$$

* En el caso del dihidrógeno la proporción con el cinc también es 1:1. Por lo tanto, a partir de 0,184 moles de cinc se obtienen 0,184 moles de H_2 . Puesto que en las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción es una sustancia gaseosa, se puede aplicar la ecuación general de los gases perfectos para calcular el volumen que ocupa, no olvidando expresar la temperatura en kelvin.

$$V = \frac{n R T}{p} = \frac{0,184 \cdot 0,082 \cdot 291}{1,5} = 2,927 \text{ L}$$

El resultado es razonable, ya que si estuviesen en condiciones normales, los casi 0,2 moles de gas ocuparían unos 4,5 litros. Al estar sometidos a mayor presión el volumen ocupado será menor. La temperatura es parecida a 273 K que corresponde a las condiciones normales.

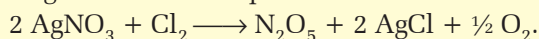
A.30.- Completa las siguientes ecuaciones y ajústalas:

- a) Ácido sulfúrico + hidróxido de calcio \longrightarrow ...
- b) Sodio + ácido fosfórico \longrightarrow ...
- c) Pentaóxido de dinitrógeno + agua \longrightarrow ...
- d) Cinc + nitrato de plata \longrightarrow ...
- e) Óxido de estroncio + dióxido de azufre \longrightarrow ...
- f) Hidróxido de cobre (II) (calor) \longrightarrow ...

A.31.- Completa las siguientes ecuaciones y ajústalas:

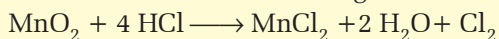
- a) $\text{Mg(OH)}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \dots$
- b) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \dots$
- c) $\text{NaBr} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \dots$
- d) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \dots$

A.32*.- Dada la siguiente reacción química:



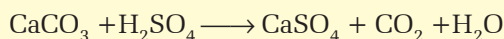
- Calcula: a) La cantidad de N_2O_5 que se obtienen a partir de 20 g de AgNO_3 .
b) El volumen de oxígeno obtenido, medido a 20 °C y 620 mmHg

A.33*.- El cloro se obtiene en el laboratorio según la reacción:



- Calcula: a) La masa de los reactivos necesaria para obtener 100 L de cloro medidos a 15 °C y 720 mmHg.
b) El volumen de ácido clorhídrico 0,6 M que habrá que utilizar.

A.34*.- El carbonato de calcio reacciona con ácido sulfúrico según:

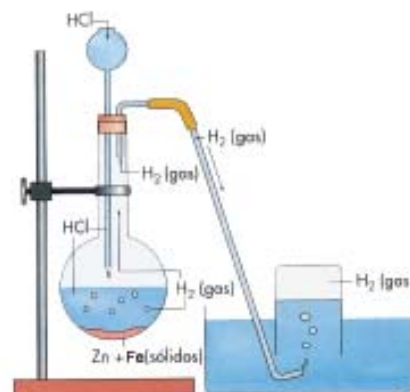


- a) ¿Qué volumen de ácido sulfúrico concentrado de densidad 1,84 g/mL y 96 % de riqueza en peso será necesario para que reaccionen por completo 10 g de CaCO_3 ?
b) ¿Qué cantidad de CaCO_3 del 80 % de riqueza en peso será necesaria para obtener 20 L de CO_2 , medidos en condiciones normales?

A.35.- ¿Qué volumen de disolución de amoníaco, del 18 % y densidad 0,93 g/cm³, se necesita para formar, por reacción con ácido clorhídrico, 50 g de cloruro de amonio?

A.36.- Se trata una muestra de 2,56 g de una aleación de hierro y cinc con un ácido (ver figura), y como resultado, se recogen 1,2 L de hidrógeno sobre agua a 15 °C y 756 mm Hg. Calcula la composición de la aleación.

Dato: Presión de vapor del agua a 15 °C: 13 mm Hg.



Reactivo limitante

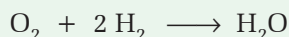
Cuando se lleva a cabo una reacción química, las cantidades de reactivos que se mezclan no suelen estar en la relación estequiométrica (la que indica la ecuación química ajustada). En consecuencia, algunos reactivos se consumirán, mientras que cierta cantidad de otros permanecerá sin reaccionar.

Al reactivo que «se acaba» se le llama **reactivo limitante**. Y al reactivo que «sobra» se le llama **reactivo en exceso**.

EJEMPLO 12

Una mezcla de 64 g de oxígeno y 20 g de hidrógeno se hace explotar para formar agua. ¿Cuál es el reactivo limitante? ¿Cuál queda en exceso? ¿Qué cantidad sobra?

La ecuación ajustada es:



Ecuación que nos indica que cada mol de O_2 necesita doble cantidad de H_2 . Las cantidades de sustancia que corresponden son:

$$n = 64 / 32 = 2 \text{ mol de moléculas } \text{O}_2 \quad \text{y} \quad n = 20 / 2 = 10 \text{ mol de moléculas } \text{H}_2$$

Los diez moles de H_2 necesitarían: $10 / 2 = 5$ mol de O_2 , que no hay. Por ello, el O_2 se consumirá antes, es decir, será el **reactivo limitante** (el que se utilizará para cualquier cálculo), y el H_2 , será el **reactivo en exceso**, ya que sólo reaccionan:

$$2 \text{ mol de } \text{O}_2 (2 \text{ mol de } \text{H}_2 / 1 \text{ mol de } \text{O}_2) = 4 \text{ mol de } \text{H}_2$$

$$\text{Sobran: } 10 - 4 = 6 \text{ mol de } \text{H}_2.$$

A.37.- Hacemos reaccionar 30 g de carbono con 5 g de hidrógeno para obtener metano. ¿Cuál será el reactivo limitante? ¿Qué volumen de metano, medido a 25 °C y 750 mmHg, se obtendrá?

A.38*.- El carbono reacciona a altas temperaturas con vapor de agua produciendo monóxido de carbono e hidrógeno. A su vez, el monóxido de carbono obtenido reacciona posteriormente con vapor de agua, produciendo dióxido de carbono e hidrógeno. Se desean obtener 89,6 L de hidrógeno medidos en condiciones normales.

a) Calcula las masas de carbono y de vapor de agua necesarias si el vapor de agua interviene con un exceso del 50 %.

b) Si la mezcla gaseosa final se lleva a un depósito de 50 L a 200 °C, calcula la presión parcial del dióxido de carbono.

Rendimiento en una reacción química

En una reacción química no siempre se obtiene toda la cantidad de producto que teóricamente se debería obtener según la estequiometría de la reacción, Siempre hay pérdidas por diversas causas o la reacción no se lleva a cabo completamente. Por ello es necesario introducir el concepto de rendimiento de una reacción química:

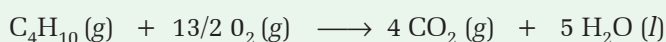
Por **rendimiento** (R) de una reacción entendemos la proporción de producto obtenido respecto al máximo posible que podríamos obtener.

$$R = \frac{\text{cantidad obtenida}}{\text{cantidad teórica}} \cdot 100$$

EJEMPLO 13

La combustión 5,8 g de butano produjo 7030 mL de dióxido de carbono, medidos en condiciones normales de presión y temperatura. ¿Cuál fue el rendimiento de la reacción?

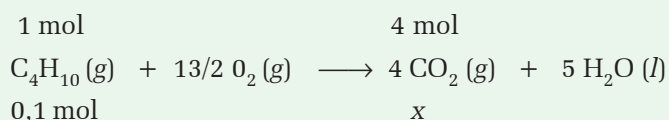
Escribiendo la ecuación ajustada:



La masa molar del butano es 58 g/mol, por lo que la cantidad de sustancia es:

$$n = 5,8 / 58 = 0,1 \text{ mol}$$

Para conocer la cantidad de sustancia de CO_2 usaremos la proporción estequiométrica: a partir de 1 mol de C_4H_{10} se forman 4 mol de CO_2 . Eso permite escribir:



$$x = 4 \cdot 0,1 = 0,4 \text{ mol de CO}_2$$

En condiciones normales 1 mol de cualquier gas, supuesto ideal, ocupa un volumen de 22,4 L, por lo que el volumen teórico de CO_2 producido será:

$$V = 0,4 \cdot 22,4 = 8,96 \text{ L de CO}_2$$

El rendimiento es:

$$R = (7,03 / 8,96) 100 = 78,46 \%$$

EJEMPLO 14*

Una fábrica produce cal viva (óxido de calcio) a partir de calcita, mediante la reacción: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$.

Calcula la producción diaria de óxido de calcio si la fábrica consume 50 t de calcita del 85 % de pureza en carbonato de calcio, y el rendimiento de la reacción es del 95 %.

Tal como se ha escrito la ecuación química en el enunciado, está ajustada. La masa de carbonato de calcio que se consume al día, teniendo en cuenta la pureza de la calcita, es:

$$m = 5 \cdot 10^7 (85 / 100) = 4,25 \cdot 10^7 \text{ g}$$

La cantidad de sustancia que corresponde es:

$$n = 4,25 \cdot 10^7 / 100 = 4,25 \cdot 10^5 \text{ mol de unidades fórmula de CaCO}_3$$

Teóricamente, como la relación estequiométrica entre el carbonato y el óxido es 1:1, se deberían producir $4,25 \cdot 10^5$ mol de óxido de calcio, pero teniendo en cuenta el rendimiento de la reacción, serán:

$$n = 4,25 \cdot 10^5 (95 / 100) = 403750 \text{ mol de unidades fórmula de CaO}$$

La producción diaria será:

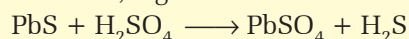
$$m = 403750 \cdot 56 = 2,26 \cdot 10^7 \text{ g de CaO}$$

A.39.- El carbonato de magnesio reacciona con ácido clorhídrico para dar cloruro de magnesio, dióxido de carbono y agua.

a) Calcular el volumen de ácido clorhídrico, de densidad 1,095 g/mL y del 20 % en peso, que se necesitará para que reaccione con 30,4 g de carbonato de magnesio.

b) Si en el proceso anterior se obtienen 7,4 litros de dióxido de carbono, medidos a 1 atm y 27 °C, ¿cuál ha sido el rendimiento de la reacción?

A.40*.- Al tratar 5 g de galena con ácido sulfúrico se obtienen 410 mL de H_2S , medidos en condiciones normales, según la ecuación:



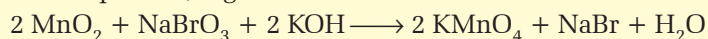
Calcula:

a) La riqueza de la galena en PbS supuesto un rendimiento del 98% en la reacción anterior.

b) El volumen de ácido sulfúrico 0,5 M gastado en esa reacción.



A.41*.- El dióxido de manganeso reacciona con el bromato de sodio, en presencia de hidróxido de potasio, según la reacción:



Si el rendimiento de la reacción es del 75 %, calcula la masa de dióxido de manganeso necesaria para obtener 500 mL de una disolución 0,1 M de permanganato de potasio.

ACTIVIDADES DE RECAPITULACIÓN

1. Las masas atómicas del hidrógeno y del helio son 1 y 4, respectivamente. Indica, razonadamente, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- Un mol de He contiene el mismo número de átomos que un mol de H_2 .
- La masa de un átomo de helio es 4 g.
- En un gramo de hidrógeno hay $6,022 \cdot 10^{23}$ átomos.

2. Un recipiente cerrado contiene oxígeno, después de vaciarlo lo llenamos con amoníaco a la misma presión y temperatura. Razona cada una de las siguientes afirmaciones:

- El recipiente contenía el mismo número de moléculas de oxígeno que de amoníaco.
- La masa del recipiente lleno es la misma en ambos casos.
- En ambos casos el recipiente contiene el mismo número de átomos.

3. Una bombona de butano (C_4H_{10}) contiene 12 kg de este gas. Para esta cantidad, calcula:

- La cantidad de sustancia de moléculas de butano.
- El número de átomos de carbono y de hidrógeno.
a) $n = 207$ mol; b) $N_{\text{C}} = 5 \cdot 10^{26}$ átomos; $N_{\text{H}} = 1,25 \cdot 10^{27}$ átomos

4. En 10 g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:

- ¿Qué cantidad de sustancia hay de dicha sal?
- ¿Qué cantidad de sustancia hay de iones sulfato?
- ¿Cuántos átomos de oxígeno hay?
a) $n = 0,025$ mol; b) $n = 0,075$ mol; c) $N = 1,8 \cdot 10^{23}$ átomos

5. En 10 L de hidrógeno y en 10 L de oxígeno, ambos en las mismas condiciones de presión y temperatura, hay:

- El mismo número de átomos.
- Idéntica masa de ambos.
- La misma cantidad de sustancia.

6. Calcula el número de átomos que hay en:

- 44g de CO_2 .
- 50 L de gas He, medidos a 700 mmHg y 20 °C.
- 0,5 mol de moléculas de O_2 .
a) $N = 1,8 \cdot 10^{24}$ átomos; b) $N = 1,2 \cdot 10^{24}$ átomos; c) $N = 6,022 \cdot 10^{23}$ átomos

7. Identifica la fórmula molecular de un hidrocarburo de masa molecular 28, cuyo análisis da un 85,61 % de carbono.



8. Se quema una muestra de 0,876 g de un compuesto orgánico cuyas moléculas contienen átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno, obteniéndose 1,76 g de dióxido de carbono y 0,72 g de agua.

- Determina la masa que corresponde a los átomos de oxígeno que hay en la muestra.
- Encuentra la fórmula empírica del compuesto.



9. a) Calcula el volumen de ácido clorhídrico del 36 % de riqueza en peso y densidad 1,19 g/mL necesario para preparar 1 L de disolución 0,3 M.

b) Se toman 50 mL de la disolución 0,3 M y se diluyen con agua hasta 250 mL. Calcula la molaridad de la disolución resultante.

a) $V = 25,6 \text{ mL}$; b) $c = 0,06 \text{ M}$

10. Se disuelven 30 g de hidróxido de potasio en la cantidad de agua necesaria para preparar 250 mL de disolución.

a) Calcula su molaridad.

b) Se diluye la disolución anterior hasta un volumen doble. Calcula el número de iones potasio que habrá en 50 mL de la disolución resultante.

a) $c = 2,16 \text{ M}$; b) $N = 3,25 \cdot 10^{22}$ iones

11. Si 25 mL de una disolución 2,5 M de CuSO_4 se diluyen en agua hasta un volumen de 450 mL:

a) ¿Qué masa de cationes cobre (II) hay en la disolución original? ¿Qué masa habrá de estos cationes en la disolución diluida?

b) ¿Cuál es la molaridad de la disolución final?

a) $m = 3,97 \text{ g}$; b) $c = 0,14 \text{ M}$

12. Se mezclan 20 g de cinc puro con 200 mL de disolución de HCl 6 M. Cuando finalice la reacción y cese el desprendimiento de hidrógeno:

a) Calcula la masa de reactivo que queda en exceso.

b) ¿Qué volumen de hidrógeno, medido a 27 °C y 760 mmHg se habrá desprendido?

a) $m = 21,17 \text{ g}$; b) $V = 7,6 \text{ L}$

13. Considera una muestra de 158 g de trióxido de azufre a 25 °C (gas ideal) en un recipiente de 10 L de capacidad.

a) ¿Qué presión ejerce el gas? ¿Cuántas moléculas de oxígeno harían falta para ejercer la misma presión?

b) ¿Qué masa de dióxido de azufre puede obtenerse de la descomposición del trióxido de azufre si el rendimiento es del 85 %?

a) $P = 4,83 \text{ atm}$; $N = 1,19 \cdot 10^{24}$ molécula; b) $m = 107,4 \text{ g}$

14. El níquel reacciona con ácido sulfúrico según: $\text{Ni} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{NiSO}_4 + \text{H}_2$.

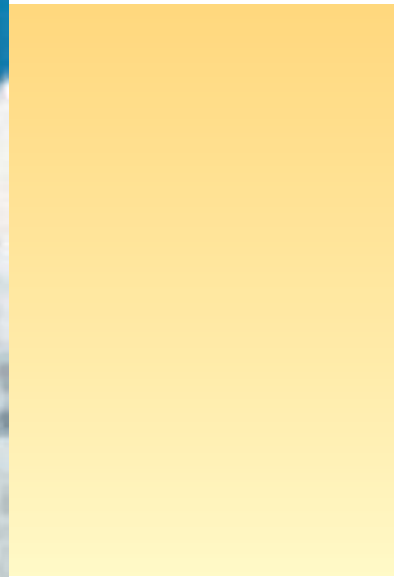
a) Una muestra de 3 g de níquel impuro reacciona con 2 mL de una disolución de ácido sulfúrico 18 M. Calcula el porcentaje de níquel en la muestra.

b) Calcula el volumen de hidrógeno desprendido, a 25 °C y 1 atm de presión, cuando reaccionan 20 g de níquel puro con exceso de ácido sulfúrico.

a) 70,3 %; b) $V = 8,3 \text{ L}$

4

TERMOQUÍMICA



1 ENERGÍA

La energía es una propiedad que se asocia a los sistemas materiales y que utilizan los científicos para describir o explicar muchos procesos. Es una propiedad que no debemos confundir con el sistema mismo. La energía no es algo material, como lo puede ser el carbón o cualquier otro combustible.

La energía es una propiedad de los cuerpos o sistemas que se relaciona con su capacidad para producir cambios en otros cuerpos o sistemas o en ellos mismos.

Para entender el significado de esa magnitud debemos entender cuáles son sus propiedades: la posibilidad de **conversión o transformación** cambiando la forma en la que se presenta, la **conservación** de la cantidad total de energía sea cual sea el proceso que ocurra, la **degradación** o pérdida de utilidad de la energía y la **transferencia** de energía de un sistema a otro.

Formas de energía

La capacidad que tenga un sistema para provocar cambios puede estar relacionado con diferentes propiedades del sistema. En ese sentido se distinguen distintas formas de energía, según la propiedad a la que esté asociada. Las formas de energía que se tendrán en cuenta son:

Energía cinética: Es la que tienen los cuerpos por estar en movimiento.

Energía potencial (gravitatoria): Es la que tienen los cuerpos según su posición (con respecto a la Tierra).

Energía interna: Es la que tienen los cuerpos en función de las sustancias que lo forman, de la cantidad que hay de cada una, así como de la temperatura y estado de agregación en la que se encuentran. Tradicionalmente se ha diferenciado entre energía térmica y energía química, de forma que se puede escribir:

$$E_{\text{interna}} = E_{\text{térmica}} + E_{\text{química}}$$

Podemos considerar que la energía térmica es la suma de las energías cinéticas de cada una de las moléculas, tanto de traslación como de vibración o de rotación de esas moléculas. También contribuiría a esa energía térmica, la energía potencial eléctrica relacionada con la fuerza de atracción entre las moléculas. Mientras que una sustancia no sufra ningún cambio químico, los cambios de energía interna se refieren a cambios en lo que llamamos energía térmica.

Por otro lado, la energía química está relacionada con los enlaces entre los átomos que forman las moléculas. Sus cambios ocurren fundamentalmente cuando hay cambios químicos, es decir, cuando se rompen esos enlaces entre los átomos y se forman nuevas moléculas.

El **poder calorífico** está relacionado con la energía química de los combustibles. Es la energía que proporciona la unidad de masa del combustible cuando se quema. La reacción de combustión de un combustible, por ejemplo de la gasolina, va acompañada de una disminución de la energía química de los productos respecto a la de los reactivos. Esa diferencia de energía se manifiesta normalmente por un aumento de la energía térmica, es decir, por un aumento de la temperatura de los productos respecto a la de los reactivos.

En todas las formas de energía lo que se conoce sin ambigüedad son variaciones de energía. Cuando se hacen cálculos de E_{cin} y E_{pg} se obtienen valores aparentemente absolutos, pero que en realidad son relativos a determinados sistemas de referencia. En el caso de la energía interna, se acostumbra siempre a calcular variaciones.

Unidades de energía

La unidad de energía en el Sistema Internacional es el **julio** cuyo símbolo es J.

Otras unidades son:

La **caloría**, cuyo símbolo es cal, que equivale a 4,18 julios.

El kilovatiohora, cuyo símbolo es kWh, que equivale a 3 600 000 J.

1.1 Transferencias de energía: calor y trabajo

Cuando aumenta o disminuye la energía de un sistema, se dice que ha existido una **transferencia de energía** entre el sistema y el medio exterior. A la cantidad de energía transferida entre dos sistemas se le llama **calor**, Q , o **trabajo**, W , según sea debida a una diferencia de temperatura entre ambos sistemas o a que un sistema ejerce una fuerza sobre el otro desplazándolo.

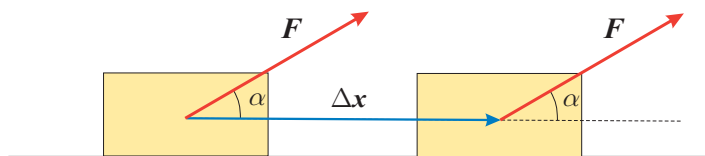
El calor y el trabajo no son dos formas de energía, sino dos mecanismos de transferencia de energía de un sistema a otro. El calor y el trabajo son energías en tránsito.

Trabajo

El trabajo es una magnitud que permite calcular las transferencias de energía entre dos sistemas y las transformaciones de un tipo de energía en otro dentro de un mismo sistema cuando hay fuerzas que se desplazan.

Para calcular el **trabajo** realizado por una fuerza se multiplica el valor de la fuerza por el desplazamiento de su punto de aplicación y por el coseno del ángulo que forman las direcciones de la fuerza y el desplazamiento.

$$\Delta E = W = F \Delta x \cos \alpha$$



La unidad de trabajo en el SI es el **julio**. Es lógico que se utilice la misma unidad que para la energía, puesto que el trabajo mide variaciones de energía.

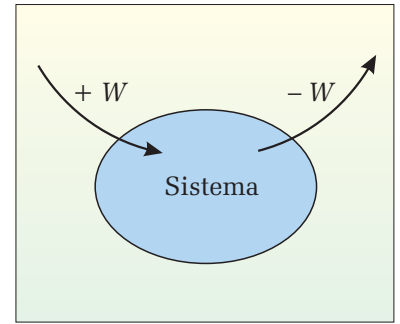
Una fuerza perpendicular al desplazamiento no realiza trabajo. Es decir, si:

$$\alpha = 90^\circ; \quad \cos 90^\circ = 0; \quad W = F \Delta x 0 = 0$$

El trabajo realizado desde el exterior sobre un sistema mide la variación de energía de ese sistema. Si el sistema tiene más energía al final de un proceso que la que tenía al principio, ese proceso habrá supuesto que el sistema gane energía; diremos que el trabajo realizado sobre el sistema es positivo. Por el contrario, si el resultado de un proceso es

que el sistema tiene al final menos energía que al principio, el sistema ha perdido energía; diremos que el trabajo realizado sobre el sistema es negativo.

Trabajo exterior positivo : aumenta la energía del sistema
Trabajo exterior negativo: disminuye la energía del sistema



Trabajo de expansión-compresión

En termoquímica es muy importante el trabajo de expansión-compresión asociado a los cambios de volumen, ΔV , que sufre un sistema sometido a una presión, p .

El trabajo realizado para comprimir el gas es:

$$W = F \Delta x \cos \alpha$$

Como F y Δx tienen la misma dirección ($\alpha = 0^\circ$; $\cos 0^\circ = 1$), el trabajo realizado es:

$$W = F \Delta x$$

La fuerza, F , se puede calcular conocida la presión, p , a la que está sometido el gas, y la sección del cilindro.

$$p = F / S; F = p S$$

La disminución de volumen del gas en el cilindro, se puede calcular como:

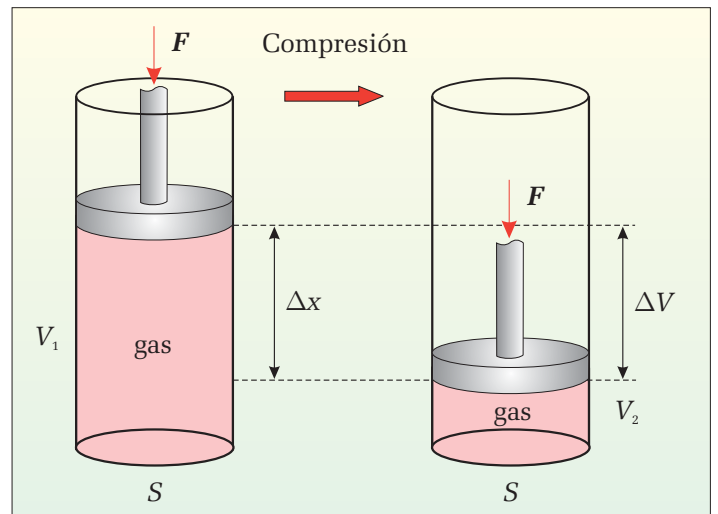
$$\Delta V = S \Delta x; \text{ por lo que: } \Delta x = \Delta V / S$$

Sustituyendo en la expresión del trabajo:

$$W = F \Delta x = p S \Delta V / S = p \Delta V$$

Para comprimir el gas hay que realizar un trabajo sobre el sistema, que según el criterio de signos adoptado, es positivo. Como ΔV es una cantidad negativa, puesto que en la compresión, el volumen final del gas es menor que el inicial. Para que haya coherencia de signos tendremos que poner un signo menos en el segundo miembro:

$$W = - p \Delta V$$



Calor

Es la energía transferida entre dos cuerpos cuando entre ellos hay una diferencia de temperatura.

El calor siempre se transfiere desde el cuerpo que tiene mayor temperatura al cuerpo que tiene menor temperatura, y esta transferencia se mantiene hasta que se alcanza el equilibrio térmico, es decir, hasta que las temperaturas de los dos cuerpos se igualan. Seguiremos el mismo **criterio de signos** que con el trabajo: si el sistema gana energía, el calor tendrá signo positivo; si pierde energía, será negativo.

Unidades de trabajo y de calor

El trabajo y el calor son dos formas de transferencia de energía. Sus unidades son las de la energía. En el Sistema Internacional: **julio (J)**.

Otra unidad que no pertenece al SI y se usa para medir el calor, el trabajo o la energía es la **caloría (cal)**.

Relación entre las dos unidades:

$$1 \text{ J} = 0,24 \text{ cal}$$

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

1.2 Efectos del calor

Los efectos del calor pueden ser de tipo químico y de tipo físico.

- **Efectos de tipo químico.** Los cambios químicos que produce el calor son debidos a que el aumento de energía del sistema (cuando se transfiere energía a un cuerpo) puede producir que se rompan enlaces entre átomos de la sustancia, dando lugar a transformaciones de unas sustancias en otras.

- **Efectos de tipo físico.** Son dos, la variación de temperatura y el cambio de estado de agregación del sistema.

1. Variación de temperatura del sistema

La relación que hay entre el calor o energía ganada o perdida por el sistema y su variación de temperatura es:

$$Q = m \cdot Ce \cdot \Delta t$$

Siendo:

Q = calor o energía ganada o perdida por el sistema (cal)

m = masa del sistema (g)

Ce = calor específico (cal/g °C)

$\Delta t = t_f - t_i$ = incremento de temperatura (°C)

El calor específico es una propiedad característica de cada sustancia y representa la energía necesaria para cambiar en un grado centígrado la temperatura de un gramo de dicha sustancia.

2. Cambio de estado de agregación

Cuando un sistema gana o pierde energía puede cambiar su estado de agregación (estado físico) sin que varíe su temperatura mientras dura el cambio de estado. Entonces la energía ganada o perdida se invierte íntegramente en cambiar de estado al sistema.

$$Q = m \cdot C_L$$

Siendo:

Q = calor o energía ganada o perdida por el sistema (cal)

m = masa del sistema (g)

C_L = calor latente de cambio de estado (cal/g)

El calor latente de cambio de estado es una propiedad característica de cada sustancia. Representa la energía necesaria para producir el cambio de estado de un gramo de esa sustancia, cuando está a la temperatura del cambio de estado.

2

FUNDAMENTOS DE LA TERMODINÁMICA

La Termodinámica es una parte de la Física que estudia el calor, el trabajo, la energía y los cambios que provocan en los estados de los sistemas.

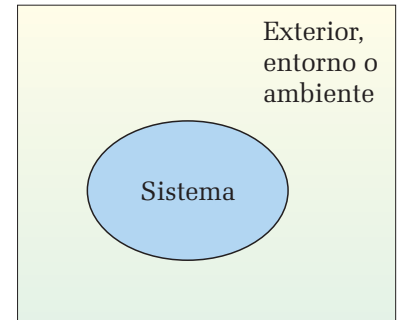
Sistema

Es una parte de universo separada del resto por unas paredes reales o imaginarias.

Clasificación de los sistemas

Atendiendo al tipo de interacción entre el sistema y su entorno, los sistemas se clasifican en:

- **Sistema abierto**, aquel que puede intercambiar materia y energía con el exterior.
- **Sistema cerrado**, aquel que puede intercambiar energía, pero no materia con el exterior.
- **Sistema aislado**, aquel que no permite intercambiar materia ni energía con el exterior.



Estado de un sistema

Para describir cómo es y cómo se comporta un sistema, se utilizan los valores de sus propiedades físicas y químicas más relevantes, que definen el estado del sistema.

En el caso de sistemas termodinámicos estas propiedades tienen que ser macroscópicas, y se les suele denominar **variables** termodinámicas.

Desde un punto de vista macroscópico, las variables termodinámicas se denominan:

- **Extensivas**, cuando su valor depende de la cantidad total de materia que tiene el sistema. Por ejemplo la masa, el volumen, la cantidad de sustancia, la energía interna, la entropía, etc.
- **Intensivas**, cuando su valor es independiente de la cantidad de materia del sistema. Ejemplo, la concentración, la densidad, la temperatura, etc.

Estas variables termodinámicas se consideran variables de estado cuando son capaces de describir el estado del sistema en cada momento. Así, para un sistema formado por un gas ideal, las variables de estado serán cuatro, la presión (p), el volumen (V), la cantidad de sustancia (n) y la temperatura absoluta, (T), ya que conociendo éstas se puede expresar de forma precisa el estado del sistema, a partir de la ecuación: $pV = nRT$.

Algunas variables termodinámicas se denominan **funciones de estado**, porque su valor depende exclusivamente del estado del sistema en cada momento, y son independientes de los procesos intermedios que haya podido experimentar éste hasta alcanzar su situación actual. En otras palabras, cuando cambia el estado de un sistema, la magnitud del cambio de cualquier función de estado depende sólo del estado inicial y final del sistema y no de cómo se efectuó dicho cambio.

Son funciones de estado el volumen, la presión, la energía interna, la entalpía, la entropía, etc.

2.1 Primer principio de la termodinámica

El primer principio de la termodinámica es, en esencia, el principio de conservación de la energía aplicado a cualquier proceso termodinámico, ya que controla los intercambios energéticos que tienen lugar entre un sistema y su entorno.

Cualquier sistema está formado por partículas que, por encontrarse en movimiento y estar sometidas a fuerzas de interacción, poseen energía cinética y potencial.

Se llama energía **interna**, U , de un sistema a la energía total (cinética + potencial) de todas las partículas que lo constituyen.

El **valor absoluto** de la energía interna de un sistema **no puede conocerse**, pero pueden determinarse sus variaciones, ΔU , que es lo que interesa, en función del calor, Q , y del trabajo, W , intercambiados con el entorno durante un proceso.

En función de la energía interna, el **primer principio de la termodinámica** puede enunciarse en la forma:

La variación de la energía interna de un sistema es igual a la suma del calor desprendido o absorbido por dicho sistema, Q , y el trabajo realizado por o sobre el sistema, W .

Su expresión matemática es:

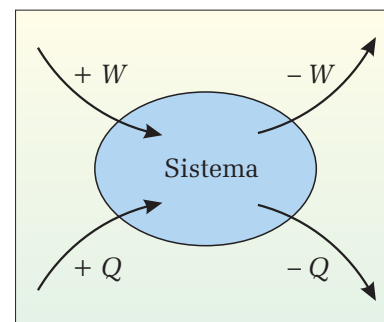
$$\Delta U = Q + W$$

Según esta expresión, la energía interna de un sistema **aumenta**, $\Delta U > 0$, si absorbe calor, $+Q$, o si se hace un trabajo contra él, $+W$ (por ejemplo, una compresión). En cambio, **disminuye**, $\Delta U < 0$, si pierde calor, $-Q$, o si efectúa un trabajo contra el entorno, $-W$ (por ejemplo, una expansión). En este último caso, los signos de Q y de W son, como vemos, negativos.

La energía interna es una función de estado.

Por tanto, podemos decir que:

La variación de la energía interna sólo depende de los estados inicial y final del sistema, y no del camino seguido durante la transformación.



A.1*.- Calentamos el gas de un cilindro metálico vertical dotado de un pistón de 3 kN de peso y el pistón se desplaza 20 cm. Considerando que el calor absorbido por el gas ha sido 40 J, calcula la variación de energía interna del gas.

- A.2*.-** a) ¿Qué significado físico tiene la energía interna de un sistema?
b) ¿Qué significa que la energía interna es una función de estado?
c) ¿Se puede determinar la energía interna de un sistema?

En las reacciones en las que intervienen gases, se suele realizar un trabajo mecánico de expansión (signo negativo) o de contracción (signo positivo), normalmente a la presión atmosférica, p , constante. En este caso: $W = -p\Delta V$ (el signo menos se debe a que W y ΔV tienen siempre signos contrarios), con lo que la expresión del primer principio queda en la forma:

$$\Delta U = Q - p\Delta V$$

3

APLICACIONES DEL PRIMER PRINCIPIO

El Primer Principio de la Termodinámica es de gran utilidad para estudiar los intercambios de energía en los procesos químicos. Una reacción química se puede realizar de dos formas principalmente:

1. Proceso a volumen constante

Cuando una reacción transcurre en un recipiente cerrado no varía el volumen del sistema durante el proceso químico y, por lo tanto, no habrá trabajo de expansión y tampoco trabajo de compresión.

Aplicando el Primer Principio: $\Delta U = Q + W$, como, $W = -p\Delta V$, se puede expresar también de la forma:

$$\Delta U = Q - p\Delta V$$

Si, tal como hemos dicho: $V = \text{cte} \Rightarrow \Delta V = 0$, entonces:

$$\Delta U = Q_v - p \cdot 0 = Q_v$$

$$\Delta U = Q_v$$

En estos casos, el calor que se absorbe o se desprende, y que habitualmente se simboliza como Q_v (calor a volumen constante), equivale íntegramente a la variación de la energía interna que se produce en dicha reacción.

· Cuando $Q_v > 0$, **proceso endotérmico**, el sistema ha recibido calor del entorno y por tanto la energía interna del sistema ha aumentado; es decir, el contenido energético de los productos es mayor que el de los reactivos.

· Cuando $Q_v < 0$, **proceso exotérmico**, el sistema cede calor al entorno a costa de su propia energía y por tanto la energía interna del sistema disminuye. Eso significa que el contenido energético de los productos es menor que el contenido energético de los reactivos.

2. Proceso a presión constante

Lo más habitual es que los procesos físicos y químicos se realicen en recipientes abiertos y a presión atmosférica, que podemos considerar constante. En estos casos, para un sistema que puede cambiar de volumen, tendremos:

$$\Delta U = Q + W = Q_p - p\Delta V \Rightarrow Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

donde Q_p es el calor a presión constante.

3.1 Entalpía

Para expresar la transferencia de calor que tiene lugar entre el sistema y el entorno en procesos a presión constante, se suele utilizar una nueva magnitud, que se denomina **entalpía**, representada con la letra H . La entalpía es una función de estado, sólo depende del estado en el que se encuentre el sistema. Se mide en julios y su valor viene dado por:

$$H = U + pV$$

Como:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1$$

Si: $p = \text{cte} \Rightarrow p_1 = p_2$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

y por tanto:

$$Q_p = \Delta H$$

El calor intercambiado a presión constante es igual a la variación de entalpía del sistema, que sólo depende del estado inicial y final del sistema y no del camino seguido, ya que la entalpía es una función de estado.

Además, si: $Q_p = \Delta U + p\Delta V$

y $Q_p = \Delta H$

entonces: $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$

De la misma manera que en los procesos que transcurren a volumen constante el Primer Principio de la Termodinámica mide la variación en la energía interna del sistema, cuando la reacción se realiza a presión constante, el Primer Principio medirá la variación de entalpía del sistema. Es decir:

· En los **procesos endotérmicos**: $Q_p > 0 \Rightarrow H_p > H_r \Rightarrow \Delta H > 0$

· En los **procesos exotérmicos**: $Q_p < 0 \Rightarrow H_p < H_r \Rightarrow \Delta H < 0$

donde:

H_r = entalpía de los reactivos; H_p = entalpía de los productos

3.2 Entalpía de reacción

Se denomina entalpía de reacción a la variación de entalpía que tiene lugar cuando se produce una reacción a presión constante y equivale al calor que desprende o absorbe el sistema cuando tiene lugar esa reacción.

La variación de entalpía en una reacción química viene dada por:

$$\Delta H_r = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}}$$

Ecuaciones termoquímicas

Una ecuación termoquímica es una ecuación química ajustada en la que se dan expresamente, y a la derecha de ella, los parámetros termodinámicos correspondientes; casi siempre la variación de entalpía.

Por ejemplo:



En las ecuaciones termoquímicas se utilizan, salvo indicación en contra, **condiciones estándar**. Entre otras, son las siguientes:

· La presión estándar es 1 bar (que equivale a 10^5 Pa) y que, aproximadamente, coincide con 1 atm. Si se trata de una mezcla de gases, la presión parcial de cada gas tiene que ser la estándar.

· Cada sustancia pura, reactivo o producto, se encuentra en el estado físico de agregación en el que es más estable. Si se trata de sólidos, se especifica la variedad alotrópica más estable en esas condiciones.

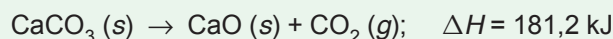
· Para sustancias disueltas, el estado estándar se refiere a la concentración 1 molar.

· No hay una temperatura estándar, pero normalmente los datos se tabulan a la temperatura de 25 °C (298,15 K).

Cuando los datos termodinámicos se refieren a procesos estándar, se indica con un superíndice «°», de forma que ΔH°_r significa entalpía estándar de reacción.

EJEMPLO 1

Dada la siguiente ecuación:



Calcula el calor, a presión constante, que es necesario suministrar para descomponer 1 kg de carbonato de calcio.

La masa molar del carbonato de calcio es: $M = 40 + 12 + 3 \cdot 16 = 100 \text{ g/mol}$. la cantidad de sustancia que vamos a descomponer es:

$$n = 1000 / 100 = 10 \text{ mol de unidades fórmula de CaCO}_3$$

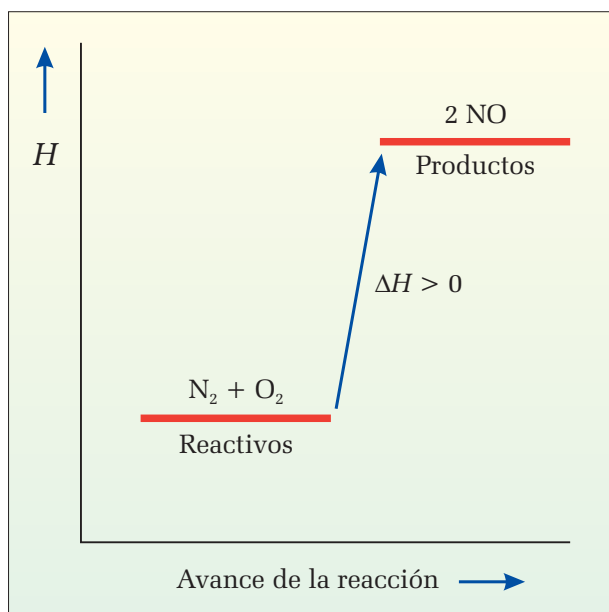
Segun la ecuación, para descomponer 1 mol de carbonato se precisa suministrar 181,2 kJ, luego para descomponer 10 mol se necesitan:

$$\frac{1 \text{ mol}}{181,2 \text{ kJ}} = \frac{10 \text{ mol}}{x}; \quad x = 1812 \text{ kJ}$$

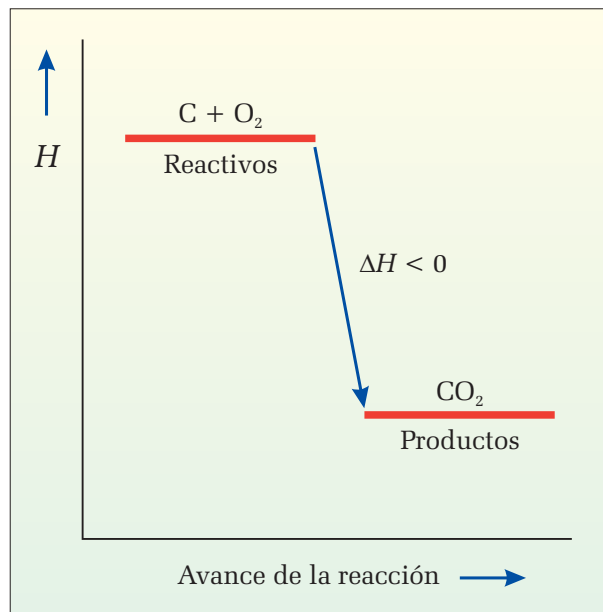
Diagramas entálpicos

Un diagrama de entalpía o diagrama entálpico es una representación gráfica esquemática del cambio de entalpía de un proceso. En el eje vertical se representa la entalpía creciente, y en el eje horizontal, el avance de la reacción.

Como no es posible conocer valores absolutos de la entalpía, el origen de coordenadas no está determinado. Lo importante de estos diagramas es que permiten visualizar tanto la posición energética de productos y reactivos como la diferencia de entalpía entre dos estados.



Proceso endotérmico



Proceso exotérmico

Una reacción es endotérmica cuando la entalpía de los productos es mayor que la entalpía de los reactivos:

$$H_{\text{productos}} > H_{\text{reactivos}} \Rightarrow \Delta H_r > 0 \text{ (positiva)}$$

Una reacción es exotérmica cuando la entalpía de los productos es menor que la entalpía de los reactivos:

$$H_{\text{productos}} < H_{\text{reactivos}} \Rightarrow \Delta H_r < 0 \text{ (negativa)}$$

· **En reacciones entre sustancias condensadas (sólidos y líquidos)** la entalpía de reacción coincide con la variación de la energía interna de ésta, ya que ΔV suele ser tan pequeña, que puede despreciarse, con lo que, de la ecuación:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

se deduce que:

$$\Delta H = \Delta U$$

· **En las reacciones en las que intervienen gases** puede suponerse un comportamiento ideal y aplicar la ecuación de estado $pV = nRT$. Ahora, a presión y temperatura constantes:

$$p\Delta V = \Delta nRT$$

donde Δn es la variación del número de moles de las sustancias gaseosas que intervienen en la reacción.

$\Delta n = n^\circ$ moles de productos gaseosos – n° de moles re reactivos gaseosos

Sustituyendo, ahora, en la ecuación: $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$, tendremos:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

EJEMPLO 2

Calcula el cambio de energía interna que tiene lugar en la síntesis del trióxido de azufre a 1 atm y 25 °C, según la ecuación:



Todas las sustancias están en estado gaseoso, por lo que: $\Delta n = 2 - (2 + 1) = -1$ mol.

Según la expresión que relaciona ΔH y ΔU para una reacción en la que intervienen gases:

$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta nRT$$

$$\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta nRT$$

Por tanto:

$$\Delta U^\circ = -198,2 - (-1) \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -195,7 \text{ kJ}$$

Hemos tomado el valor de $R = 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} / (\text{mol K})$ para que las unidades sean homogéneas, ya que el valor de la entalpía está expresada en kJ.

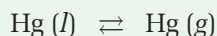
EJEMPLO 3*

La vaporización de 1 mol de mercurio, a 350 °C y presión constante de 1 atm, absorbe 270 J/g de Hg vaporizado. Calcular:

- El trabajo de expansión realizado, en kJ/mol a presión constante.
- La variación de energía interna experimentada, en kJ/mol.
- La variación de entalpía experimentada, en kJ/mol.

Datos: $A_r(\text{Hg}) = 201$; densidad del Hg líquido = 13,6 g/mL; 1 atm = 101300 Pa; $R = 8,31 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol}) = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$.

El proceso de vaporización se representa mediante la ecuación:



a) Al pasar de líquido a gas el sistema sufre una expansión (aumento de volumen), a presión constante. El trabajo de expansión será:

$$W = -p\Delta V = -p (V_g - V_l)$$

A partir de la ecuación de los gases perfectos, $pV = nRT$, obtendremos el volumen del gas y con la definición de densidad, el volumen del líquido, teniendo en cuenta que la masa de mercurio es la masa de 1 mol:

$$V_g = 1 \cdot 0,082 (350 + 273) / 1 = 51,1 \text{ L} = 5,11 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$V_l = m / d = 201 / 13,6 = 14,8 \text{ mL} = 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

El trabajo de expansión para 1 mol será:

$$W = -p (V_g - V_l) = -101300 (5,11 \cdot 10^{-2} - 1,48 \cdot 10^{-5}) = -5175 \text{ J/mol} = -5,175 \text{ kJ/mol.}$$

El signo negativo indica que el sistema realiza un trabajo contra el exterior en el proceso de expansión. La presión se ha expresado en pascales y el volumen en metros cúbicos, para que todas las unidades estén en el SI.

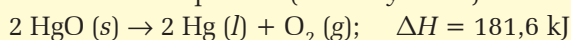
b) Aplicando el primer principio de la termodinámica y, teniendo en cuenta que nos piden la variación de energía interna para un mol, es decir, 201 g, tendremos:

$$\Delta U = Q + W = 270 \cdot 201 + (-5175) = 49095 \text{ J/mol} = 49,1 \text{ kJ/mol}$$

c) Como el proceso es a presión constante: $\Delta H = Q_p$, esto es: $\Delta H = 270 \cdot 201 = 54270 \text{ J/mol} = 54,27 \text{ kJ/mol}$.

El signo positivo nos indica que es un proceso endotérmico: ya sabemos que vaporizar un líquido requiere aportar energía al sistema desde el exterior.

A.3*.- Dada la ecuación química (a 25 °C y 1 atm):

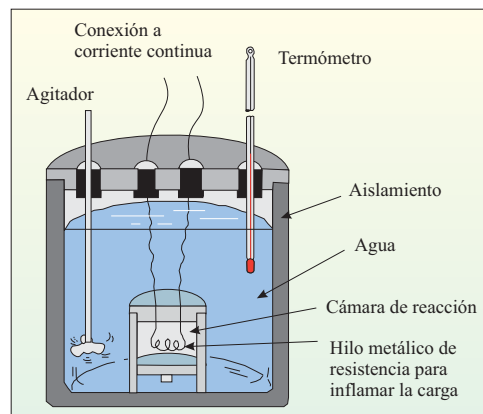


Calcula:

- La energía necesaria para descomponer 60,6 g de monóxido de mercurio.
- El volumen de oxígeno, medido a 25 °C y 1 atm, que se produce al calentar suficiente cantidad de HgO para absorber 418 kJ.

A.4.- La combustión de 1 g de benceno, $\text{C}_6\text{H}_6 (l)$ en una bomba calorimétrica desprende 40 kJ, a 25 °C.

Calcula los valores de ΔU° y de ΔH° , para la reacción de combustión del benceno.

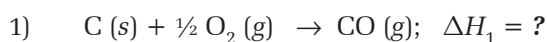


Bomba calorimétrica

3.3 Ley de Hess

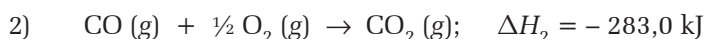
Como la entalpía es una función de estado, la variación de entalpía de una reacción, ΔH , depende sólo de las sustancias iniciales y finales, pero no de los pasos intermedios o camino de la reacción. Esto permite calcular las entalpías de muchas reacciones, que no pueden medirse directamente.

Así, por ejemplo, la reacción de combustión del carbono (grafito) a monóxido de carbono:



tiene gran interés; pero su entalpía de reacción, ΔH_r , no puede medirse directamente, por lo que se sigue otro camino.

Para la combustión del CO puede medirse su entalpía de reacción, ΔH_2 :



Asimismo, puede medirse el calor de combustión del carbono (grafito) a CO_2 :



Ahora bien, si nos fijamos un poco, veremos que la reacción 1) seguida de la 2) es lo mismo que la 3); es decir, que esta última es la suma de las dos primeras. Por tanto, debe cumplirse que:

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$\text{Así resulta: } \Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = -393,5 - (-283,0) = -110,5 \text{ kJ}$$

Este es un ejemplo sencillo y particular de la llamada ley de Hess o de la aditividad de los calores de reacción, que puede enunciarse en la forma:

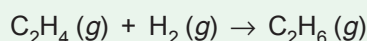
Cuando una reacción química puede expresarse como suma algebraica de otras, su calor de reacción es igual a la misma suma algebraica de los calores de las reacciones parciales.

Esta ley fue enunciada por el químico ruso G. H. Hess, en 1840, unos años antes de que se estableciese el primer principio de la termodinámica, con el que, en esencia, coincide. Esta anticipación es la causa de que conserve todavía su nombre primitivo.

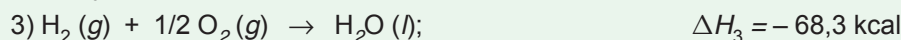
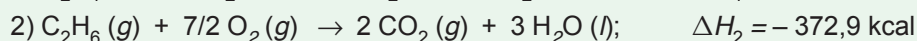
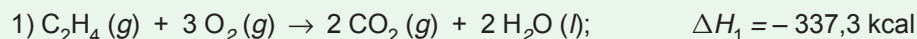
La ley de Hess es de gran utilidad práctica, ya que permite calcular el calor de cualquier reacción con tal de que pueda obtenerse como suma algebraica de dos o más reacciones cuyos valores son conocidos.

EJEMPLO 4

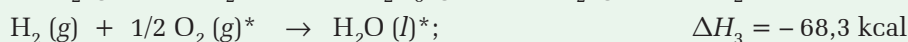
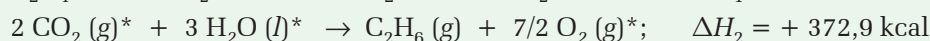
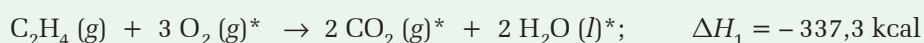
Calcular la entalpía de la reacción de hidrogenación del eteno a etano:



a partir de las entalpías de las reacciones de combustión siguientes:



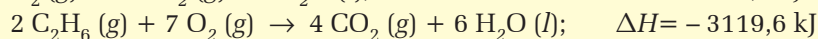
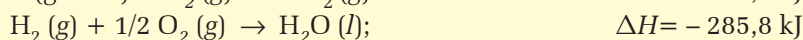
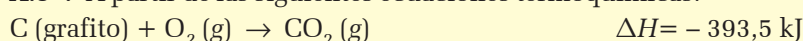
Para calcular la entalpía que nos piden, usando la ley de Hess, debemos escribir las ecuaciones que nos dan como datos, de forma que su suma produzca la ecuación problema. Para ello, podemos invertirlas y/o multiplicarlas por los coeficientes que consideremos necesarios. La suma de las entalpías de las reacciones así escritas nos dará el resultado que buscamos. En este caso, deberemos invertir la ecuación 2):



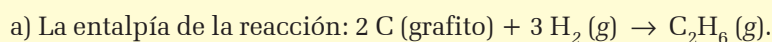
Podemos comprobar que al sumar las tres ecuaciones así escritas, eliminando las sustancias que estén en ambos lados (se han marcado con un asterisco), obtenemos la ecuación de la hidrogenación del eteno. La entalpía de la reacción 2, al invertirse, cambia de signo. La entalpía que buscamos será:

$$\Delta H = -337,3 + 372,9 - 68,3 = -32,7 \text{ kcal}$$

A.5*.- A partir de las siguientes ecuaciones termoquímicas:



Calcula:



b) La cantidad de calor, a presión constante, que se libera en la combustión de 100 g de etano.

3.4 Entalpías de formación

Lo mismo que ocurre con la energía interna, **no es posible determinar el valor absoluto de la entalpía de una sustancia**. Por ello se establece una escala arbitraria de valores de entalpías basada en asignar a la entalpía de formación de las sustancias simples, en su estado físico más estable (a 25 °C y 1 atm), el valor cero.

La entalpía **normal o estándar de formación**, ΔH_f° , se define como la entalpía de la reacción de formación de un mol de sustancia, en su estado normal o estándar (más estable), a partir de las sustancias simples correspondientes, también en sus estados normales.

Por ejemplo:

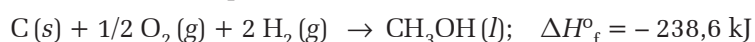


Sin embargo, si consideramos la reacción:



La entalpía de esta reacción no es la de formación del metanol, porque no se forma a partir de las sustancias simples necesarias: C (s), H₂ (g), O₂ (g).

La verdadera entalpía de formación será la de la reacción:



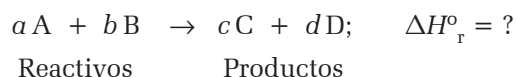
Por tanto, la entalpía de formación de una sustancia, ΔH_f° , será su entalpía con el criterio que hemos adoptado.

Una de las formas más convenientes de tabular los datos termoquímicos conocidos es mediante las entalpías normales de formación, como puede verse en la tabla de entalpías estándar de formación (tabla 1).

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)
H ₂ O (g)	-241,8	Metano	CH ₄ (g) -74,9
H ₂ O (l)	-285,8	Etano	C ₂ H ₆ (g) -84,7
HF (g)	-286,6	Eteno	C ₂ H ₄ (g) +52,3
HCl (g)	-92,3	Etino	C ₂ H ₂ (g) +226,8
NaCl (s)	-411,0	Propano	C ₃ H ₈ (g) -103,8
CaO (s)	-635,6	n-Butano	C ₄ H ₁₀ (g) -124,7
CaCO ₃ (s)	-1206,9	n-Hexano	C ₆ H ₁₄ (l) -167,2
CO (g)	-110,5	Benceno	C ₆ H ₆ (l) +49,0
CO ₂ (g)	-393,5	Metanol	CH ₃ OH (l) -238,6
NO (g)	+90,4	Etanol	C ₂ H ₅ OH (l) -277,6
NH ₃ (g)	-46,2	Ác. fórmico	HCOOH (l) -409,2
SO ₂ (g)	-296,1	Ác. acético	CH ₃ COOH (l) -487,0
SO ₃ (g)	-395,2	Cloroformo	CHCl ₃ (l) -131,8

Tabla 1. Entalpías estándar de formación de algunas sustancias a 25 °C

Por aplicación de la ley de Hess, las entalpías de formación permiten calcular fácilmente la entalpía de cualquier reacción química con tal de que se conozcan los valores de ΔH_f° de todas las sustancias que intervengan. En efecto, supongamos la reacción:



Donde a, b, c y d son los coeficientes estequiométricos. Para esta reacción, $\Delta H^\circ_{\text{reacción}}$ vendrá dado por:

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = [c\Delta H^\circ_f(\text{C}) + d\Delta H^\circ_f(\text{D})] - [a\Delta H^\circ_f(\text{A}) + b\Delta H^\circ_f(\text{B})]$$

donde a, b, c y d están expresados en moles. La ecuación anterior puede generalizarse como sigue:

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = \sum n_p \Delta H^\circ_f(\text{productos}) - \sum n_r \Delta H^\circ_f(\text{reactivos})$$

donde n_r y n_p representan los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos, y Σ (sigma) significa «la suma de».

EJEMPLO 5

A efectos prácticos, se puede considerar la gasolina como octano (C_8H_{18}). La reacción de combustión de la gasolina es: $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l}) + 25/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 8 \text{CO}_2(\text{g}) + 9 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

Conociendo la entalpía de formación estándar del octano $\Delta H^\circ_f = -250 \text{ kJ/mol}$, calcula la entalpía de esta reacción tomando los datos necesarios de la tabla de entalpías estándar de formación.

Las entalpías de formación estándar de las sustancias que intervienen en la reacción son:

$$\Delta H^\circ_f(\text{C}_8\text{H}_{18}) = -250 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

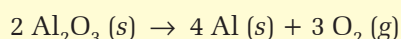
$$\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) = -241,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{O}_2) = 0 \text{ kJ/mol}$$

La variación de entalpía estándar de la reacción valdrá:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{reacción}} &= 8 \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) + 9 \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^\circ_f(\text{C}_8\text{H}_{18}) \\ \Delta H^\circ_{\text{reacción}} &= 8(-393,5) + 9(-241,8) - (-250) = -5074,2 \text{ kJ} \end{aligned}$$

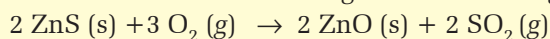
A.6*.- A 25 °C y 1 atm de presión, la variación de entalpía es 3351 kJ para la reacción:



Calcula: a) La entalpía de formación estándar del Al_2O_3 .

b) La variación de entalpía cuando se forman 10 g de Al_2O_3 , en las mismas condiciones de presión y temperatura.

A.7*.- El sulfuro de cinc al tratarlo con oxígeno reacciona según:



Si las entalpías de formación de las diferentes especies expresadas en kJ/mol son: (ZnS) = -184,1; (SO_2) = -709; (ZnO) = -349,3:

a) ¿Cuál será el calor, a presión constante de una atmósfera, que se desprenderá cuando reaccionen 17 g de sulfuro de cinc con exceso de oxígeno?

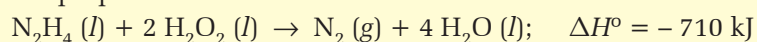
b) ¿Qué volumen de SO_2 , medido a 25 °C y 1 atm, se obtendrán?

A.8*.- a) Calcula la variación de entalpía cuando se obtiene benceno a partir de acetileno según la reacción: $3 \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$.

b) Calcula el calor producido, a presión constante, cuando se queman 100 g de acetileno gaseoso.

Toma los datos necesarios de la tabla 1.

A.9*.- La reacción de la hidracina (N_2H_4) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) se utiliza para la propulsión de cohetes:



Las entalpías de formación de $\text{H}_2\text{O}_2(l)$ y de $\text{H}_2\text{O}(l)$ son, respectivamente, $-187,8 \text{ kJ/mol}$ y $-285,8 \text{ kJ/mol}$.

- Calcula la entalpía de formación de la hidracina.
- ¿Qué volumen de nitrógeno, medido a -10°C y 50 mmHg , se producirá cuando reaccionen 64 g de hidracina?

A.10*.- Analiza justificadamente la veracidad o falsedad de las siguientes proposiciones:

- En algunas reacciones, el calor de reacción a presión constante es igual a la variación de energía interna.
- la condensación es un proceso endotérmico.
- las entalpías de formación pueden ser positivas o negativas.

3.5 Entalpías de combustión

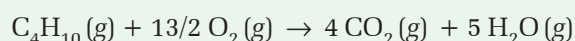
La característica más destacada de un combustible es su contenido energético, que viene determinado por su entalpía de combustión, $\Delta H_{\text{combustión}}$.

EJEMPLO 6*

En la combustión de butano (C_4H_{10}) se forman dióxido de carbono y agua (vapor). Las entalpías de formación del butano, agua (vapor) y dióxido de carbono son, respectivamente: $-28,81$; $-68,38$ y $-94,05 \text{ kcal/mol}$. Calcula:

- La entalpía de combustión del butano.
- El volumen de oxígeno, medido en condiciones normales, que se consumirá en la combustión de 4 kg de butano.

a) La reacción de combustión del butano es:



Aplicamos la ecuación:

$$\Delta H_{\text{combustión}}^\circ = \sum n_p \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum n_r \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

Si sustituimos los valores dados, y dado que, por definición, $\Delta H_f^\circ(\text{O}_2) = 0$, resulta:

$$\Delta H_{\text{combustión}}^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 4 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 5 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10})$$

$$\Delta H_{\text{combustión}}^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 4(-94,05) + 5(-68,38) - (-28,81)$$

$$\Delta H_{\text{combustión}}^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) = -688,29 \text{ kcal/mol}$$

b) La masa molar del butano es 58 g/mol , la cantidad de sustancia será:

$$n = m / M = 4 \cdot 10^3 / 58 = 69 \text{ mol de moléculas de butano}$$

De la ecuación química se deduce que 1 mol de C_4H_{10} consume $6,5 \text{ mol}$ de O_2 .

$$\frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{6,5 \text{ mol O}_2} = \frac{69 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{x}; \quad x = 448,5 \text{ mol de moléculas de O}_2$$

Puesto que, en condiciones normales, 1 mol de cualquier gas, supuesto ideal, ocupa un volumen de $22,4 \text{ L}$, tendremos:

$$\frac{1 \text{ mol O}_2}{22,4 \text{ L}} = \frac{448,5 \text{ mol O}_2}{V}; \quad V = 10 \cdot 10^3 \text{ L de O}_2$$

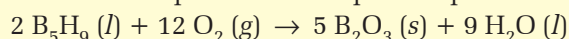
A.11.- Calcula la energía desprendida en la combustión, a presión constante, de 10 g de los siguientes combustibles (toma los datos necesarios de la tabla 1):

- Metano.
- Etanol.
- n-butano.

¿Cuál de los tres es mejor combustible a igualdad de masa? ¿Cuál será mejor combustible desde el punto de vista ambiental?

A.12.- ¿Qué calor se desprende al quemar 10 dm³ de acetileno, medidos a 25 °C y 1 atm?

A.13*.- La combustión del pentaborano líquido se produce según la reacción:



Calcula: a) la entalpía de combustión estándar del pentaborano.

b) El calor que se desprende, a presión constante, en la combustión de 1 g de pentaborano.

Datos: $\Delta H_f^\circ [\text{B}_5\text{H}_9 (l)] = 73,2 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ [\text{B}_2\text{O}_3 (s)] = -1263,6 \text{ kJ/mol}$;
 $\Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O} (l)] = -285,8 \text{ kJ/mol}$

3.6 Energías de enlace

Una reacción química consiste en un nuevo reagrupamiento de los átomos de los reactivos para formar los productos. Esto supone la ruptura de ciertos enlaces y la formación de otros nuevos. Si se conociesen las energías de estos enlaces, se podría calcular fácilmente la entalpía de reacción.

Se llama **energía de enlace** a la energía necesaria para romper un mol de dichos enlaces.

Como se suele trabajar a presión constante, se trata realmente de la **entalpía de enlace**. Así, por ejemplo, en el cloruro de hidrógeno, la entalpía del enlace hidrógeno-cloro es la variación de entalpía de la reacción:



de donde resulta que su valor será de 431 kJ/mol. Cuanto más **elevada** sea la energía de enlace, más fuerte y más **estable** será dicho enlace.

En la tabla 2 se dan las entalpías o energías de los enlaces más corrientes. Su valor es una media de los valores de esos enlaces en distintos compuestos.

A partir de las energías medias de enlace pueden calcularse aproximadamente las **entalpías de reacción entre sustancias gaseosas**. En efecto, teniendo en cuenta que para la ruptura de enlaces hay que suministrar energía, esto es, la absorbe el sistema (signo +), mientras que al formarse nuevos enlaces se desprende energía (signo -), se deduce que:

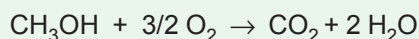
$$\Delta H_{\text{reacción}}^\circ = \Sigma(\text{energía de enlaces rotos}) - \Sigma(\text{energía de enlaces formados})$$

Enlace	Energía (kJ/mol)
H – H	436
C – H	415
N – H	390
O – H	464
C – C	347
C – N	285
C – O	352
N – N	159
C = C	610
C = N	615
C = O	736
N = N	418
O = O	498
C ≡ C	837
C ≡ N	891
N ≡ N	946

Tabla 2. Energías medias de enlace

EJEMPLO 7

Calcula la entalpía estándar de la reacción de combustión del metanol:



a partir de los datos necesarios de la tabla 2.

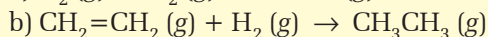
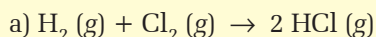
Enlaces que se rompen: tres C–H, un C–O y 3/2 de O=O. Enlaces que se forman: dos C=O y tres O–H.

Aplicando la expresión:

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = \Sigma(\text{energía de enlaces rotos}) - \Sigma(\text{energía de enlaces formados})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = (3 \cdot 415 + 352 + 3/2 \cdot 498) - (2 \cdot 736 + 3 \cdot 464) = -520 \text{ kJ}$$

A.14*.- Determina los valores de las entalpías de las siguientes reacciones:



Datos: Energías de enlace: (H–H) = 436,0; (Cl–Cl) = 242,7; (C–H) = 414,1; (C=C) = 620,1; (H–Cl) = 431,9; (C–C) = 347,1 (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

A.15.- a) Calcula la entalpía de enlace H–Br sabiendo que la entalpía de formación del HBr (g) es $-49,5 \text{ kJ/mol}$ y las de disociación del H_2 y el Br_2 son 436 y 193 kJ/mol , respectivamente.

b) ¿Qué energía habrá que comunicar para disociar 10 g de HBr?

4

SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

A primera vista, puede parecer, como creyeron grandes científicos del siglo XIX, que sólo los procesos exotérmicos podrían realizarse espontáneamente. Sin embargo, **muchos procesos físicos endotérmicos ocurren espontáneamente en la vida ordinaria.**

Por ejemplo, la fusión del hielo, la evaporación de un líquido, la disolución de muchas sales en agua, etc.

Entonces, ΔH no puede servirnos por sí solo como una medida de la espontaneidad de un proceso.

Al estudiar los ejemplos mencionados y muchos casos más, se llega a la conclusión: el carácter exotérmico favorece la espontaneidad de un proceso, pero no la garantiza. Es posible, por ejemplo, que una reacción endotérmica sea espontánea, así como es posible que una reacción exotérmica no lo sea. En otras palabras, no se puede predecir si una reacción ocurrirá de manera espontánea si se consideran sólo los cambios de energía del sistema. Para hacer este tipo de predicciones es necesario buscar otra magnitud termodinámica: la entropía.

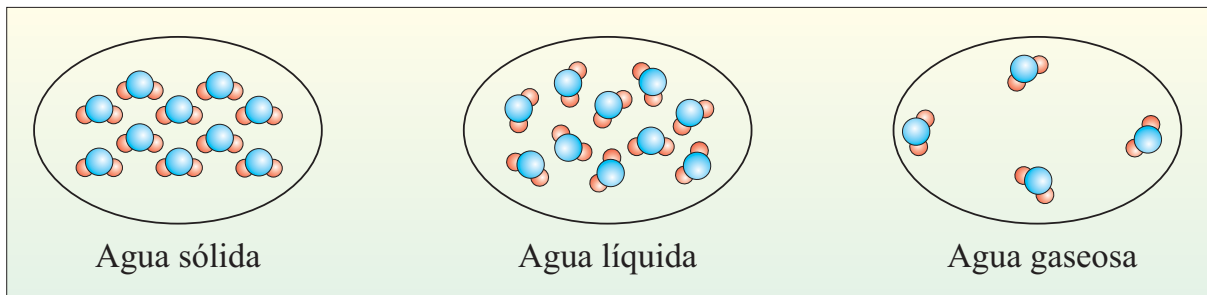
Entropía

Para predecir la espontaneidad de un proceso es necesario conocer dos cosas respecto del sistema. Una es el cambio en la entalpía, ΔH , la otra es la variación de entropía, ΔS .

Desde un punto de vista microscópico, **la entropía puede considerarse como una medida del grado de desorden de un sistema.**

Un proceso espontáneo es un cambio que tiene tendencia natural a producirse sin ser impulsado por ninguna influencia externa.

En la fusión del hielo a agua líquida, por ejemplo, hay un pequeño aumento del desorden, mientras que en la evaporación del agua líquida a vapor de agua hay un gran aumento del desorden. En ambos casos, hay un correspondiente aumento de entropía.



El **segundo principio de la termodinámica** dice:

En un proceso espontáneo, el desorden total del sistema y de su entorno siempre aumenta.

Para expresar de forma cuantitativa este principio, se necesita una magnitud macroscópica que sea una medida del desorden de las partículas (átomos y moléculas) que integran un sistema. Ésta es, la **entropía**, S , que es una **función de estado** y se mide en J/K. Para cualquier proceso espontáneo puede, entonces, escribirse:

$$\Delta S_{total} = (\Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno}) > 0$$

la variación de entropía del sistema es positiva ($\Delta S_{sistema} > 0$) si sus partículas aumentan el desorden. Por otro lado, $\Delta S_{entorno}$ está relacionado con la energía intercambiada, y aumenta ($\Delta S_{entorno} > 0$) si recibe calor del sistema, es decir, si disminuye la entalpía de éste ($\Delta H_{sistema} < 0$).

La expresión anterior permite **justificar** también **la existencia de procesos espontáneos** en los que el **estado final del sistema resulta más ordenado que el inicial**. Esto es posible siempre que el aumento de entropía del entorno sea mayor que la disminución de entropía del sistema.

Variación de la entropía en algunos procesos

- **Cambios de estado:** $S_{(sólido)} < S_{(líquido)} < S_{(gas)}$

- **Disolución de un sólido en un líquido:**

$$S_{(disolución)} > S_{(sólido)} + S_{(disolvente líquido)}$$

- **Mezcla de gases:** $S_{(mezcla)} > \Sigma S_{(gas puro)}$

- **Aumento de la temperatura:** $T_1 < T_2$

$$S_{(sistema a T_1)} < S_{(sistema a T_2)}$$

El ejemplo más típico es el de un gas ideal o perfecto, encerrado en un matraz mediante una llave y que, al abrirla, se expande, a temperatura constante, a otro matraz, en el que previamente se había hecho el vacío. Al ser un gas perfecto, la variación de entalpía es nula, $\Delta H = 0$. Sin embargo, el gas se distribuye uniformemente entre ambos matraces; pero nunca se da el caso contrario: que un gas encerrado en dos matraces se concentre espontáneamente en uno solo.

A.16*.- Indica, razonadamente, cómo variará la entropía en los siguientes procesos:

- Disolución de nitrato de potasio en agua.
- Solidificación del agua.
- Síntesis del amoníaco: $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$

A.17*.- Razona cómo varía la entropía en los siguientes procesos:

- Formación de un cristal iónico a partir de sus iones en estado gaseoso.
- Fusión del hielo.
- Sublimación del yodo.

4.1 Variación de entropía en una reacción química

Hemos visto que la entropía de una sustancia aumenta según pasa del estado sólido al estado líquido y de éste al estado gaseoso; es un proceso lógico, ya que las partículas van adquiriendo mayor movilidad y, por tanto, aumenta el desorden del sistema. Según eso, podemos decir que:

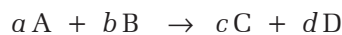
En el cero absoluto, una sustancia pura y perfectamente cristalina (infinitamente ordenada) tiene un valor de entropía cero, ya que el desorden de sus partículas es nulo.

Esto es considerado el **Tercer Principio de la Termodinámica**.

Esa situación es imposible de conseguir, pero nos sirve como referencia para determinar los valores de entropía de las diferentes sustancias.

En ese sentido, se denomina **entropía molar estándar** de una sustancia, S° , al incremento de entropía de un mol de dicha sustancia en condiciones estándar con respecto a la que le correspondería en el cero absoluto.

Como la entropía es una función de estado, su variación en una reacción química a temperatura constante se puede determinar numéricamente a partir de valores de las entropías de las sustancias que intervienen en ella.



$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = [cS^\circ(C) + dS^\circ(D)] - [aS^\circ(A) + bS^\circ(B)]$$

donde a , b , c y d están en moles. La ecuación anterior puede generalizarse como sigue:

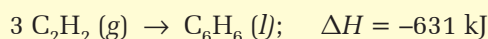
$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = \sum n_p S^\circ(\text{productos}) - \sum n_r S^\circ(\text{reactivos})$$

donde n_r y n_p representan los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos.

Fíjate en que las entropías molares de los productos y los reactivos tienen valores absolutos y por eso no se pone el símbolo de incremento delante de ella al contrario de lo que ocurría con las entalpías de formación.

En la tabla 3 se recogen los valores la entropía molar estándar de algunas sustancias, en J/K·mol.

A.18.- A 25 °C y 15 atm de presión el etino gas se transforma en benceno líquido según la siguiente reacción:



a) Razona si la variación de entropía asociada a la formación del benceno será positiva o negativa. Calcula la variación de entropía, suponiendo que la reacción se produce en condiciones estándares.

b) Calcula el calor a presión constante intercambiado cuando se hayan formado 50 g de benceno líquido.

Datos: $S^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) = 200,9 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$; $S^\circ(\text{C}_6\text{H}_6) = 173,4 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$.

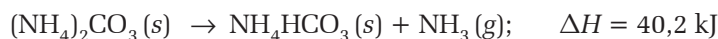
Sustancia	$S^\circ(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$
Br ₂ (l)	152,3
C (diamante)	2,5
C (grafito)	5,7
Cl ₂ (g)	223,0
H ₂ (g)	130,6
I ₂ (s)	116,7
O ₂ (g)	205,0
N ₂ (g)	191,5
CH ₄ (g)	186,2
CO (g)	197,9
CO ₂ (g)	213,6
C ₂ H ₅ OH (l)	160,7
CH ₃ COOH (l)	159,8
H ₂ O (g)	188,7
H ₂ O (l)	70,0
HCl (g)	187,0
CaO (s)	39,8
CaCO ₃ (s)	92,9
NH ₃ (g)	192,5

Tabla 3. Entropías molares estándar

5

ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

Lo mismo que determinados procesos físicos, antes considerados, **existen reacciones químicas endotérmicas que son espontáneas a temperatura ordinaria**. Por ejemplo, el carbonato de amonio se descompone espontáneamente a temperatura ambiente, desprendiendo un fuerte olor a amoníaco:



Por lo que acabamos de ver, para predecir la espontaneidad de un proceso, tanto físico como químico, habrá que tener en cuenta la tendencia del sistema a pasar espontáneamente a un estado de energía mínima (o mejor, de **entalpía mínima**) y máximo desorden o **entropía máxima**. Por lo tanto, para **predecir la espontaneidad**, hemos de idear una magnitud termodinámica que englobe a ambas. Ésta es la llamada energía libre de Gibbs, o simplemente, **energía libre, G**:

$$G = H - TS$$

donde T es la temperatura absoluta.

Se puede ver que G tiene unidades de energía (tanto H como TS tienen unidades de energía). Al igual que H y S , G es una función de estado.

La variación de energía libre de un sistema, ΔG , nos va a indicar de forma definitiva la espontaneidad o no de una reacción química a una determinada temperatura, ya que engloba los dos aspectos que la hacen posible: la energía transferida en el proceso y el grado de desorden del sistema.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

De forma general, se puede decir que en los procesos a presión constante y a temperatura constante que son los más habituales, se cumple que:

- Si $\Delta G < 0$ el proceso es espontáneo.
- Si $\Delta G = 0$ el proceso se encuentra en equilibrio.
- Si $\Delta G > 0$ el proceso no es espontáneo a esa temperatura.

Influencia de la temperatura en la espontaneidad

Es evidente que si la reacción es exotérmica ($\Delta H < 0$) y en su evolución se produce un aumento de la entropía ($\Delta S > 0$), tendremos que $\Delta G < 0$ y, por tanto, el proceso será espontáneo.

Hay reacciones químicas en las que los términos entálpico (ΔH) y entrópico ($T\Delta S$) están enfrentados, en estos casos, desempeña un papel fundamental el valor de la temperatura a la que se realiza el proceso, ya que va a influir en que el término entrópico sea más o menos negativo y por tanto favorezca o no la espontaneidad de la reacción.

Teniendo en cuenta que ΔH y ΔS varían muy poco con la temperatura, en el cuadro siguiente puede verse resumida la influencia de la temperatura en la espontaneidad de una reacción química.

ΔH	ΔS	ΔG	
< 0	> 0	< 0, siempre	Espontánea a cualquier T ; la temperatura no influye
< 0	< 0	< 0, a T baja	Espontánea a T bajas. Cuando $ \Delta H > T\Delta S $
		> 0, a T alta	No espontánea a T altas
> 0	> 0	> 0, a T baja	No espontánea a T bajas
		< 0, a T alta	Espontánea a T altas, ya que $ T\Delta S $ aumenta hasta hacerse mayor que $ \Delta H $
> 0	< 0	> 0, siempre	No espontánea a cualquier temperatura. Ocurrirá el proceso inverso

A.19*.- a) ¿Qué significa que una reacción es espontánea?

b) ¿En qué condiciones puede transcurrir espontáneamente una reacción endotérmica?

c) Una reacción exotérmica, en las proximidades del cero absoluto, ¿transcurrirá espontáneamente?

A.20*.- Razona la certeza o falsedad de las siguientes afirmaciones, en relación con un proceso exotérmico:

a) La entalpía de los reactivos es siempre menor que la de los productos.

b) El proceso siempre será espontáneo.

A.21*.- Justifica si en determinadas condiciones de temperatura puede ser espontánea una reacción química, la cual:

a) Es exotérmica y en ella disminuye el desorden.

b) Es endotérmica y en ella disminuye el desorden.

c) $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$.

A.22*.- Las reacciones químicas siempre son espontáneas si:

a) Son endotérmicas y presentan una variación de entropía negativa.

b) Son endotérmicas y presentan una variación de entropía positiva.

c) Son exotérmicas y presentan una variación de entropía positiva.

d) Son exotérmicas y presentan una variación de entropía negativa.

A.23.- El óxido de calcio o cal viva se utiliza para blanquear fachadas «apagándola» con agua. Su obtención se realiza descomponiendo térmicamente el carbonato de calcio, produciéndose el óxido de calcio y dióxido de carbono. La variación de entropía a 25 °C es $161 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

a) ¿Será espontánea la reacción a 235 °C? (Toma los datos que necesites de la tabla de entalpías de formación).

b) ¿A qué temperatura habrá que llegar para que la reacción sea espontánea? (Supón que las ΔH y ΔS no varían con la temperatura).

5.1 Energías libres de formación

La aditividad de las energías libres se cumple del mismo modo que para las entalpías (ley de Hess), lo que permite realizar cálculos de ΔG análogos a los que hemos visto para ΔH . Asimismo, para cada sustancia, se define su **energía libre normal o estándar de formación**, ΔG_f° .

Igual que en el caso de las entalpías, para las energías libres de Gibbs, se asigna por convenio a los elementos en su estado de agregación más estable a la presión de 1 atm y a la temperatura de 298 K el valor cero.

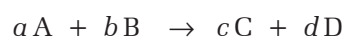
Y mientras que sí pueden conocerse valores absolutos de la entropía, no ocurre lo mismo con las energías libres de formación; de ahí la necesidad de definir un estado normal (o estándar).

El valor de ΔG_f° es una medida de la **estabilidad** de un compuesto respecto a la descomposición en sus elementos. Cuando ΔG_f° es negativo, el compuesto es estable, tanto más cuanto mayor sea el valor absoluto de ΔG_f° . En cambio, si ΔG_f° es positivo, el compuesto es inestable.

Sustancia	ΔG_f° (kJ/mol)	Sustancia	ΔG_f° (kJ/mol)
H ₂ O (g)	-228,6	Metano CH ₄ (g)	-50,8
H ₂ O (l)	-237,2	Etano C ₂ H ₆ (g)	-32,89
HF (g)	-270,7	Eteno C ₂ H ₄ (g)	+68,1
HCl (g)	-95,3	Etino C ₂ H ₂ (g)	+209,2
NaCl (s)	-384,0	Propano C ₃ H ₈ (g)	-23,5
CaO (s)	-604,2	n-Hexano C ₆ H ₁₄ (l)	+35,0
CaCO ₃ (s)	-1128,8	Benceno C ₆ H ₆ (l)	+124,5
CO (g)	-137,3	Metanol CH ₃ OH (l)	-166,3
CO ₂ (g)	-394,4	Etanol C ₂ H ₅ OH (l)	-174,2
NO (g)	+86,7	Ác. fórmico HCOOH (l)	-346,0
NH ₃ (g)	-16,6	Ác. acético CH ₃ COOH (l)	-389,5
SO ₂ (g)	-300,4	Acetona CH ₃ COCH ₃ (l)	-153,35
SO ₃ (g)	-370,4	Glucosa C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-910,6

Tabla 4. Energías libres estándar de formación de algunas sustancias a 25 °C

Los valores tabulados de ΔG_f° tienen una gran utilidad para calcular ΔG° de una reacción química.



La variación de energía libre estándar para esta reacción vendrá dada por:

$$\Delta G_{\text{reacción}}^\circ = [c\Delta G_f^\circ(C) + d\Delta G_f^\circ(D)] - [a\Delta G_f^\circ(A) + b\Delta G_f^\circ(B)]$$

donde a , b , c y d están en moles. La ecuación anterior puede generalizarse como sigue:

$$\Delta G_{\text{reacción}}^\circ = \sum n_p \Delta G_f^\circ(\text{productos}) - \sum n_r \Delta G_f^\circ(\text{reactivos})$$

donde n_r y n_p representan los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos.

Para terminar, es muy importante advertir que el valor de ΔG nos indica el sentido espontáneo de una reacción, pero no nos dice nada sobre la rapidez con que se llevará a cabo. Es decir, **la espontaneidad no tiene nada que ver con el tiempo que tarde en realizarse el proceso.**

EJEMPLO 8*

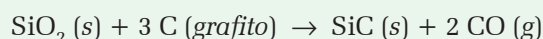
Dada la reacción $\text{SiO}_2 (s) + \text{C (grafito)} \rightarrow \text{SiC (s)} + \text{CO (g)}$:

a) Calcula la entalpía de reacción y la variación de energía libre estándares.

b) Suponiendo que ΔH y ΔS no varían con la temperatura, calcula la temperatura mínima para que la reacción se produzca espontáneamente.

Datos: $\Delta H_f^\circ [\text{SiC (s)}] = -65 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ [\text{SiO}_2 (s)] = -910,9 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ [\text{CO (g)}] = -110,5 \text{ kJ/mol}$. Variación de entropía de la reacción: $\Delta S^\circ = 353 \text{ J/K}$.

a) En primer lugar procedemos a ajustar la ecuación:



Después, calculamos la entalpía con la expresión: $\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = \sum n_p \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum n_r \Delta H_f^\circ (\text{reactivos})$

$$\Delta H^\circ = [1 (-65) + 2 (-110,5)] - 1 (-910,9) = 624,9 \text{ kJ}$$

A continuación, calculamos ΔG° con la expresión $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Habrá que expresar ambos sumandos en la misma unidad; por ello hemos pasado la variación de entropía a kJ/K.

$$\Delta G^\circ = 624,9 - 298 \cdot 353 \cdot 10^{-3} = 519,7 \text{ kJ}$$

Puede observarse, por el valor anterior, que la reacción no es espontánea a 25 °C.

b) Debemos encontrar la temperatura para la cual ΔG° se hace igual a cero, pues, a partir de ella la reacción será espontánea:

$$0 = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{624,9}{0,353} = 1770 \text{ K}$$

A partir de la temperatura de 1770 K, es decir, 1497 °C, ΔG° se vuelve negativo, lo que indica que la reacción será espontánea.

A.24*.- En la fermentación acética del vino, por la acción de bacterias del género *Acetobacter*, el etanol (alcohol vulgar) reacciona con el oxígeno del aire y se transforma en ácido acético y agua, y forma el vinagre.

a) Calcula la ΔH° de esta reacción a 25 °C y razona si es exotérmica o endotérmica. Calcula la ΔS° a 25 °C y justifica el carácter positivo o negativo de esta variación a partir de las características de la reacción.

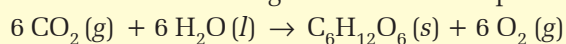
b) Calcula la ΔG° a 25 °C y razona si la reacción será espontánea o no en las condiciones estándar.

c) El etanol de los botiquines, aunque está en contacto con el oxígeno del aire se mantiene estable y no se transforma en ácido acético. ¿Cómo se justifica este hecho a partir de los valores calculados en el apartado anterior?

Datos: Temperatura = 25 °C

Sustancia	$S^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H_f^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH (l)}$	160,7	-277,6
$\text{CH}_3\text{COOH (l)}$	159,8	-487,0
$\text{H}_2\text{O (l)}$	70,0	-285,8
$\text{O}_2 (g)$	205,0	-

A.25*.- A través de la fotosíntesis, los vegetales fabrican azúcares a partir del agua y del dióxido de carbono del aire según la reacción simplificada:



a) Calcula la ΔH° de esta reacción.

b) Calcula la ΔS° de esta reacción y justifica, utilizando criterios termodinámicos, por qué es imposible que los vegetales puedan realizar la fotosíntesis, en condiciones estándar a 25 °C , sin un aporte de energía desde una fuente externa.

c) La combustión regulada de los azúcares es la fuente de energía más importante en los seres vivos. Calcula la ΔH° correspondiente a la combustión de 25 g de glucosa, en condiciones estándar a 25 °C , y razona si la combustión de la glucosa será un proceso espontáneo o no desde el punto de vista termodinámico. Explica por qué la glucosa no entra en combustión de manera espontánea.

Datos: Temperatura = 25 °C

Sustancia	$S^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H_f^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$\text{CO}_2 (g)$	213,7	- 393,5
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (s)$	212,0	- 1274,4
$\text{H}_2\text{O} (l)$	70,0	- 285,8
$\text{O}_2 (g)$	205,0	-

ACTIVIDADES DE RECAPITULACIÓN

1*. Razona si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas, referidas a la energía interna de un sistema:

- Su variación en el transcurso de una transformación depende del camino seguido en dicha transformación.
- Es igual al calor máximo que puede dar el sistema.
- Corresponde a la energía potencial de las moléculas del sistema.
- Sólo podemos conocer su variación en el transcurso de un proceso y nunca su valor absoluto.

2*. a) Determina el calor, a presión constante, que es necesario suministrar para descomponer 3 kg de carbonato de calcio.

b) ¿Qué masa de carbonato de calcio se deberá utilizar para producir 7 kg de óxido de calcio si el rendimiento es del 90 %?

$$\text{a) } Q = 5\,334 \text{ kJ; b) } m = 13\,890 \text{ g}$$

3*. Se obtiene cloruro de hidrógeno a partir de la reacción:



Calcula:

- La energía desprendida para la producción de 100 kg de cloruro de hidrógeno.
- La entalpía del enlace H-Cl, si las entalpías de enlace H-H y Cl-Cl son, respectivamente, 435 kJ/mol y 243 kJ/mol.

$$\text{a) } Q = 252\,600 \text{ kJ; b) } E_{\text{H-Cl}} = 431,2 \text{ kJ/mol}$$

4*. El metanol líquido, CH₃OH puede ser un futuro combustible para los vehículos motorizados.

- Escribe la reacción de combustión del metanol.
- Calcula la variación de entalpía estándar a 25 °C del proceso de combustión.
- Calcula la energía liberada, en condiciones estándar a 25 °C, asociada a la combustión de 1 L de metanol.
- Razona si la variación de entropía, en condiciones estándar a 25 °C, asociada a la combustión del metanol será positiva o negativa.

Datos: entalpías estándar de formación a 25 °C en kJ/mol: metanol (l): -238,7; dióxido de carbono (g): -393,5; agua (l): -285,6. Densidad metanol (l) a 25 °C: 0,8 g/mL.

$$\text{b) } \Delta H_c^\circ = -726 \text{ kJ/mol; c) } Q = -18\,150 \text{ kJ}$$

5*. Dada la reacción: $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$; $\Delta H = 43 \text{ kJ}$; $\Delta S = 80 \text{ J/K}$

- Justifica el signo positivo de la entropía.
- Si se supone que esas funciones termodinámicas no cambian con la temperatura, ¿será espontánea la reacción a 27 °C?

6*. a) Enuncia el primer principio de la termodinámica.

- Razona si cuando un sistema gaseoso se expande disminuye su energía interna.
- Justifica cómo varía la entropía en la reacción: $2 \text{KClO}_4(\text{s}) \rightarrow 2 \text{KClO}_3(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$.

7*. Razona si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:

- Una reacción endotérmica puede ser espontánea.
- Los calores de reacción a volumen constante y a presión constante son iguales en algunos procesos químicos.
- La entalpía no es una función de estado.
- Si un sistema realiza un trabajo se produce un aumento de su energía interna.
- Si $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

5

EQUILIBRIO QUÍMICO



1

VELOCIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

En una reacción química, los reactivos se van transformando en productos con el transcurso del tiempo. Para describir la rapidez de estas transformaciones, se utiliza el concepto de **velocidad de reacción**. La **cinética química** estudia la medida de velocidades de reacción, su predicción y el establecimiento de mecanismos de reacción.

Velocidad de reacción

Su significado es análogo al de cualquier otro tipo de velocidad, por lo que se puede definir diciendo que:

La velocidad de una reacción química es la variación de la concentración de un reactivo (o de un producto) en la unidad de tiempo.

Sea la reacción: $A \rightarrow B$

la **velocidad media** de la reacción se puede expresar como:

$$v_{\text{media}} = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{o bien} \quad v_{\text{media}} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

donde $\Delta[A]$ y $\Delta[B]$ son los cambios en la concentración (molaridad) en un intervalo de tiempo Δt . Debido a que la concentración de A disminuye durante el intervalo de tiempo, $\Delta[A]$ es una cantidad negativa. La velocidad de reacción es una cantidad positiva, de modo que es necesario un signo menos en la expresión de la velocidad para que la velocidad sea positiva. Por otra parte la velocidad de formación del producto no requiere de un signo menos porque $\Delta[B]$ es una cantidad positiva (la concentración de B aumenta con el tiempo).

Por tanto, la velocidad de reacción se expresa normalmente en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

La velocidad de una reacción va variando con el tiempo. Esto hace necesario que tengamos que utilizar el concepto de **velocidad instantánea** de la reacción, para un tiempo dado, **que es la derivada de la concentración (de un reactivo o de un producto) con respecto al tiempo en el momento considerado**.

Para la reacción anterior la velocidad instantánea de reacción se expresará:

$$v = - \frac{d[A]}{dt} \quad \text{o bien} \quad v = \frac{d[B]}{dt}$$

Si nos fijamos en una reacción concreta, por ejemplo, en la formación del amoníaco, según la ecuación:



es evidente que la concentración de nitrógeno disminuye con el tiempo; luego su derivada será negativa. Por otra parte, la concentración de hidrógeno también disminuye con el tiempo (derivada negativa), pero, como por cada mol de N_2 se consumen tres de H_2 , la velocidad de desaparición del H_2 será tres veces mayor que la del N_2 .

Por último, la concentración del amoníaco aumenta con el tiempo (derivada positiva), pero, además, por cada mol de N_2 se forman dos moles de NH_3 ; luego la velocidad de formación del NH_3 será doble que la de desaparición del N_2 .

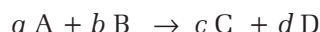
¿Cuál de estas se tomará como velocidad de reacción? Para que tenga un significado unívoco y su valor no dependa del reactivo o producto que se elija, de forma más exacta se define:

Velocidad de reacción es la derivada de la concentración con respecto al tiempo (con signo positivo) de cualquier reactivo o producto dividida por su respectivo coeficiente estequiométrico.

Para la reacción de formación del amoníaco: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$ la velocidad de reacción, v , es:

$$v = - \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = - \frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

En general, para una reacción del tipo:



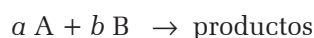
la velocidad de reacción se puede expresar como:

$$v = - \frac{1}{a} \frac{d[\text{A}]}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[\text{D}]}{dt}$$

Ley diferencial de velocidad o ecuación de velocidad

Uno de los objetivos de la cinética química es la obtención de la **ecuación de velocidad** de una reacción química, que nos indica la relación de su velocidad y las concentraciones de los reactivos.

En general, se suele estudiar la velocidad inicial de la reacción directa para no considerar la presencia de los productos. Para ello escribiremos una reacción en la forma general:



Variando las concentraciones iniciales de ambos reactivos, [A] y [B], se puede determinar experimentalmente la expresión matemática que relaciona v con dichas concentraciones, que es lo que se llama **ley diferencial de velocidad o ecuación de velocidad**, y suele tener la forma:

$$v = k [\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta$$

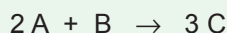
El exponente α se llama **orden** de la reacción respecto al reactivo A. Asimismo, el exponente β es el orden de la reacción respecto al reactivo B. La suma de todos los exponentes, esto es, $\alpha + \beta$, se llama **orden total** de la reacción.

Es importante advertir que **los exponentes, α , β , etc., no tienen que ser iguales a los coeficientes de la ecuación estequiométrica, a , b , etcétera**; ni tampoco tienen que ser necesariamente números enteros. **Los órdenes (parciales y total) de una reacción tienen que determinarse experimentalmente**, y no se pueden deducir a partir de la ecuación estequiométrica de la reacción.

La constante k , que figura en la ecuación de velocidad, se llama **constante de velocidad**. Su valor es característico de cada reacción; no depende de las concentraciones de los reactivos, pero sí **varía mucho con la temperatura**. Las unidades de esta constante de velocidad dependen del orden total de la reacción.

EJEMPLO 1*

Sea la reacción, que transcurre en una etapa simple:



donde A y B son los reactivos y C es el único producto.

a) Expresa la velocidad de reacción, v , indicando sus unidades, en función del reactivo A y del producto C.

b) La ecuación cinética de esa reacción es $v = k [A] [B]$. Indique el orden total de la reacción, así como las unidades de la constante cinética, k .

a) Según la definición dada de velocidad de reacción, podemos escribir:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} . \text{ Las unidades de } v \text{ son: } \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

b) De la ecuación de velocidad deducimos el orden total de la reacción: $1 + 1 = 2$, suma de los exponentes de [A] y [B] en la ecuación. Para conocer las unidades de la constante cinética k , la despejamos de la ecuación de velocidad:

$$k = \frac{v_r}{[A][B]}; \quad \text{son: } \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2} = \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

A.1*.- Se ha comprobado experimentalmente que la reacción $2 A + B \rightarrow C$, es de primer orden respecto al reactivo A y de primer orden respecto al reactivo B.

a) Escribe la ecuación de velocidad.

b) ¿Cuál es orden total de la reacción?

A.2*.- A una hipotética reacción química, $A + B \rightarrow C$, le corresponde la siguiente ecuación de velocidad: $v = k [A] [B]^2$. Indica:

a) El orden de la reacción respecto de B.

b) El orden total de la reacción.

c) Las unidades de la constante de velocidad.

A.3*.- La reacción $2 A + B \rightarrow P$ sigue la siguiente ecuación de velocidad: $v = k [B]^2$. En esta reacción se cumple (justifica tus respuestas):

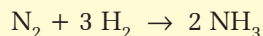
a) Que la velocidad de formación de P es la mitad de la velocidad de desaparición de B.

b) Que la constante de velocidad depende sólo de la concentración de B.

c) Que la velocidad de formación de P coincide con la velocidad de desaparición de B.

d) Que el orden total de reacción es 3.

A.4*.- En la reacción:

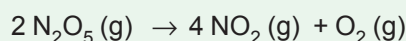


el N_2 está reaccionando a una velocidad de 0,3 M/min.

¿Cuál es la velocidad a la que está desapareciendo el H_2 , y cuál es la velocidad a la que se está formando el NH_3 ?

EJEMPLO 2

La descomposición del N_2O_5 viene dada por la ecuación:



Para un valor inicial $[\text{N}_2\text{O}_5] = 6,3 \text{ M}$, la velocidad de reacción inicial es $1,09 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, y cuando $[\text{N}_2\text{O}_5] = 1,56 \text{ M}$, la velocidad de reacción inicial es $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Determina el orden de esta reacción y calcula el valor de la constante de velocidad.

Para conocer la relación entre las concentraciones y compararlas con la variación de velocidad, podemos dividir estos datos entre sí:

$$6,3/1,56 = 4,04; \quad 1,09 \cdot 10^{-4}/2,7 \cdot 10^{-5} = 4,04$$

Se puede observar que cuando, aproximadamente, se cuadruplica la concentración, la velocidad lo hace de la misma forma. Al ser proporcionales la velocidad de descomposición y la concentración del pentaóxido de dinitrógeno, el orden será 1, y la ecuación de velocidad será:

$$v = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

Para calcular el valor de k , la despejamos de la ecuación anterior y sustituimos con los datos del enunciado:

$$k = \frac{v}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = \frac{1,09 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{6,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1,73 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

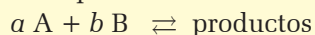
A.5.- Dada la reacción $2 \text{ A} + \text{ B} \rightarrow 2 \text{ C}$, se han obtenido los siguientes datos:

Experiencia	Concentración inicial ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)		Velocidad inicial ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
	[A]	[B]	
1ª	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$0,38 \cdot 10^{-4}$
2ª	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$0,76 \cdot 10^{-4}$
3ª	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$3,04 \cdot 10^{-4}$

A partir de dichos datos:

- Determina la ecuación de velocidad.
- Calcula el valor de la constante de velocidad.

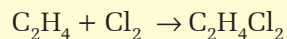
A.6*.- Para una reacción cualquiera de la forma:



distingue claramente entre velocidad de reacción, ley de velocidad de reacción y constante de velocidad de reacción.

A.7.- Deduce las unidades de la constante de velocidad, k , para una reacción de segundo orden total.

A.8.- Para la reacción de cloración del etileno a dicloroetano, en fase gaseosa, según la ecuación:



se ha obtenido experimentalmente la ecuación de velocidad:

$$v = k [\text{C}_2\text{H}_4] [\text{Cl}_2]$$

Si mantenemos constante la temperatura y comprimimos la mezcla reaccionante hasta que la presión total se hace dos veces mayor. ¿Cuánto aumenta la velocidad de reacción?

Una mezcla de hidrógeno y oxígeno puede tenerse durante muchos años a la temperatura ambiente **sin que prácticamente reaccionen** para formar agua, **a pesar de ser esta reacción espontánea y muy exotérmica**. En cambio, la formación de agua a partir de los iones H^+ y OH^- (reacción de neutralización, débilmente exotérmica) es prácticamente instantánea. ¿Cómo pueden explicarse estos hechos?

Ya se ha dicho que una reacción química supone la ruptura de ciertos enlaces de las moléculas de los reactivos y la formación de otros nuevos para dar lugar a las moléculas de los productos. Para que esto ocurra, es necesario que las moléculas reaccionantes entren en contacto, es decir, que choquen. Esta idea constituye el punto de partida de la llamada **teoría de las colisiones**, basada en la teoría cinética de los gases.

Ahora bien, dos moléculas pueden chocar entre sí y no verificarse reacción alguna. Para que un choque sea eficaz, esto es, se produzca reacción, hacen falta al menos dos condiciones:

1. Que las moléculas posean suficiente energía (cinética) para que al chocar puedan romperse algunos enlaces (o relajarse mucho). Estas moléculas se llaman **moléculas activadas**, y la energía mínima requerida se llama **energía de activación**.

2. Que el choque se verifique con una **orientación adecuada**. Aunque las moléculas tengan la suficiente energía, puede suceder que el choque no sea eficaz, por tener lugar con una orientación desfavorable.

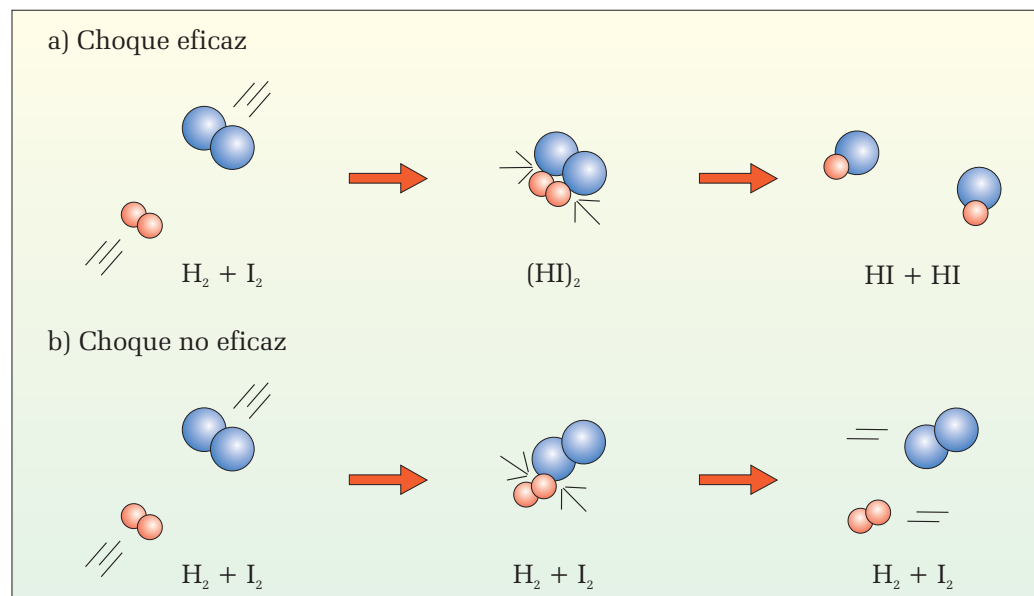
Así, por ejemplo, para la reacción: $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2 HI(g)$, hecha en un recipiente cerrado (a $280^\circ C$ y $45 atm$), en un centímetro cúbico de mezcla gaseosa se sabe que:

Choques totales/segundo: 10^{31}

Choques eficaces/segundo: 10^{14}

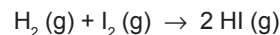
$$\frac{10^{31}}{10^{14}} = \frac{10^{17}}{1}$$

Es decir, solo un choque de cada 10^{17} es eficaz!



Molecularidad

La reacción:



es una reacción elemental (que sucede en una sola etapa) y para que suceda es necesario el choque de dos moléculas (una de H_2 y otra de I_2). Se dice que es una reacción «bimolecular»

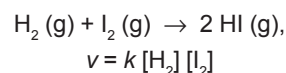
Se llama **molecularidad** al número de moléculas de reactivos que colisionan simultáneamente para formar el complejo activado en una reacción elemental. Se trata de un número entero y positivo.

Así hablamos de reacciones unimoleculares, bimoleculares, trimoleculares, etc

Generalmente, en reacciones elementales, coincide con el orden de reacción.

Mecanismos de reacción

La reacción:



es una reacción elemental.

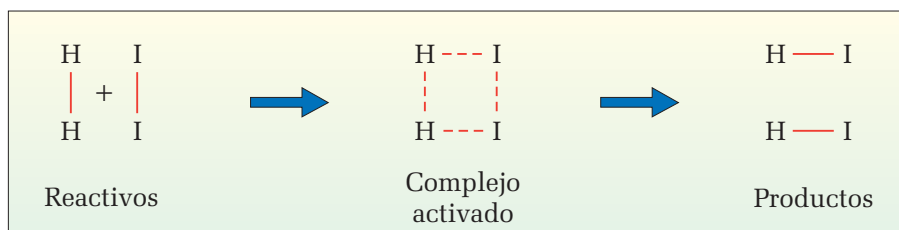
Sin embargo, la mayoría de las reacciones suceden en etapas.

El conjunto de estas etapas se conoce como «**mecanismo de la reacción**».

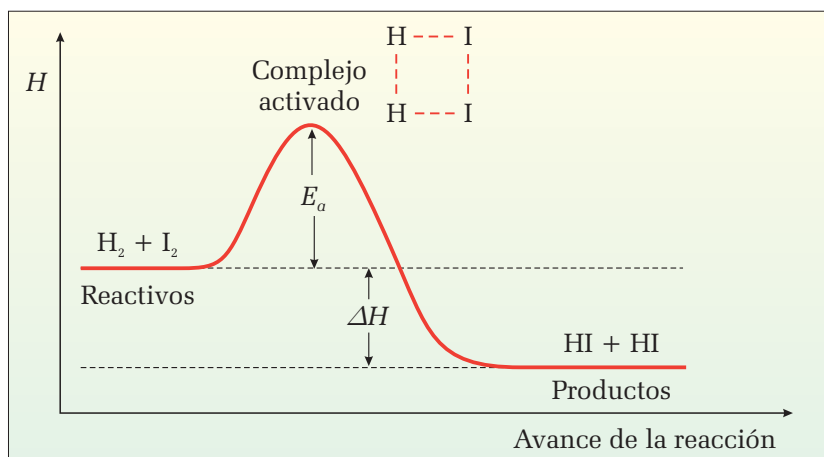
Las sustancias que van apareciendo y que no son los productos finales se conocen como «**intermedios de reacción**».

La velocidad de la reacción dependerá de las sustancias que reaccionen en la etapa más lenta, que es la etapa determinante de la velocidad o **etapa limitante**.

Una modificación muy importante de la teoría de las colisiones es la llamada **teoría del estado de transición**, en la que se supone que la reacción transcurre a través del llamado **complejo activado** (o complejo de transición). Éste es un agregado constituido por las moléculas reaccionantes, en el que algunos de los enlaces primitivos se han relajado (o incluso roto) y se han empezado a formar nuevos enlaces. Debido a su **elevada energía** (tiene acumulada toda la energía cinética de las moléculas reaccionantes), es **muy inestable**, y se descompone inmediatamente, originando los productos de la reacción:



El complejo activado da cuenta de las dos condiciones antes citadas. La energía para llegar a él, a partir de los reactivos, es la **energía de activación** y la orientación exigida en el choque es la necesaria para la formación del complejo activado. La formación supone que hay que remontar una barrera **energética**, cuya altura es la **energía de activación**, E_a , para que la reacción pueda producirse.



Es evidente que, **si la energía de activación es pequeña**, habrá muchas moléculas con mayor energía cinética, por lo que **muchos choques serán eficaces** y será grande la velocidad de reacción. En cambio, si E_a **es grande**, muy pocas moléculas tendrán suficiente energía cinética para remontar la barrera, con lo que **casi todos los choques serán ineficaces**, y la velocidad de reacción, muy pequeña.

Se comprende también que, aunque la reacción sea exotérmica, en muchos casos haya que suministrar energía (calentando, por ejemplo) para iniciar la reacción. La diferencia, pues, con una reacción endotérmica es que en esta hay que suministrar calor durante todo el proceso.

Si se observa la figura anterior, es sencillo deducir que la diferencia entre la energía de activación de la reacción directa (hacia la derecha) y la de la reacción inversa (hacia la izquierda, a partir de los productos obtenemos los reactivos), coincide con el valor de la entalpía de reacción:

$$\Delta H = E_{a d} - E_{a i}$$

EJEMPLO 3*

La energía de activación para la reacción: $A + B \rightarrow C + D$ es 32 kJ, y para su inversa, 58 kJ. ¿Cómo será la reacción directa, exotérmica o endotérmica? Suponiendo que la entalpía media de los productos es de 30 kJ, ¿cuál será la de los reactivos?

A partir de la relación $\Delta H = E^\circ_d - E^\circ_i$, podemos escribir:

$$\Delta H = 32 - 58 = -26 \text{ kJ}$$

La reacción es, por lo tanto, *exotérmica*.

Por definición: $\Delta H = \bar{H}_{(\text{productos})} - \bar{H}_{(\text{reactivos})}$; de donde, la energía media de los reactivos o, mejor dicho, la entalpía media de los reactivos será:

$$\bar{H}_{(\text{reactivos})} = \bar{H}_{(\text{productos})} - \Delta H = 30 - (-26) = 56 \text{ kJ}$$

A.9*.- Para una reacción hipotética: $A + B \rightarrow C$, en unas condiciones determinadas, la energía de activación de la reacción directa es 31 kJ, mientras que la energía de activación de la reacción inversa es 42 kJ.

a) Representa, en un diagrama energético, la energías de activación de la reacción directa e inversa.

b) La reacción directa, ¿es exotérmica o endotérmica? Razona la respuesta.

A.10.- En un mismo diagrama entálpico, dibuja el camino de una reacción endotérmica rápida y de una exotérmica más lenta que la anterior.

A.11.- ¿Qué relación existe entre la energía de activación de una reacción y su calor de reacción? Razona la respuesta.

3

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

Si la velocidad de una reacción depende del **número de choques eficaces** de las moléculas reaccionantes y queremos acelerar la reacción, ¿podremos aumentar el número de choques eficaces? ¿Cómo? El número de choques eficaces es función de:

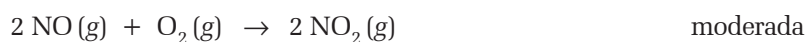
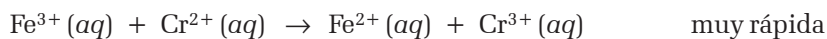
1. **Número de choques totales**, que depende de las **concentraciones** de los reactivos y de su **estado físico**.

2. **Eficacia de los choques**, que depende principalmente del número de moléculas con energía cinética suficiente, y que aumenta mucho con la **temperatura**.

3. **Energía de activación**, que marca el nivel energético mínimo para que los choques sean eficaces. Depende de la estructura molecular del complejo activado, es decir, de la **naturaleza** de los reactivos. Asimismo, depende también mucho de los **catalizadores**.

3.1 Naturaleza de los reactivos

Consideremos la velocidad (a temperatura ambiente) de las siguientes reacciones:



¿Por qué esta diferencia en las velocidades?

La primera reacción no requiere la ruptura ni la formación de enlaces, sino que consiste simplemente en un intercambio de electrones de unos iones a otros. La segunda requiere la ruptura de un enlace O=O y la formación de dos enlaces nuevos. Por último, la tercera reacción requiere la ruptura de seis enlaces y la formación de otros seis enlaces nuevos.

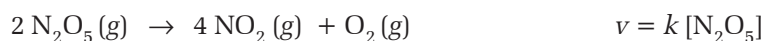
Según se aprecia en estos ejemplos, puede decirse que, a temperatura **ordinaria**, **las reacciones que no implican un reajuste de enlaces suelen ser muy rápidas**. Esto es lo que ocurre en casi todas las reacciones entre iones. En cambio, cuando se requiere la ruptura y formación de varios enlaces, las reacciones suelen ser muy lentas. Esta regla es sólo aproximada, y no puede aplicarse estrictamente.

3.2 Concentración y estado físico de los reactivos

De acuerdo con la teoría de las colisiones, para que se produzca una reacción química, tienen que chocar entre sí las moléculas reaccionantes.

Según la teoría cinética, el número de choques es proporcional a la concentración de cada uno de los reactivos. Pero esto no significa que la velocidad siga la misma relación de proporcionalidad. La ecuación de velocidad se debe determinar experimentalmente y no se puede deducir de la ecuación química y de sus coeficientes estequiométricos.

Por ejemplo, para las siguientes reacciones, las ecuaciones de velocidad, determinadas experimentalmente, son:



En algunas reacciones la velocidad de reacción es proporcional a las concentraciones elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos:



Esta es la llamada **ley de acción de masas**, que sólo se cumple para las reacciones elementales y cuando todos los reactivos se encuentran en la misma fase (gaseosa o en disolución). La ley de acción de masas sí se cumple siempre para el equilibrio de la reacción. Por ello, hoy día, la LAM se refiere usualmente al equilibrio químico.

Lo que es evidente es que, siga la reacción una ecuación de velocidad u otra, **cuanto mayor sea la concentración de los reactivos, más elevada será la velocidad de la reacción**.

Estado físico de los reactivos

Las reacciones que tienen lugar en una sola fase se llaman **homogéneas**. En las llamadas reacciones **heterogéneas**, los reactivos están en fases diferentes; por ejemplo, cuando un sólido reacciona con un líquido o con un gas. En este caso, la reacción sólo tiene lugar en la superficie de contacto, por lo que la velocidad de reacción aumenta mucho al aumentar el área de dicha superficie. **Al aumentar el grado de división de las sustancias reaccionantes aumenta la velocidad de reacción**. Por ello, las reacciones pueden ser muy rápidas si los reactivos sólidos se encuentran finamente divididos.

Las condiciones más propicias para que una reacción sea rápida es que se verifique entre gases o en disolución, ya que entonces la división alcanza su grado máximo (molecular o iónico).

3.3 Efecto de la temperatura

La velocidad de cualquier reacción química aumenta mucho con la temperatura.

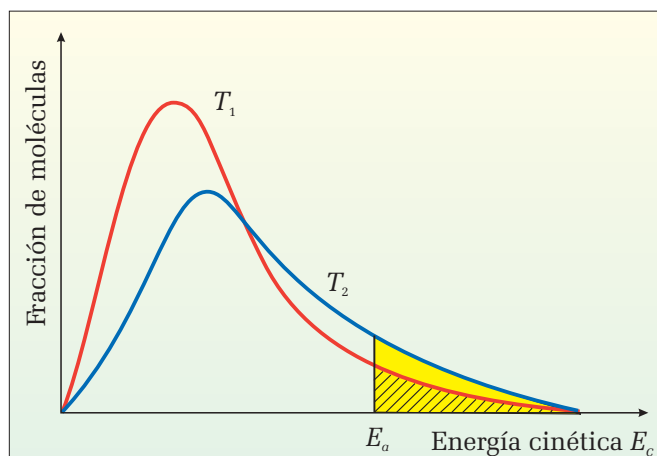
Al elevar la temperatura **aumenta mucho el porcentaje de moléculas activadas**, esto es con energía cinética superior a la de activación ($E_c > E_a$, área sombreada y rayada en la figura), y con ello, el número de choques eficaces.

Las áreas sombreada y rayada representan el porcentaje de moléculas con energía superior a la de activación.

Arrhenius (1859-1927), teniendo en cuenta estos dos factores, intentó explicar teóricamente la relación entre la velocidad de reacción y la temperatura. Así, encontró, de forma empírica (1889) una expresión que relacionaba la constante cinética, k , con la energía de activación, E_a , y la temperatura absoluta, T .

$$\text{Ésta es:} \quad k = A e^{-E_a/RT}$$

donde A es una constante denominada factor de frecuencia, la cual engloba el factor estérico que está relacionado con la geometría (orientación) del choque.



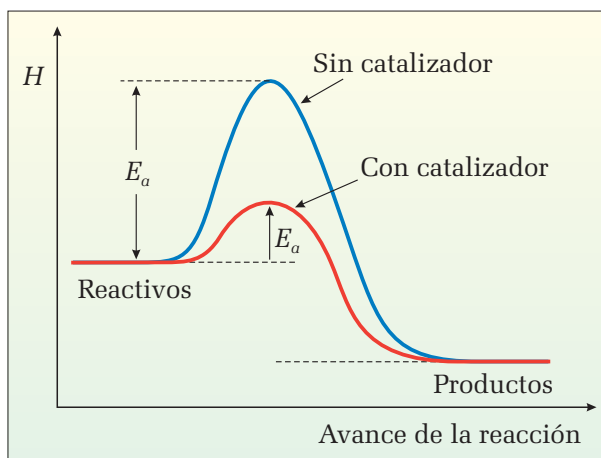
Curvas de distribución de la energía cinética de las moléculas para dos temperaturas, $T_1 < T_2$.

3.4 Catalizadores

Un catalizador es una sustancia que, incluso en cantidades pequeñas, modifica mucho la velocidad de una reacción, sin experimentar en ella ninguna alteración química permanente. El fenómeno se llama *catálisis*.

En un principio se creyó que los catalizadores no intervenían en la reacción química, actuando por mera presencia. Esto no es cierto. En la actualidad está comprobado que los **catalizadores toman parte activa en la reacción, formando compuestos intermedios lábiles**, que se descomponen en seguida regenerando el catalizador, por lo que éste no se consume.

De esta forma, el catalizador cambia el curso ordinario de la reacción y hace que ésta transcurra por un camino diferente, por el que es mucho menor la energía de activación.



Conviene advertir de que los catalizadores activan también la velocidad de la reacción inversa (reacciones reversibles), pero **no alteran en absoluto las funciones termodinámicas de la reacción** (ΔH y ΔG).

Por tanto, **un catalizador es incapaz de desplazar el equilibrio** hacia un lado u otro. Su único efecto se reduce a alcanzar en menor tiempo el estado de equilibrio.

Tipos de catalizadores

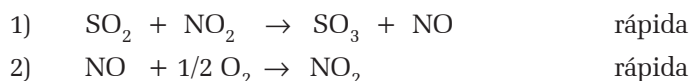
Un catalizador es homogéneo si está en la misma fase que los reactivos. Por ejemplo, si los reactivos son líquidos, el catalizador será un líquido (o un sólido disuelto). Por el contrario, un catalizador es heterogéneo si está en una fase diferente de la de los reactivos.

a) Catalizadores homogéneos

La oxidación del SO_2 a SO_3 , base de la fabricación industrial del ácido sulfúrico, es una reacción muy lenta:



Esta reacción puede catalizarse por una mezcla de óxidos de nitrógeno, como se hacía en el antiguo método de las cámaras de plomo. La reacción ocurre esquemáticamente en dos etapas:



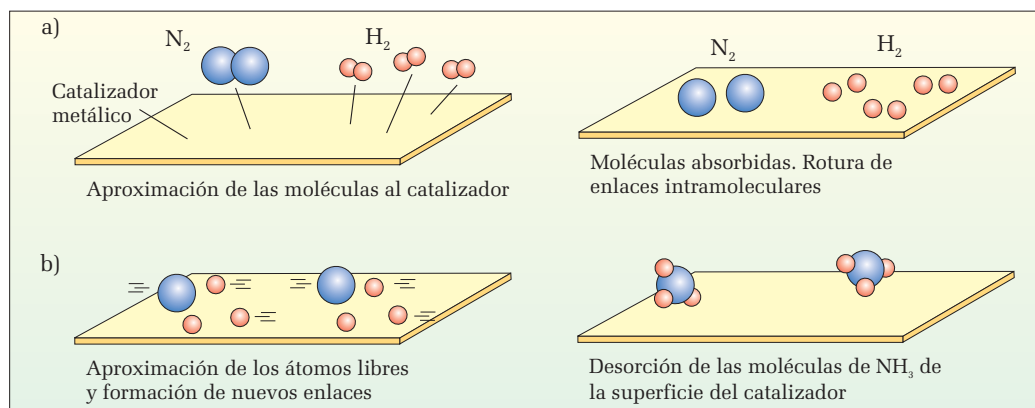
El NO_2 ha actuado como un portador de oxígeno al SO_2 , que así se transforma en SO_3 . La etapa 2) es la de regeneración del catalizador. Obsérvese, además, que sumando 1) y 2) se reproduce la ecuación global.

Cuando, como en este ejemplo, la reacción catalizada tiene lugar en una sola fase (gaseosa en el ejemplo), se llama **catálisis homogénea**.

b) Catalizadores heterogéneos

En muchas reacciones entre gases se utilizan catalizadores sólidos, que se llaman heterogéneos o de contacto. El proceso se llama **catálisis heterogénea**.

En estos catalizadores, las moléculas reaccionantes se **adsorben** (se unen) en puntos activos de su superficie, relajándose los enlaces y produciéndose la reacción al estar, además, las moléculas adsorbidas con una orientación adecuada. Después se produce la **desorción** (separación de la superficie) de las nuevas moléculas formadas (productos).



Inhibidores

El hecho de que la reacción transcurra por el mecanismo catalítico no quiere decir que no se desarrolle también paralelamente por el ordinario, ya que siempre habrá choques eficaces entre los reactivos, además de los choques en los que inter venga el catalizador. Sin embargo, como la reacción ordinaria suele ser mucho más lenta que la catalizada, apenas tendrá importancia. Por esta razón se comprende que no haya catalizadores negativos que disminuyan la velocidad, ya que entonces la reacción procedería simplemente por sus cauces ordinarios. No obstante existen sustancias llamadas **inhibidores** que, en efecto, disminuyen la velocidad de la reacción, pero estos no son catalizadores negativos que disminuyen la velocidad de una reacción por aumento de la energía de activación de la misma, sino que actúan por un mecanismo no catalítico, reaccionando con algún reactivo, por lo que su concentración disminuye y por ello se dificulta la reacción ordinaria.

Los catalizadores de contacto suelen ser metales de transición finamente divididos (Ni, Pt, Pd, etc.) y óxidos de dichos metales (Cr_2O_3 , V_2O_5 , etc.). Son muy específicos, es decir, catalizan sólo determinadas reacciones.

Asimismo, se envenenan con facilidad, es decir, basta con muy pequeñas cantidades de ciertas sustancias o venenos para que el catalizador pierda su actividad.

c) Enzimas

Un tipo muy importante de catalizadores son los biocatalizadores, llamados corrientemente **enzimas**. Suelen ser proteínas de elevado peso molecular que catalizan casi todas las reacciones que están ocurriendo constantemente en todos los seres vivos (una célula puede contener unas 3000 enzimas diferentes).

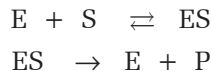
Permiten, por ejemplo, que puedan tener lugar en vivo reacciones químicas a baja temperatura ($37\text{ }^\circ\text{C}$ para el cuerpo humano) y a baja presión (aprox. 1 atm), mientras que las mismas reacciones realizadas *in vitro* requerirían condiciones muy especiales.

Las enzimas son altamente específicas y de una elevada actividad, que está todavía muy lejos de conseguirse en los catalizadores artificiales.

Una enzima contiene uno o más **sitios activos**, donde manifiesta su actividad catalítica sobre moléculas mucho más pequeñas llamadas **sustratos**. La alta especificidad de las proteínas, es decir, el hecho de que sólo actúen sobre moléculas de estructura y geometría bien determinada se debe a que la molécula de sustrato encaja en el hueco que le ofrece el sitio activo de la enzima, al estilo de la llave en su propia cerradura.

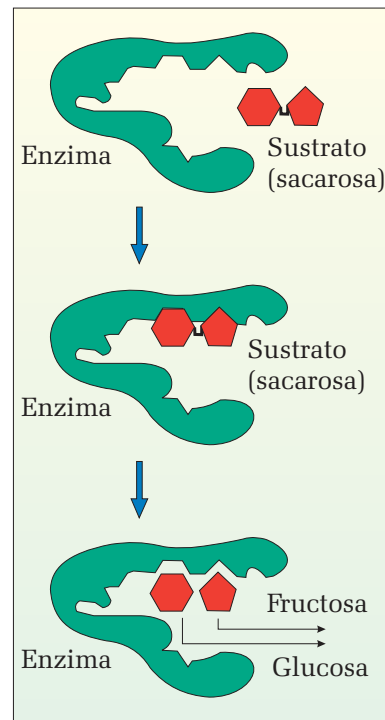
El mecanismo comprende una primera etapa en la que se forma el complejo **enzima-sustrato**, ES. A continuación tiene lugar una reorganización de los enlaces, formándose los productos, P, y regenerándose la enzima, E.

Esto es:



Los nombres de la mayoría de las enzimas terminan en *-asa*, que se añade al nombre del sustrato sobre el que actúan (p. ej., la *lipasa* actúa sobre los lípidos), o al nombre del tipo de reacción que catalizan (p. ej., la *transmetilasa* cataliza la *transferencia* de un grupo metilo).

Por último, las enzimas (como cualquier catalizador) no afectan al estado de equilibrio de la reacción que cataliza.



EJEMPLO 4*

Si a una reacción le añadimos un catalizador, razona si las siguientes frases son verdaderas o falsas:

- La entalpía de la reacción disminuye.
- El orden de reacción disminuye.
- La velocidad de la reacción aumenta.

a) Falsa. Un catalizador no altera las funciones termodinámicas, por lo que no modifica la entalpía de reacción, modifica la velocidad de una reacción.

b) Falsa. El orden total de reacción es la suma de los exponentes a los que están elevadas las concentraciones de los reactivos en la ecuación de velocidad. Lo normal es que la presencia de un catalizador no afecte al orden de reacción sino que aumente la constante de velocidad.

c) Verdadera. La acción de un catalizador es aumentar la velocidad de reacción. al cambiar el camino de la reacción, disminuyendo la energía de activación.

A.12.- a) Dibuja el diagrama entálpico de la reacción: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_3$ sabiendo que la reacción directa es exotérmica y muy lenta, a presión atmosférica y temperatura ambiente.

b) ¿Cómo se modifica el diagrama entálpico de la reacción anterior por efecto de un catalizador?

c) Justifica si la reacción inversa sería endotérmica o exotérmica.

A.13.- Indica, y justifica, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

a) Para una reacción exotérmica, la energía de activación de la reacción directa es menor que la energía de activación de la reacción inversa.

b) La velocidad de la reacción no depende de la temperatura.

c) La acción de un catalizador no influye en la velocidad de la reacción inversa.

A.14.- Indica, justificando las respuestas, si las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas:

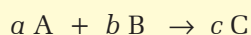
a) Cuando se añade un catalizador a una reacción, esta se hace más exotérmica y su velocidad aumenta.

b) En general, las reacciones químicas aumentan su velocidad a temperaturas más altas.

c) Las reacciones químicas entre compuestos iónicos en disolución suelen ser más rápidas que en fase sólida.

d) La velocidad de las reacciones químicas, en general, es mayor en las disoluciones concentradas que en las diluidas.

A.15*.- Para una reacción dada:



explica brevemente cómo influye la presencia de un catalizador:

a) En el mecanismo de la reacción.

b) En la cantidad de productos obtenida.

c) En la velocidad de reacción.

d) En la modificación del estado de equilibrio.

A.16.- Razona si una reacción que sea muy exotérmica, se debe realizar a una gran velocidad.

A.17.- A una reacción química se le añade un catalizador y su velocidad aumenta diez veces. ¿Cuánto se modificará la constante de velocidad de la reacción inversa? Razona la respuesta.

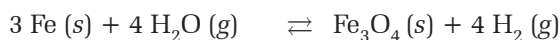
A.18.- ¿Para que sirve la olla a presión en la cocina? Explica su fundamento con las ideas expuestas en la unidad.

4

NATURALEZA DEL EQUILIBRIO QUÍMICO

Lo mismo que muchos procesos físicos estudiados como la evaporación-condensación de un líquido (proceso reversible), los procesos químicos son también **reversibles**; es decir, los productos resultantes pueden en parte, combinarse entre sí, a medida que se van formando, y originar las sustancias de partida, hasta que se alcanza un **estado de equilibrio**.

Veamos un ejemplo concreto. Si calentamos limaduras de hierro y vapor de agua a temperatura constante en un tubo cerrado, se produce la reacción:



A medida que se van formando los productos, el hidrógeno y el óxido comienzan a reaccionar, regenerando el hierro y el vapor de agua, según la reacción inversa.

Llegará así un momento en el que las velocidades de los procesos opuestos (reacción directa e inversa) se igualarán. Entonces, **coexistirán** las cuatro sustancias del sistema reaccionante, **guardando sus concentraciones una determinada relación fija**.

A partir de este momento por más tiempo que se mantenga el tubo cerrado a temperatura constante, **no variarán las concentraciones**. Se ha alcanzado el estado de equilibrio.

Se trata de un **equilibrio dinámico**, es decir, los procesos microscópicos continúan, las moléculas siguen combinándose en los dos sentidos, desapareciendo las de los reactivos y formándose las de los productos; pero las propiedades macroscópicas permanecen **constantes**.

Pero, ¿ocurre esto siempre así, o, por el contrario, podemos conseguir de alguna manera transformar todo el hierro en su óxido?

Lograremos tal objetivo efectuando la reacción en tubo abierto, inyectando vapor de agua por un extremo del tubo, con lo que arrastrará al hidrógeno formado obligándolo a salir por el extremo opuesto.

Es más, si una vez transformado todo el hierro en su óxido se inyecta hidrógeno caliente, se verificará completamente la reacción inversa, regenerándose todo el hierro de partida.

Vemos, pues, que **una reacción puede realizarse de forma completa** e irreversible separando alguno de los productos de reacción del sistema reaccionante, con lo que se hace imposible la reacción inversa.

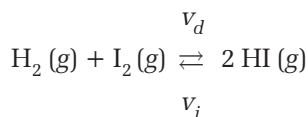
Por consiguiente, podemos concluir que:

El estado de equilibrio sólo puede existir en un **sistema cerrado**, que es el que permite el contacto mutuo entre todas las sustancias que intervienen en la reacción.

5

LEY DEL EQUILIBRIO QUÍMICO

Cualquier reacción reversible que transcurra en un sistema cerrado, a una determinada temperatura, termina alcanzando un estado de equilibrio. Por ejemplo, sea la reacción reversible:



Suponiendo que la reacción transcurre en una sola etapa (en este caso, los órdenes parciales de reacción coinciden con los respectivos coeficientes estequiométricos), la velocidad de la reacción directa vendrá dada por:

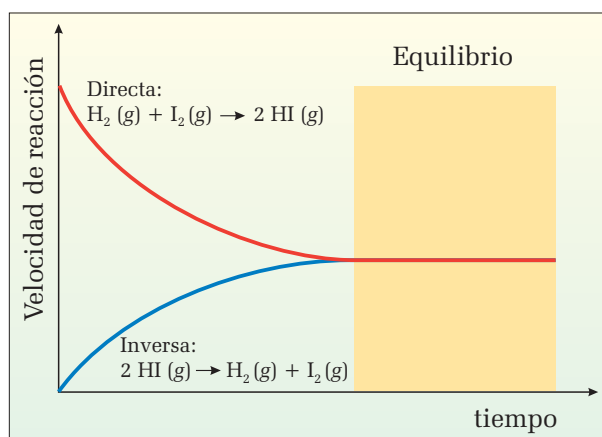
$$v_d = k_d [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

Y la velocidad de la reacción inversa por:

$$v_i = k_i [\text{HI}]^2$$

donde k_d y k_i son las constantes de velocidad para las reacciones en sentido directo e inverso.

Estas velocidades, como vimos en la unidad anterior, no son constantes, sino que varían con el tiempo.



En el equilibrio, cuando ya no se producen cambios netos, las dos velocidades deberán ser iguales:

$$v_d = v_i$$

$$k_d [\text{H}_2]_e [\text{I}_2]_e = k_i [\text{HI}]_e^2$$

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[\text{HI}]_e^2}{[\text{H}_2]_e [\text{I}_2]_e}$$

Debido a que k_d y k_i son constantes a una temperatura dada, su relación también es una constante, la cual llamamos **constante de equilibrio** de la reacción K_c , que depende de **sólo de la temperatura**.

$$\frac{k_d}{k_i} = K_c = \frac{[\text{HI}]_e^2}{[\text{H}_2]_e [\text{I}_2]_e}$$

La expresión anterior se denomina **ley del equilibrio químico** o **ley de acción de masas**, que dice lo siguiente:

Cuando una reacción química llega al equilibrio, el cociente entre el producto de las concentraciones de los productos y de los reactivos, todas ellas elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, es una cantidad constante.

La ley del equilibrio químico se suele llamar también ley de acción de masas o ley de Guldberg-Waage, al haber sido establecida por dichos científicos noruegos en 1864

Así, K_c , siempre es constante, en forma independiente de las concentraciones en el equilibrio de las especies reaccionantes, porque siempre es igual a k_d/k_i , el cociente de dos cantidades que en sí mismas son constantes a una temperatura dada.

Conviene recalcar que **las concentraciones que aparecen en la expresión de la constante de equilibrio** no son unas concentraciones cualesquiera, como, por ejemplo,

las iniciales, o las que haya en un determinado momento del desarrollo de la reacción, sino precisamente **las que mantienen las sustancias en el equilibrio**. Lo hemos destacado con el subíndice e, que en adelante suprimiremos, por mayor sencillez.

Experimentalmente se observa que, sean cuales sean los órdenes de reacción, en el equilibrio se cumple la ley de acción de masas. En general para una reacción química del tipo:

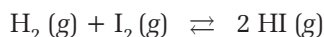


donde A, B, ... son los reactivos; D, E, ... son los productos y *a*, *b*, *d*, *e*, ... son los coeficientes estequiométricos, se puede expresar la ley de equilibrio, cualquiera que sea el mecanismo de la reacción, mediante la expresión:

$$K_c = \frac{[D]^d [E]^e \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

Cociente de reacción

A veces, se utiliza el llamado **cociente de concentraciones** o **cociente de reacción**, Q_c , que tiene la misma expresión que la constante de equilibrio, pero en el que **las concentraciones de los reactivos y productos no son las del equilibrio**. Por ejemplo, para la reacción anterior:



$$Q_c = \frac{[HI]_{\text{no eq}}^2}{[H_2]_{\text{no eq}} [I_2]_{\text{no eq}}}$$

Es evidente que al iniciarse la reacción (no hay productos), $Q_c = 0$. A medida que avanza la reacción, va aumentando Q_c , hasta que, al alcanzarse el equilibrio, $Q_c = K_c$. Por otro lado, si se parte de los productos, al inicio de la reacción será: $Q_c = \infty$, e irá disminuyendo hasta igualar el valor de K_c en el equilibrio. Es decir:

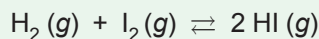
Si $Q_c < K_c$, la reacción se desplazará hacia la **derecha**, hasta igualar el valor de K_c en el equilibrio.

Si $Q_c = K_c$, la reacción está en **equilibrio**.

Si $Q_c > K_c$, la reacción se desplazará hacia la **izquierda**, hasta igualar el valor de K_c en el equilibrio.

EJEMPLO 5*

Se introduce una mezcla de 0,5 mol de moléculas de hidrógeno y 0,5 mol de moléculas de yodo en un recipiente de 1 L y se calienta a la temperatura de 430 °C. Calcula las concentraciones de hidrógeno, yodo y yoduro de hidrógeno en el equilibrio, sabiendo que, a esa temperatura, la constante de equilibrio K_c es 54,3 para la reacción:



En el enunciado ya tenemos la ecuación ajustada y las cantidades de sustancia de los reactivos en el momento inicial. Procederemos como en el siguiente esquema:

	$H_2 (g) + I_2 (g) \rightleftharpoons 2 HI (g)$		
<i>n</i> inicial:	0,5	0,5	0
<i>n</i> en el equilibrio:	$0,5 - x$	$0,5 - x$	$2 x$

x representa la cantidad de sustancia de moléculas de hidrógeno y yodo que han reaccionado, por lo que se restan a la cantidad inicial cuando estamos en el equilibrio. Como por cada mol de hidrógeno o de yodo desaparecido se forman dos de yoduro de hidrógeno, si desaparecen x , se formarán $2x$ de yoduro de hidrógeno.

El cálculo de x , que nos proporcionará las cantidades de cada sustancia de la mezcla en equilibrio, lo obtendremos de la ley del equilibrio químico.

Las concentraciones en el equilibrio, teniendo en cuenta el volumen del recipiente (1 L), serán:

$$[\text{H}_2] = 0,5 - x / 1 = 0,5 - x \text{ mol/L}$$

$$[\text{I}_2] = 0,5 - x / 1 = 0,5 - x \text{ mol/L}$$

$$[\text{HI}] = 2x / 1 = 2x \text{ mol/L}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio, resulta:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(2x)^2}{(0,5 - x)(0,5 - x)} = 54,3$$

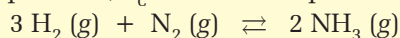
Si resolvemos la ecuación de segundo grado obtenemos los valores de 0,686 y 0,393 moles, de los cuales sólo es válido el último, pues el valor de x no puede superar la cantidad inicial de 0,5 mol. Por tanto, la solución es:

$$[\text{H}_2] = 0,5 - 0,393 = 0,107 \text{ mol/L}$$

$$[\text{I}_2] = 0,5 - 0,39 = 0,107 \text{ mol/L}$$

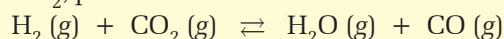
$$[\text{HI}] = 2 \cdot 0,39 = 0,787 \text{ mol/L}$$

A.19*.- A cierta temperatura, K_c vale $12 \cdot 10^{-4}$ para la reacción:



Si introducimos en un recipiente de 2 L, 0,01 mol de H_2 , 0,02 mol de N_2 y 4 mol de NH_3 , ¿estará la mezcla en equilibrio? Si no lo está, ¿en qué sentido se desplazará la reacción?

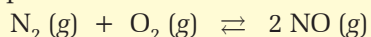
A.20*.- En un recipiente de 1 L, a 2000 K, se introducen $6,1 \cdot 10^{-3}$ mol de CO_2 y una cierta cantidad de H_2 , produciéndose la reacción:



Si cuando se alcanza el equilibrio, la presión total es de 6 atm, calcula la cantidad de sustancia en el equilibrio de todas las especies químicas presentes.

Datos: $K_c = 4,4$

A.21*.- En un recipiente de 5 L se introducen 1,84 mol de nitrógeno y 1,02 mol de oxígeno. Se calienta el recipiente hasta 2000 °C estableciéndose el equilibrio:

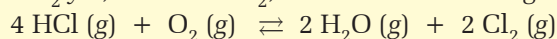


En estas condiciones reacciona el 3 % del nitrógeno existente.

Calcula:

- El valor de K_c a dicha temperatura.
- La presión total en el recipiente, una vez alcanzado el equilibrio.

A.22*.- En un recipiente de 4 L, a una cierta temperatura, se introducen 0,16 mol de HCl, 0,08 mol de O_2 y 0,02 mol de Cl_2 , estableciéndose el siguiente equilibrio:



Si en el equilibrio, la cantidad de HCl es 0,06 mol, calcula:

- Las cantidades del resto de sustancias en el equilibrio.
- El valor de K_c a esa temperatura.

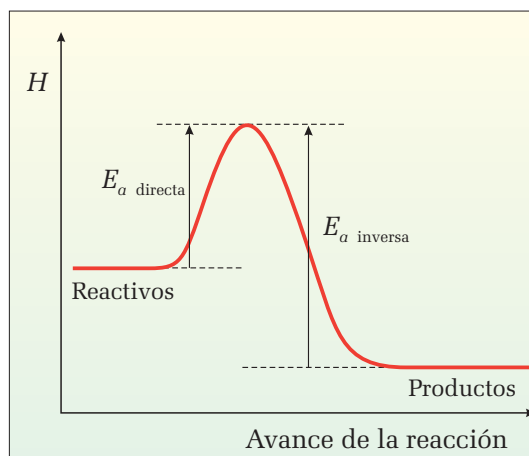
5.1 La constante de equilibrio

La constante de equilibrio es característica de cada reacción química, y su valor sólo depende de la temperatura, ya que con ella varían de forma diferente las constantes de velocidad, k_d y k_i , (por ser distintas las energías de activación de las reacciones directa e inversa).

El valor de la constante de equilibrio sirve para indicarnos la tendencia de una reacción química a realizarse de forma más o menos completa.

Teniendo en cuenta que, en su expresión, las concentraciones de los productos figuran en el numerador y las de los reactivos en el denominador, un valor elevado de K_c significa que las concentraciones de los productos es alta y la de los reactivos pequeña; lo que indica que el equilibrio está desplazado hacia la formación de los productos, es decir, hacia la derecha.

En cambio, un valor pequeño de K_c significa que las concentraciones de los productos es pequeña y la de los reactivos grande; lo que indica que el equilibrio está desplazado hacia la izquierda (formación de reactivos).



Relación entre K_c y la ecuación química ajustada

El valor de la constante de equilibrio sólo es válido para la ecuación química correspondiente pues las concentraciones están elevadas a los coeficientes estequiométricos allí escritos. Si cambiamos el ajuste o la invertimos, cambiará el valor de dicha constante. Por ejemplo, si **multiplicas** por un factor los coeficientes, la nueva constante será la anterior **elevada** a ese factor, si la **inviertes**, la constante será **la inversa** de la anterior y si **divides** los coeficientes por un factor, la nueva constante será la **raíz** correspondiente al factor de la constante inicial, como veremos en el ejemplo siguiente.

EJEMPLO 6*

Conocido el valor de K_c para el equilibrio: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$, calcula a la misma temperatura:

a) K'_c para $2 \text{N}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{NH}_3(\text{g})$;

b) K''_c para $2 \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$

c) K'''_c para $1/2 \text{N}_2(\text{g}) + 3/2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$;

La K_c para el equilibrio dado vale:
$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

a) La constante de equilibrio en este caso vale:
$$K'_c = \frac{[\text{NH}_3]^4}{[\text{N}_2]^2[\text{H}_2]^6} = K_c^2$$

Vemos que al multiplicar los coeficientes estequiométricos por 2, la constante de equilibrio se eleva al cuadrado.

b) Procediendo de la misma forma:

$$K''_c = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{1}{K_c}$$

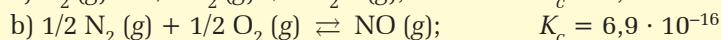
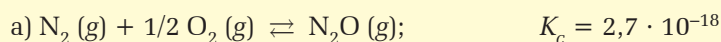
Al invertir la ecuación, se invierte la constante: $K''_c = 1/K_c$

c) En este caso:
$$K_c''' = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2]^{1/2}[\text{H}_2]^{3/2}} = \sqrt{K_c}$$

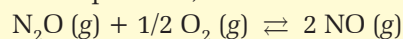
Al dividir los coeficientes por 2, la nueva constante será la raíz cuadrada de la original: $K_c''' = \sqrt{K_c}$

Al igual que la ley de Hess permite conocer la entalpía de una reacción conociendo la de otras que sumadas produzcan la que se desconoce, podemos hacer algo similar para calcular la constante de equilibrio de una reacción, teniendo en cuenta las reglas anteriores.

A.23.- Se conocen las constantes de equilibrio, a una cierta temperatura, de las reacciones:



Calcula, para la misma temperatura, la constante de equilibrio de la reacción:

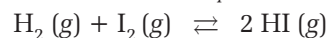


La constante de equilibrio en función de la presión

Hasta ahora hemos expresado la constante de equilibrio utilizando las concentraciones molares de las sustancias en equilibrio, lo que suele indicarse, cuando es necesario, representándola por K_c . Pero **hay otras formas** de expresar dicha constante.

Así, por ejemplo, en las reacciones entre gases, como la presión parcial de un gas es proporcional a su concentración, es muy útil expresar la constante de equilibrio en función de dichas **presiones parciales**.

Esta nueva constante se representa por K_p . Así, para nuestro ejemplo:



$$K_p = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2}}$$

siendo, en la mezcla de equilibrio:

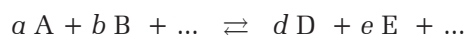
p_{H_2} = presión parcial del hidrógeno.

p_{I_2} = presión parcial del yodo.

p_{HI} = presión parcial del yoduro de hidrógeno.

Relación entre K_p y K_c

Para una reacción en la que todas las sustancias estén en estado gaseoso, representada por la ecuación general:



La constante de equilibrio K_p se puede expresar como:

$$K_p = \frac{P_D^d \cdot P_E^e \cdot \dots}{P_A^a \cdot P_B^b \cdot \dots}$$

suponiendo que se comportan como gases ideales y ocupando todo el volumen, se puede aplicar a cada gas la ecuación general de los gases perfectos:

Aunque para K_c las concentraciones se expresan siempre en mol/litro, y para K_p las presiones parciales se dan en atmósferas, los valores numéricos de K_c y K_p se dan sin unidades, es decir, las constantes de equilibrio son adimensionales.

$$p_i V = n_i R T$$

siendo: p_i la presión parcial de un componente dado, n_i el número de moles del citado compuesto, V y T las condiciones de volumen y temperatura en las que se encuentra el sistema, y R la constante de los gases. Despejando p_i :

$$p_i = (n_i/V) R T = c_i R T$$

en donde c_i es la concentración correspondiente al componente i . Sustituyendo este valor de la presión parcial en la expresión de la constante de equilibrio, K_p , tendremos:

$$K_p = \frac{p_D^d \cdot p_E^e \cdot \dots}{p_A^a \cdot p_B^b \cdot \dots} = \frac{(c_D \cdot R T)^d \cdot (c_E \cdot R T)^e \cdot \dots}{(c_A \cdot R T)^a \cdot (c_B \cdot R T)^b \cdot \dots} = \frac{c_D^d \cdot c_E^e \cdot \dots \cdot (R T)^d \cdot (R T)^e \cdot \dots}{c_A^a \cdot c_B^b \cdot \dots \cdot (R T)^a \cdot (R T)^b \cdot \dots}$$

$$K_p = K_c (R T)^{(d + e + \dots) - (a + b + \dots)}$$

Luego las constantes K_p y K_c están relacionadas por la expresión:

$$K_p = K_c (R T)^{\Delta n}$$

siendo $\Delta n = (d + e + \dots) - (a + b + \dots)$ la variación de la cantidad de las **sustancias en estado gaseoso** en la ecuación química.

La ley del equilibrio químico tiene una gran **aplicación** a numerosas reacciones en disolución. Así, son de gran importancia las llamadas constantes de **disociación** de ácidos débiles o bases débiles, o en general de equilibrios ácido-base y las que expresan los equilibrios de oxidación-reducción, que estudiaremos en las unidades siguientes.

EJEMPLO 7

Relee el enunciado del ejemplo 5 y calcula ahora el valor de la constante de equilibrio, K_p , a la temperatura indicada.

Para hallar el valor de K_p se puede utilizar la ley de Dalton y la ecuación la ecuación general de los gases perfectos:

$$p_i = (n_i/V) R T = c_i R T$$

Conociendo las presiones parciales obtendremos el valor buscado.

Las concentraciones en el equilibrio obtenidas en el ejemplo anterior eran:

$$[H_2] = 0,107 \text{ mol/L} \quad [I_2] = 0,107 \text{ mol/L} \quad [HI] = 0,787 \text{ mol/L}$$

Las presiones parciales serán:

$$p_{H_2} = c_{H_2} R T = 0,107 \cdot 0,082 \cdot 703 = 6,168 \text{ atm}$$

$$p_{I_2} = c_{I_2} R T = 0,107 \cdot 0,082 \cdot 703 = 6,168 \text{ atm}$$

$$p_{HI} = c_{HI} R T = 0,787 \cdot 0,082 \cdot 703 \text{ K} = 45,367 \text{ atm}$$

La reacción del ejemplo 5 es: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$

Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$K_p = \frac{p_{HI}^2}{p_{H_2} p_{I_2}} = \frac{45,367^2}{6,168 \cdot 6,168} = 54,1$$

Otro procedimiento de resolución:

Conocida K_c , se puede calcular K_p , utilizando la relación entre ambas constantes:

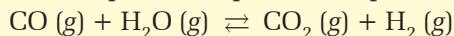
$$K_p = K_c (R T)^{\Delta n}$$

En nuestro caso, $\Delta n = 2 - (1 + 1) = 0$ y $K_c = 54,3$, con lo que resulta:

$$K_p = 54,3 (0,082 \cdot 703)^0 = 54,3$$

En este caso, el valor de las constantes es el mismo porque no ha variado la cantidad de gas ($\Delta n = 0$). La diferencia de dos décimas, empleando un método u otro, se debe a los decimales que se han eliminado al resolver la ecuación de segundo grado en el ejemplo 5.

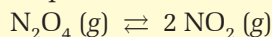
A.24*.- En un recipiente de 10 L a 800 °C, se introducen 1 mol de CO y 1 mol de H₂O. Cuando se alcanza el equilibrio representado por la ecuación:



el recipiente contiene 0,655 moles de CO₂ y 0,655 moles de H₂. Calcula:

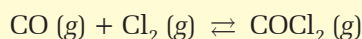
- Las concentraciones de los cuatro gases en el equilibrio.
- El valor de las constantes K_c y K_p para dicha reacción a 800 K.

A.25*.- En un recipiente de 10 L se introducen 0,60 moles de tetróxido de dinitrógeno a 348,2 K. La presión en el equilibrio es de 2 atm. Calcula para el equilibrio:



- La cantidad de cada sustancia en el equilibrio.
- El valor de K_p a esa temperatura.

A.26*.- En un recipiente cerrado y vacío de 10 L se introducen 1,12 g de monóxido de carbono y 2,84 g de cloro. Se eleva la temperatura a 525 °C y, cuando se alcanza el equilibrio:



la presión total es de 328 mm de Hg.

Calcular las constantes K_p y K_c a 525 °C para este equilibrio.

A.27.- Define los siguientes términos o símbolos: a) K_p ; b) Q_c ; c) Δn .

A.28.- Explica las diferencias más importantes entre los siguientes términos:

- reacción reversible o reacción que transcurre totalmente; b) equilibrio dinámico o equilibrio estático; c) cociente de reacción y constante K_c .

Grado de disociación

Una de las grandes aplicaciones de la ley del equilibrio químico es, precisamente, el cálculo del rendimiento de una reacción química, es decir, el grado de desplazamiento del equilibrio hacia los productos, conocida la K_c .

Se puede asegurar que un alto valor de K_c implica un elevado desplazamiento del equilibrio hacia los productos y, por contra, un bajo valor de K_c implicaría que la evolución del equilibrio químico ha sido desfavorable para los productos. Por ello es importante definir el **grado de disociación**.

El grado de disociación, α , se define como la cantidad disociada de cada mol de sustancia reactivo inicial.

El grado de disociación se puede calcular, expresado en tanto por uno, como:

$$\alpha = \frac{n \text{ disociada}}{n \text{ inicial}} = \frac{n_d}{n_i}$$

Y si lo queremos expresa en tanto por ciento:

$$\alpha = \frac{n \text{ disociada}}{n \text{ inicial}} \cdot 100 = \frac{n_d}{n_i} \cdot 100$$

EJEMPLO 8

En un matraz de 2 L se introducen 12 g de pentacloruro de fósforo sólido. Se hace el vacío, se cierra el matraz y se calienta a 300 °C. El PCl_5 pasa al estado gaseoso y se disocia parcialmente en PCl_3 y Cl_2 :



La presión total en el equilibrio es de 2,12 atm a esa temperatura. Calcula:

- El grado de disociación del PCl_5 en estas condiciones.
- El valor de la constante de equilibrio K_p a dicha temperatura.

a) Teniendo en cuenta la masa molar del PCl_5 (208,5 g/mol), la cantidad de sustancia inicial del PCl_5 es:

$$n_o = 12 / 208,2 = 0,058 \text{ mol}$$

De cada mol inicial se van a disociar α moles, es decir. permanecen sin disociar $(1 - \alpha)$ moles. Para n_o , se disocian $n_o \alpha$ y restan $n_o (1 - \alpha)$ sin disociar. Podemos así escribir:



$$n \text{ inicial:} \quad 0,058 \quad 0 \quad 0$$

$$n \text{ en el equilibrio:} \quad 0,058 (1 - \alpha) \quad 0,058 \alpha \quad 0,058 \alpha$$

La cantidad de sustancia total en el equilibrio, responsable de la presión total, será la suma de todas las presentes:

$$n_{t \text{ equilibrio}} = 0,058 (1 - \alpha) + 0,058 \alpha + 0,058 \alpha = 0,058 + 0,058 \alpha = 0,058 (1 + \alpha)$$

Aplicando la ecuación de los gases perfectos a la mezcla de gases en el equilibrio, calculamos α :

$$pV = nRT$$

$$2,12 \cdot 2 = 0,058 (1 + \alpha) \cdot 0,082 \cdot 573$$

$$\text{De donde:} \quad \alpha = 0,56$$

b) La cantidad de cada sustancia en el equilibrio es:

$$n_e(\text{PCl}_5) = 0,058 (1 - \alpha) = 0,026 \text{ mol}$$

$$n_e(\text{PCl}_3) = 0,058 \alpha = 0,032 \text{ mol}$$

$$n_e(\text{Cl}_2) = 0,058 \alpha = 0,032 \text{ mol}$$

La constante K_p se obtiene calculando las presiones parciales, p_i , de los tres gases mediante la expresión: $p_i = x_i p$, donde x_i es la fracción molar de cada gas: $x_i = n_i / n_t$.

A partir de los valores anteriores podemos escribir:

$$n_t = 0,058 (1 + \alpha) = 0,09 \text{ mol}$$

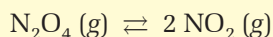
$$p_{\text{PCl}_5} = \frac{0,026}{0,09} \cdot 2,12 = 0,612 \text{ atm}$$

$$p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = \frac{0,032}{0,09} \cdot 2,12 = 0,754 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} = \frac{0,754 \cdot 0,754}{0,612} = 0,93$$

A.29*.- En un recipiente de 2 L que se encuentra a 25 °C, se introducen 0,5 g de N_2O_4 en estado gaseoso y se produce la reacción:

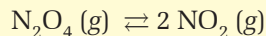


Calcula:

- La presión parcial ejercida por el N_2O_4 en el equilibrio.
- El grado de disociación del mismo.

Datos: $K_p = 0,114$.

A.30*.- En un recipiente de 5 L que se encuentra a 50 °C, se introducen 0,28 moles de N_2O_4 que se disocia según:



Al llegar al equilibrio, la presión total es de 2 atm. Calcula:

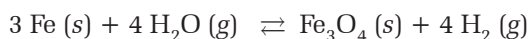
- El grado de disociación del N_2O_4 a esa temperatura.
- El valor de K_p .

6

EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS

Hasta ahora hemos aplicado la ley del equilibrio a reacciones en las que todas las sustancias que intervenían estaban en estado gaseoso; esto es, a **equilibrios homogéneos**. Si en las reacciones intervienen sustancias que se encuentran en fases diferentes, tenemos entonces los **equilibrios heterogéneos**, en los que coexisten sólidos puros (o líquidos puros) en presencia de gases (o de disoluciones). Vamos a ver ahora cómo se aplica la ley del equilibrio, o LAM, a los equilibrios heterogéneos.

La reacción de oxidación del hierro por vapor de agua es un ejemplo de equilibrio heterogéneo:



Antes de escribir la expresión de su constante de equilibrio, vamos a considerar qué significa la concentración de un sólido puro, como el hierro. La concentración es, por definición, una masa por unidad de volumen; entonces, en un sólido puro coincide, en cuanto a magnitud, con su densidad y, por tanto, es **constante**. Lo mismo puede decirse de un líquido puro.

Así, pues, para la reacción anterior $[Fe] = cte.$ y $[Fe_3O_4] = cte.$ (con tal de que no se agoten, es decir, **que existan como sólidos en equilibrio**). Por esto, al escribir la constante de equilibrio, se engloban en ella, con lo cual resulta:

$$K'_c = \frac{[Fe_3O_4][H_2]^4}{[Fe]^3[H_2O]^4}; \quad K_c = \frac{[Fe]^3}{[Fe_3O_4]} = \frac{[H_2]^4}{[H_2O]^4}$$

en definitiva:

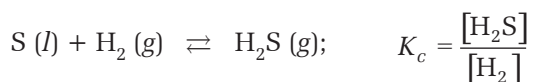
$$K_c = \frac{[H_2]^4}{[H_2O]^4}$$

En general, podemos establecer:

En la expresión de la constante de equilibrios heterogéneos no se incluyen los sólidos o líquidos puros.

Si se tratara de un equilibrio entre sustancias en disolución coexistiendo con líquidos puros, se tendrían en cuenta solamente las concentraciones de las sustancias en disolución en la constante de equilibrio.

Ejemplos:



EJEMPLO 9

Para la reacción en equilibrio: $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. A $750\text{ }^\circ\text{C}$, la presión total del sistema es $32,0\text{ mm de Hg}$ y la presión parcial del agua $23,7\text{ mm de Hg}$. Calcula

- El valor de la constante K_p para dicha reacción a $750\text{ }^\circ\text{C}$.
- Las cantidades de sustancia de agua y de hidrógeno presentes en el equilibrio, sabiendo que el volumen del reactor es de 2 L .

En el sistema sólo existen dos gases: el agua y el hidrógeno. Conocemos la presión total y la parcial del agua, por lo que la presión parcial del hidrógeno será:

$$P_{\text{Total}} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}; P_{\text{H}_2} = P_{\text{Total}} - P_{\text{H}_2\text{O}}$$
$$P_{\text{H}_2} = 32 - 23,7 = 8,3\text{ mm Hg}$$

Sustituyendo en la expresión de K_p , teniendo en cuenta que se trata de un equilibrio heterogéneo, resulta:

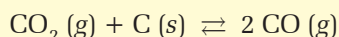
$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2} = \frac{23,7^2}{8,3^2} = 8,15$$

Aunque las presiones se deben poner en atmósferas, en este caso el resultado es el mismo, ya que multiplicamos y dividimos por el mismo número.

- Para hallar las cantidades de sustancia tendremos en cuenta la ecuación general de los gases perfectos y la ley de Dalton:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} V}{R T} = \frac{\frac{23,7}{760}^2}{0,082 \cdot 1023} = 7,4 \cdot 10^{-4}\text{ mol}$$
$$n_{\text{H}_2} = \frac{P_{\text{H}_2} V}{R T} = \frac{\frac{8,3}{760}^2}{0,082 \cdot 1023} = 2,6 \cdot 10^{-4}\text{ mol}$$

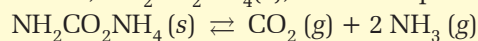
A.31*.- Para la reacción:



$K_p = 10$, a $815\text{ }^\circ\text{C}$. Calcula, en el equilibrio:

- Las presiones parciales de CO_2 y CO a esa temperatura, cuando la presión total en el reactor es de 2 atm .
- Las cantidades de sustancia de CO_2 y CO a esa temperatura, si el volumen del reactor es de 3 L .

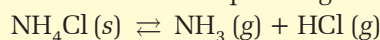
A.32*.- El carbamato de amonio, $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4(\text{s})$, se descompone al calentarlo según la reacción:



En un recipiente, en el que previamente se ha hecho el vacío, se calienta una cierta cantidad del compuesto sólido y se observa que la presión total del gas en el equilibrio es de $0,843\text{ atm}$ a 400 K .

- Calcula K_p y K_c para el equilibrio representado.
- Calcula la cantidad (en moles) del compuesto sólido que quedará sin descomponer si se introduce 1 mol en un recipiente vacío de 1 L y se calienta hasta 400 K .

A.33*.- El cloruro de amonio se descompone según la reacción:



En un recipiente de 5 L , en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen $2,5\text{ g}$ de cloruro de amonio y se calientan a $300\text{ }^\circ\text{C}$ hasta que se alcanza el equilibrio. El valor de K_p a dicha temperatura es $1,2 \cdot 10^{-3}$. Calcula:

- La presión total de la mezcla en equilibrio.
- La masa de cloruro de amonio sólido que queda en el recipiente.

7

ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN DE UN SISTEMA EN EQUILIBRIO QUÍMICO

Los factores que afectan al equilibrio son la temperatura, la presión y la concentración de las sustancias que intervienen en la reacción.

Si tenemos una reacción en equilibrio y varía alguno de estos factores, se rompe el equilibrio. Entonces, la reacción evoluciona en un sentido u otro, hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio.

Para predecir, **de forma cualitativa**, la influencia de cada uno de los anteriores factores en el desplazamiento del equilibrio se ha venido utilizando el llamado **principio de Le Châtelier** (enunciado por el químico francés Henri Le Châtelier en 1884), que consiste en una serie de reglas que tienen una aplicación limitada y que en una de sus formulaciones puede expresarse:

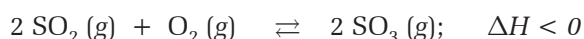
«Cuando en un sistema en equilibrio se varía algún factor externo, el equilibrio se desplaza en el sentido que tienda a contrarrestar dicha variación».

En este curso abordaremos el estudio de la predicción de la evolución de sistemas en equilibrio químico que han podido ser perturbados mediante **un tratamiento cuantitativo**, comparando el valor del cociente de reacción (Q), correspondiente a la posible perturbación, con el valor de la constante de equilibrio (K). Aunque seguiremos usando también las reglas de Le Châtelier, pero siempre en situaciones en las que éstas tengan aplicación.

a) Cambio de la temperatura a presión constante

Este tipo de procesos se analizan correctamente aplicando el principio de Le Châtelier. El suministro de calor para elevar la temperatura favorecerá a la reacción que lo absorba, es decir, a la reacción endotérmica y si enfiamos extrayendo calor del sistema se favorecerá la reacción exotérmica que desprenderá calor, contrarrestando la extracción de calor.

Por ejemplo, si tenemos la reacción en equilibrio:



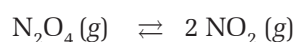
· **Al aumentar la temperatura manteniendo la presión constante**, según el principio de Le Châtelier, la reacción debe oponerse a dicho aumento, y, por tanto, se **desplazará hacia la izquierda**, absorbiendo energía, puesto que éste es el sentido de la reacción endotérmica.

· Por el contrario, **al disminuir la temperatura a presión constante**, la reacción debe oponerse a dicha disminución, desplazándose **hacia la derecha**, puesto que entonces la reacción desprende energía (exotérmica) y se opone al enfriamiento.

Un aumento de temperatura de una mezcla en equilibrio a presión constante, desplazará el equilibrio en el sentido de la reacción endotérmica. Un descenso de temperatura desplazará el equilibrio en el sentido de la reacción exotérmica.

b) Cambio de la presión o del volumen a temperatura constante

Estudemos la evolución de la siguiente reacción entre gases, en equilibrio, producida en un recipiente con émbolo móvil:



Realizaremos ahora el análisis utilizando el cociente de reacción Q_c en función del volumen total, ya que en estos términos la discusión es más sencilla que en función de la presión total. El cociente de reacción se puede expresar como:

$$Q_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(n_{\text{NO}_2}/V)^2}{(n_{\text{N}_2\text{O}_4}/V)} = \frac{(n_{\text{NO}_2})^2 V}{(n_{\text{N}_2\text{O}_4}) V^2} = \frac{n_{\text{NO}_2}^2}{n_{\text{N}_2\text{O}_4}} \cdot \frac{1}{V}$$

siendo n_{NO_2} y $n_{\text{N}_2\text{O}_4}$ la cantidad de sustancia de ambos gases, y V , el volumen total del sistema.

Si el sistema está en equilibrio, antes del aumento de presión a temperatura constante $Q_c = K_c$.

Si **aumenta** la presión a temperatura constante, el volumen **disminuye** (ley de Boyle), y el cociente $1/V$ aumenta, por lo que Q_c aumenta y $Q_c > K_c$; el sistema ya no se encuentra en equilibrio y Q_c debe disminuir para que el equilibrio pueda reestablecerse e igualarse a K_c que se mantiene constante (ya que sólo depende de la temperatura). Para ello ha de disminuir la relación $n_{\text{NO}_2}^2/n_{\text{N}_2\text{O}_4}$, es decir, disminuir la cantidad de NO_2 y aumentar la de N_2O_4 . La reacción ha de desplazarse, pues, hacia la **izquierda**.

Como al aumentar la presión externa disminuye proporcionalmente el volumen, el efecto sobre el equilibrio de **una variación en el volumen** del sistema, a temperatura constante, es análogo al de la presión, pero justamente en el sentido **opuesto**.

Este proceso se pueden analizar también aplicando el principio de Le Châtelier:

Al aumentar la presión total a temperatura constante, el equilibrio se desplaza en el sentido en que disminuya el número de moléculas o de moles, para así contrarrestar el aumento de presión, y viceversa.

- Al **aumentar** la presión a temperatura constante, el equilibrio se desplaza hacia la **izquierda**, donde hay menos moléculas o moles, contrarrestando el aumento de presión.

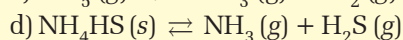
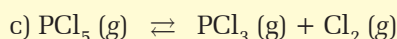
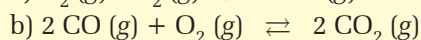
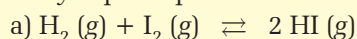
- Al **disminuir** la presión a temperatura constante, el equilibrio se desplaza hacia la **derecha**, donde hay mayor número de moléculas o moles, para aumentar la presión.

A pesar de que el principio de Le Châtelier suele permitir predecir correctamente el sentido del desplazamiento de la reacción química cuando se produce sobre la misma un cambio de presión o de volumen a temperatura constante, esta formulación cualitativa es incapaz de dar cuenta de los cambios de concentración asociados. Por el contrario, un razonamiento matemático asociado a la expresión de la constante de equilibrio permite hacer este tipo de predicciones de forma inequívoca.

Un caso interesante se presenta al **añadir, a temperatura constante, un gas inerte a una mezcla en equilibrio**; por ejemplo, helio a la reacción anterior. Si se hace a **volumen constante, aumenta la presión**, aunque el **equilibrio no se altera**. En efecto, la expresión anterior de Q_c muestra que, si $V = \text{cte}$, $Q_c = K_c = \text{cte}$, la relación molar no varía.

En cambio, si se adiciona He a **presión y temperatura constantes** el volumen aumentará. Y si $\Delta n > 0$, como es nuestro ejemplo, y el volumen aumenta, $1/V$ disminuye y por tanto la relación molar $n_{\text{NO}_2}^2/n_{\text{N}_2\text{O}_4}$ aumenta, por lo que la reacción se desplaza hacia la derecha. En caso de que $\Delta n < 0$, se producirá un desplazamiento de la reacción hacia la izquierda. Y si $\Delta n = 0$ no se producirá desplazamiento.

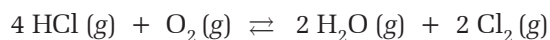
A.34.- Si se disminuye la presión, a temperatura constante, ¿cuál será la evolución de los siguientes sistemas en equilibrio? Realiza el análisis usando el cociente de reacción y el principio de Le Châtelier.



c) Adición o eliminación de una de las sustancias reaccionantes a volumen y temperatura constantes

La adición o eliminación de cualquiera de las sustancias que intervienen en un equilibrio no modifica el valor de la constante de equilibrio, pero sí afecta a las concentraciones en el equilibrio de las restantes sustancias.

Podemos ver este efecto con un ejemplo concreto. Consideremos la reacción, en fase gaseosa, de oxidación del cloruro de hidrógeno, que tiene lugar según la ecuación:



Se desea desplazar el sistema en equilibrio hacia la derecha, a **volumen y temperatura constantes**, para obtener el máximo rendimiento posible en cloro. Esto puede hacerse de dos formas:

1. Añadiendo uno de los reactivos (en nuestro ejemplo, O_2 , puesto que el HCl es el que queremos oxidar).

Usaremos el cociente de reacción y la constante de equilibrio, y compararemos los valores de Q_c con K_c , así:

$$Q_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{Cl}_2]^2}{[\text{HCl}]^4 [\text{O}_2]}$$

Al añadir O_2 , aumenta la $[\text{O}_2]$, Q_c disminuye por lo que $Q_c < K_c$. El sistema ya no se encuentra en equilibrio y evolucionará de forma que Q_c aumente hasta igualarse a K_c que se mantiene constante. Para ello tiene que aumentar el numerador y disminuir el denominador de Q_c ; esto es, aumentan $[\text{H}_2\text{O}]$ y $[\text{Cl}_2]$, y disminuyen $[\text{HCl}]$ y $[\text{O}_2]$, lo que se hace combinándose HCl con parte del O_2 . El sistema se desplaza hacia la derecha hasta volver a una nueva situación de equilibrio.

2. De otra forma, eliminando H_2O disminuye la $[\text{H}_2\text{O}]$, Q_c disminuye por lo que $Q_c < K_c$, el sistema ya no se encuentra en equilibrio y evolucionará de forma que Q_c aumente hasta igualarse a K_c que se mantiene constante, para ello tienen que disminuir $[\text{HCl}]$ y $[\text{O}_2]$, que se combinan para dar más Cl_2 y H_2O . Lo que supone también un desplazamiento de la reacción hacia la derecha hasta encontrar una nueva situación de equilibrio.

La aplicación del principio de Le Châtelier permite llegar a las mismas conclusiones.

De acuerdo con este principio, cuando a un sistema en equilibrio (a temperatura constante) **se le añade uno de los componentes**, el sistema responde oponiéndose a esta adición, **desplazándose el equilibrio hacia el otro miembro de la ecuación**.

1. Al añadir O_2 , el sistema tiende a contrarrestar dicho aumento (combinando parte de O_2 con más HCl), es decir, se produce un desplazamiento hacia la **derecha**.

2. De forma análoga, eliminando H_2O , el sistema tiende a reponerlo, para lo que tiene que producirse, asimismo, un desplazamiento hacia la **derecha**.

El principio de Le Châtelier puede fallar

Pero el principio de Le Châtelier no se cumple siempre. Así, podría pensarse que se pueden aplicar las mismas conclusiones a la adición de una sustancia reaccionante cuando se mantienen **la presión y la temperatura constantes**. Sorprendentemente, sin embargo, existen circunstancias para las cuales la adición de un reactivo a p y T constantes desplaza el equilibrio en el sentido de producir más cantidad de la especie añadida. Por ejemplo, supongamos que en la síntesis del amoníaco: $\text{N}_2 (g) + 3 \text{H}_2 (g) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 (g)$.

cuando se alcanza el equilibrio, las cantidades presentes son 3 moles de N_2 (g), 1 mol de H_2 (g) y 1 mol de NH_3 (g). Por lo que la constante de equilibrio expresada en función de las fracciones molares, será: $K_x = x_{NH_3}^2 / (x_{N_2})(x_{H_2}^3) = 8,33$. A continuación, a p y T constantes, añadimos 0,1 mol de N_2 , y después de añadir el N_2 , pero antes de que produzca ningún desplazamiento del equilibrio, tendremos: $Q_x = (1/5,1)^2 / (3,1/5,1) \cdot (1/5,1)^3 = 8,39$. Ahora Q_x es mayor que K_x , y por lo tanto la reacción debe desplazarse hacia la izquierda para que Q_x se reduzca hasta el valor de 8,33; este desplazamiento produce más N_2 . La adición de N_2 en estas condiciones desplaza el sistema en equilibrio hacia producir más N_2 .

La aplicación del principio de Le Châtelier a este caso, nos llevaría a predecir que la adición de nitrógeno haría que la reacción se desplazara en el sentido de contrarrestar esa variación, produciendo un aumento en la cantidad de amoníaco. Como vemos el principio de Le Châtelier puede fallar, lo que significa que no se puede admitir como un principio porque no se cumple siempre.

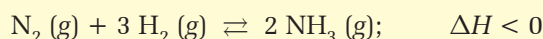
d) Catalizadores

Como ya hemos visto en la unidad anterior, **los catalizadores activan**, en la misma proporción, las velocidades directa e inversa de una reacción química, pero **no alteran**, en absoluto, **las funciones termodinámicas** (ΔH y ΔG). Por tanto:

Los catalizadores no modifican el valor de la constante de equilibrio. Esto es, no producen ningún cambio en el estado de equilibrio.

La única misión, muy importante, de los catalizadores es reducir el tiempo que se tarda en alcanzar el estado de equilibrio. Esto es de importancia capital en la industria química.

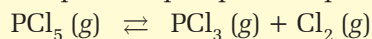
A.35.- El nitrógeno y el hidrógeno reaccionan según la siguiente ecuación química:



Indica razonadamente, qué ocurrirá cuando una vez alcanzado el equilibrio:

- Se añade nitrógeno.
- Se disminuye la temperatura.
- Se aumenta el volumen del reactor, manteniendo constante la temperatura.
- Se añade un catalizador.

A.36*.- Para el equilibrio químico que aparece representado por la reacción:



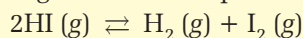
los valores de K_p a 400 y 500 K son, respectivamente, 47,9 y $1,70 \cdot 10^3$. Justifica el efecto que producirán en la concentración de Cl_2 las siguientes modificaciones del equilibrio.

- Un aumento de temperatura a presión constante.
- Un aumento de presión a temperatura constante.
- Un aumento de volumen a temperatura constante.

A.37*.- El proceso de descomposición del NH_4Cl (s) para dar NH_3 (g) y HCl (g) tiene un $\Delta H = 123,6$ kcal/mol, a cierta temperatura. Una vez alcanzado el equilibrio en este proceso.

- Razonar cómo afectaría a la concentración de NH_3 : i) una disminución de la temperatura a presión constante; ii) un aumento de la presión a temperatura constante.
- Explicar cómo afectaría a K_c un aumento de la temperatura.
- ¿Cómo afectaría a K_c un aumento de la concentración de HCl (g)?

A.38*.- El yoduro de hidrógeno se descompone según el equilibrio siguiente:

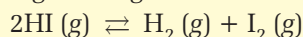


Dentro de un recipiente cerrado, en equilibrio, hay 0,38 moles de $\text{I}_2 (g)$, 0,08 moles de $\text{H}_2 (g)$ y 1,24 moles de $\text{HI} (g)$.

Se añaden 0,30 moles de $\text{H}_2 (g)$ a volumen y temperatura constantes y se establece de nuevo el equilibrio.

Calcula la cantidad de sustancia de cada gas en el equilibrio (que se establece después de la adición del hidrógeno).

A.39*.- A 400 °C, el yoduro de hidrógeno gas se descompone parcialmente para dar hidrógeno gas y yodo gas según la siguiente reacción:



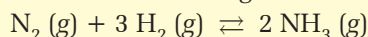
Dentro de un reactor de 2 L de capacidad se introducen 0,8 moles de yoduro de hidrógeno y se calienta el sistema hasta 400 °C para que alcance el equilibrio. Considerando que $K_c = 1,56 \cdot 10^{-2}$:

a) Calcula la cantidad de cada sustancia en el equilibrio.

b) Razona si variará la cantidad de sustancia total de gas a medida que se descompone el yoduro de hidrógeno y calcula la presión total de los gases del reactor en el equilibrio.

c) Razona cómo afectará al valor de K_c y al estado de equilibrio la introducción de un catalizador en el reactor.

A.40*.- La siguiente tabla presenta la variación de la constante de equilibrio con la temperatura para la síntesis del amoníaco según la reacción:



Temperatura (°C)	25	200	300	400	500
K_c	$6 \cdot 10^5$	0,65	0,011	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$

Indica, razonadamente, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

a) La reacción directa es endotérmica.

b) Un aumento de presión sobre el sistema en equilibrio, a temperatura constante, favorece la obtención de amoníaco.

¿Cuáles serán las mejores condiciones para rentabilizar la producción de amoníaco? En el proceso Haber se realiza a unos 500 °C y hasta 1000 atm de presión. Además, se usan catalizadores. ¿Por qué se hace así?

8

EQUILIBRIOS DE PRECIPITACIÓN

8.1. Solubilidad de los compuestos iónicos

El agua, como otros muchos líquidos polares, es un buen disolvente de algunas sustancias iónicas o covalentes muy polarizadas. Por el contrario, no es buen disolvente de las sustancias poco polarizadas y de las no polares, que constituyen la mayoría de las sustancias covalentes.

Cuando mezclamos un soluto sólido con agua, comienza el proceso de disolución por el que el sólido se disgrega en el agua. Pero, al poco, comienza a producirse el

proceso inverso: la cristalización, por el que las moléculas o iones que estaban en disolución vuelven al sólido no disuelto.

Si la velocidad de cristalización llega a igualar a la de disolución se establece un equilibrio dinámico y la cantidad de soluto disuelto no varía con el tiempo, mientras no lo haga la temperatura: decimos que **la disolución está saturada**.

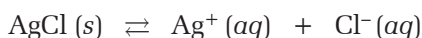
Llamamos **solubilidad** a la concentración de la disolución saturada a una temperatura determinada.

La **solubilidad** de un soluto en un disolvente es, por tanto, la cantidad máxima de soluto que se puede disolver en una cantidad dada de disolvente o de disolución a una temperatura determinada.

La solubilidad puede medirse en cualquiera de las unidades que sirven para expresar la concentración de una disolución: *moles de soluto por litro de disolución (mol/L)*, *gramos de soluto por litro de disolución (g/L)*, etc.

5.2 Producto de solubilidad

Cuando disolvemos cloruro de plata en agua hasta saturación, se establece el equilibrio entre los iones en disolución y la sal sin disolver que podemos representar con la ecuación:



Dado que esta sal es poco soluble en agua, la disolución saturada será una disolución muy diluida y se puede aplicar con buena aproximación la LAM, en la forma:

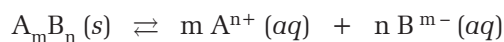
$$K = \frac{[\text{Ag}^+ (aq)] [\text{Cl}^- (aq)]}{[\text{AgCl} (s)]}$$

En la disolución saturada, la concentración de la sal sólida, sin disolver, es constante y, como siempre, se suele incluir en la constante de equilibrio, que se escribe en la forma:

$$K_s = [\text{Cl}^-] [\text{Ag}^+]$$

en donde, para simplificar, hemos prescindido de indicar *(aq)*, para los iones. La constante K_s (que a veces se designa por K_{ps} , o por P_s) recibe el nombre de **constante del producto de solubilidad**.

En general, para una sal de la forma $A_m B_n$ se tiene:



Y la **constante del producto de solubilidad** es:

$$K_s = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$$

En lo que sigue, se usará el valor de K_s a partir de las concentraciones molares de las especies disueltas.

A.41.- Escribe la ecuación del equilibrio y la expresión de la constante del producto de solubilidad para las disoluciones acuosas saturadas de las siguientes sustancias:

- Cromato de plata.
- Hidróxido de hierro (III).
- Fluoruro de plomo (II).

Compuesto	K_S	Compuesto	K_S
Fluoruros		Sulfatos	
MgF ₂	$3,7 \cdot 10^{-8}$	CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$
CaF ₂	$5,3 \cdot 10^{-9}$	BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$
BaF ₂	$1,0 \cdot 10^{-6}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
PbF ₂	$2,7 \cdot 10^{-8}$	Ag ₂ SO ₄	$1,4 \cdot 10^{-5}$
		SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Cloruros		Hidróxidos	
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Mg(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-11}$
CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$	Al(OH) ₃	$2,0 \cdot 10^{-33}$
PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$	Cu(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-19}$
Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$	Zn(OH) ₂	$1,8 \cdot 10^{-14}$
		Ca(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-6}$
Yoduros		Fe(OH) ₃	$1,1 \cdot 10^{-36}$
AgI	$8,5 \cdot 10^{-17}$	Ba(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-3}$
CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Cd(OH) ₂	$2,5 \cdot 10^{-14}$
PbI ₂	$7,1 \cdot 10^{-9}$	Cr(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-16}$
Hg ₂ I ₂	$4,5 \cdot 10^{-29}$		
Carbonatos		Cromatos	
MgCO ₃	$3,5 \cdot 10^{-8}$	BaCrO ₄	$8,5 \cdot 10^{-11}$
CaCO ₃	$2,8 \cdot 10^{-9}$	Ag ₂ CrO ₄	$1,9 \cdot 10^{-12}$
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	PbCrO ₄	$2,0 \cdot 10^{-16}$
PbCO ₃	$7,4 \cdot 10^{-14}$	CaCrO ₄	$7,1 \cdot 10^{-4}$

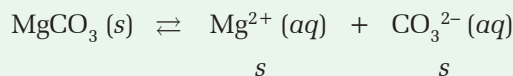
Constantes del producto de solubilidad, a 25 °C, de algunas sustancias poco solubles

EJEMPLO 10

Calcula el producto de solubilidad del MgCO₃, sabiendo que en 200 mL de una disolución saturada en agua a 25 °C hay disueltos 3,2 mg de sal.

Datos: Masas atómicas: C = 12; O = 16; Mg = 24,3.

Se escribe la ecuación del equilibrio de solubilidad del carbonato de magnesio. Los coeficientes estequiométricos de la misma indican que si se disuelven s mol/L de la sal, se obtiene una disolución saturada de concentración s mol/L de cada uno de los iones:



El valor de la solubilidad en g/L, es:

$$s = 3,2 \text{ mg MgCO}_3 / 200 \text{ mL} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ g MgCO}_3 / 0,200 \text{ L} = 0,016 \text{ g/L}$$

Como la masa molar del MgCO₃ tiene un valor de: $M(\text{MgCO}_3) = 84,3 \text{ g/mol}$, la solubilidad en mol/L será:

$$s = 0,016 / 84,3 = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

De la expresión del producto de solubilidad:

$$K_S = [\text{Mg}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = s \cdot s = s^2 = (1,90 \cdot 10^{-4})^2 = 3,61 \cdot 10^{-8}$$

A.42.- El cromato de plomo (II) (sólido amarillento insoluble, PbCrO_4) tiene una solubilidad en agua de $5,3 \cdot 10^{-7}$ mol/L, a 25°C . Calcula el producto de solubilidad del compuesto a esa temperatura.

A.43.- Se sabe que las solubilidades en agua a 25°C del PbI_2 (sólido amarillo insoluble) y Ag_3AsO_4 (sólido blanco insoluble) son respectivamente $1,84 \cdot 10^{-3}$ y $1,39 \cdot 10^{-6}$ M. Calcula:

- El producto de solubilidad del yoduro de plomo (II) a esa temperatura.
- El producto de solubilidad del arseniato de plata a esa temperatura.

Relación entre solubilidad y K_S

Dado que K_S es un producto de concentraciones cuando una disolución está saturada, y la solubilidad es la concentración de la disolución saturada, podemos establecer una relación entre ambas, que dependerá en cada caso concreto de los coeficientes estequiométricos y de la carga de los iones en disolución.

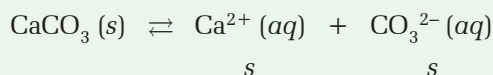
EJEMPLO 11

Se desea preparar 1 L de disolución saturada de CaCO_3 (sólido cristalino blanco insoluble) a una temperatura determinada. Calcule:

- La solubilidad de la sal.
- La cantidad mínima necesaria de carbonato de calcio para preparar la disolución saturada.

Datos: $K_S(\text{CaCO}_3) = 2,8 \cdot 10^{-9}$. Masas atómicas: C = 12; O = 16; Ca = 40.

- La ecuación del equilibrio de solubilidad en agua es:



De la expresión de la constante del producto de solubilidad en función de la solubilidad tenemos:

$$K_S = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = s \cdot s = s^2; \text{ y de aquí: } s = K_S^{1/2} = (2,8 \cdot 10^{-9})^{1/2} = 5,29 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

- Para preparar un litro de disolución saturada de CaCO_3 se necesitan $5,29 \cdot 10^{-5}$ moles de CaCO_3 . La masa de CaCO_3 se calcula:

$$n = \frac{m(\text{g})}{M(\text{g/mol})}; \text{ como la masa molar del } \text{CaCO}_3 \text{ es } 100 \text{ g/mol}$$

$m = 5,29 \cdot 10^{-5} \cdot 100 = 5,29 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 5,29 \text{ mg}$ de CaCO_3 se necesitan para obtener 1 L de disolución saturada a la temperatura de trabajo.

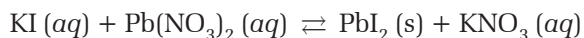
A.44.- Calcula la solubilidad en agua a 25°C de las siguientes sustancias:

- Fluoruro de bario.
- Hidróxido de aluminio.

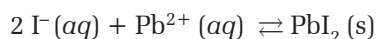
8.3 Reacciones de precipitación

Estas reacciones se producen cuando se ponen en contacto en disolución acuosa dos iones que juntos pueden formar un sólido insoluble. Por ejemplo, el yoduro de potasio es una sustancia bastante soluble en agua igual que ocurre con el nitrato de plomo (II). Si mezclamos disoluciones de ambas sustancias se produce una sustancia insoluble en agua, el yoduro de plomo (II), y otra sustancia que sí es soluble, el nitrato de potasio. Se observa la formación de un precipitado amarillo.

La ecuación sin ajustar de la reacción anterior se puede escribir como:



A veces, en las reacciones de precipitación se representan sólo los iones que dan lugar a un compuesto insoluble. A los iones que estando presentes no participan en la reacción de precipitación se les llama **iones espectadores**. Así, la reacción anterior se representa como sigue:



Una **reacción de precipitación** consiste en la formación de un compuesto insoluble, que recibe el nombre de **precipitado**, al mezclar dos disoluciones, cada una de las cuales aporta un ion a dicho compuesto insoluble.

En la tabla que sigue se recogen, de forma general, los grupos de sustancias iónicas más solubles y las menos solubles. La información recogida en la tabla es sólo una aproximación ya que cada sustancia tiene una solubilidad en agua diferente.

Aniones	Cationes	Solubilidad
todos	alcalinos y NH_4^+	solubles
nitrato, NO_3^- clorato, ClO_3^- acetato, $\text{CH}_3\text{-COO}^-$	casi todos	solubles
cloruro, Cl^- bromuro, Br^- yoduro, I^-	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^+ , Tl^+ los demás	insolubles solubles
sulfato, SO_4^{2-}	Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} los demás	insolubles solubles
sulfuro, S^{2-}	alcalinos, NH_4^+ , alcalinotérreos los demás	solubles insolubles
hidróxido, OH^-	alcalinos, NH_4^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} los demás	solubles insolubles
carbonato, CO_3^{2-} fosfato, PO_4^{3-}	alcalinos y NH_4^+ los demás	solubles insolubles

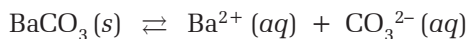
Solubilidad en agua de algunos compuestos iónicos
(soluble $\geq 0,1 \text{ M}$; insoluble $\leq 0,01 \text{ M}$)

Predicción de las reacciones de precipitación

A partir del conocimiento de los valores de las constantes del producto de solubilidad, es factible predecir si se formará un precipitado cuando se mezclen dos disoluciones o se agregue un compuesto soluble a una disolución. Para ello, usaremos el concepto de *cociente de reacción*, Q .

Tal como lo hemos definido anteriormente el cociente de reacción, Q , será el producto de las concentraciones molares de los iones presentes en una disolución, elevadas a sus correspondientes coeficientes estequiométricos.

Consideremos, por ejemplo, una disolución acuosa de carbonato de bario a 25 °C. Sabemos que en la disolución saturada se establece el equilibrio:



Su constante del producto de solubilidad, K_S , vale:

$$K_S = [\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

donde $[\text{Ba}^{2+}]$ y $[\text{CO}_3^{2-}]$ son las concentraciones de los iones en la disolución saturada.

Si, en un momento dado, la concentración de los iones presentes en la disolución es $[\text{Ba}^{2+}]_{\text{inicial}}$ y $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{inicial}}$, su cociente de reacción, Q , será:

$$Q = [\text{Ba}^{2+}]_{\text{inicial}}[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{inicial}}$$

Esta expresión del cociente de reacción, Q , es igual a la del producto de solubilidad, K_S , pero con concentraciones distintas de las presentes en el equilibrio, es decir, las que hay en un instante concreto.

Comparando los valores de Q y K_S puede predecirse el comportamiento de la disolución:

$Q < K_S$ La disolución está **insaturada; no habrá precipitación.**

$Q = K_S$ La disolución está **saturada; el sistema está en equilibrio.**

$Q > K_S$ Las concentraciones de iones serían mayores que las de la disolución saturada: se producirá la **precipitación** del exceso de concentración de los iones hasta que $Q = K_S$.

Esta cuestión tiene gran valor práctico. Con el fin de obtener un compuesto dado (en forma de precipitado), en las preparaciones industriales y de laboratorio se pueden ajustar las concentraciones de los iones hasta que el cociente de reacción exceda el valor de la K_S ($Q > K_S$). Si se cumple esta condición, precipitará compuesto hasta que $Q = K_S$, momento en que la disolución estará saturada.

La capacidad de predecir las reacciones de precipitación también es muy útil en medicina. Por ejemplo, los cálculos renales, que a menudo resultan muy dolorosos, están constituidos casi por completo de oxalato de calcio, CaC_2O_4 ($K_S = 2,3 \cdot 10^{-9}$).

La concentración fisiológica normal de los iones calcio en el plasma sanguíneo es alrededor de $5 \cdot 10^{-3}$ M. Los iones oxalato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, que provienen del ácido oxálico que se encuentra en muchos vegetales como el ruibarbo y la espinaca, reaccionan con los iones calcio y forman el oxalato de calcio insoluble que con el tiempo se acumula en los riñones. Una dieta equilibrada ayudará al paciente a disminuir la formación de este precipitado.

EJEMPLO 12

Se mezclan 10 mL de disolución 10^{-3} M de Ca^{2+} con 10 mL de disolución $2 \cdot 10^{-3}$ M de Na_2CO_3 .

a) Justifica si se forma o no precipitado.

b) En caso de que se forme precipitado, calcula la cantidad de sólido formado (CaCO_3).

Dato: $K_S(\text{CaCO}_3) = 2,8 \cdot 10^{-9}$.

a) Se trata de comprobar si precipita el carbonato de calcio. Para ello debemos calcular las concentraciones del catión calcio y del anión carbonato y comparar Q con K_S .

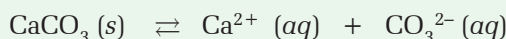
La disolución de Na_2CO_3 está completamente disociada en disolución acuosa; a cada unidad-fórmula de Na_2CO_3 corresponderá en disolución 2 cationes Na^+ y un anión CO_3^{2-} , por lo que la concentración de ion carbonato es la misma que la del carbonato de sodio disuelto: 0,002 M.

Cuando las disoluciones se mezclan las concentraciones disminuyen debido a la dilución que se produce ya que el volumen aumenta (el volumen final es 20 mL):

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,01 \text{ L} \cdot 0,001 \text{ M} / 0,02 \text{ L} = 0,0005 \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0,01 \text{ L} \cdot 0,002 \text{ M} / 0,02 \text{ L} = 0,001 \text{ M}$$

El equilibrio de solubilidad que se puede producir es:



El cociente de reacción se puede expresar como: $Q = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{inicial}} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{inicial}}$

Al comparar Q con K_S tenemos las siguientes posibilidades:

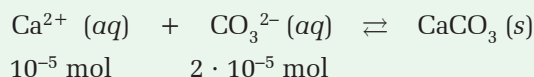
$Q > K_S$ Precipitará CaCO_3

$Q < K_S$ No precipitará. Existirá una disolución insaturada

$Q = K_S$ No precipita. Se forma una disolución saturada

Por tanto, como $Q = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{inicial}} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{inicial}} = 0,0005 \cdot 0,001 = 5 \cdot 10^{-7}$; y $K_S = 2,8 \cdot 10^{-9}$, vemos que $Q > K_S$, por lo que el carbonato de calcio precipitará.

b) La cantidad inicial de Ca^{2+} es $0,0005 \text{ mol/L} \cdot 0,02 \text{ L} = 10^{-5}$ moles y la de CO_3^{2-} es $0,001 \text{ mol/L} \cdot 0,02 \text{ L} = 2 \cdot 10^{-5}$ moles y puesto que el equilibrio es:



Como cada mol de Ca^{2+} reacciona con 1 mol de CO_3^{2-} , este último está en exceso. Sólo se podrá formar como máximo 10^{-5} mol de $\text{CaCO}_3 (\text{s})$, despreciando el Ca^{2+} que queda disuelto, que es prácticamente nulo.

A.45.- Se mezclan 100 mL de disolución 0,02 M de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ con 50 mL de disolución 0,15 M de Na_2SO_4 . Calcula la concentración de las especies disueltas.

Dato: $K_S (\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Precipitación fraccionada

La formación de precipitados de sales poco solubles se utiliza en la industria para recuperar iones costosos de ciertas disoluciones, pero sobre todo en Química analítica, ya que sirve de base a numerosos métodos de análisis tanto cualitativos como cuantitativos. En este aspecto es muchas veces necesario precipitar solamente determinados iones de una disolución que contiene otros, lo que se llama **precipitación fraccionada**, y que, naturalmente, se basa en la diferencia entre los productos de solubilidad de las correspondientes sales. Cuando a una disolución acuosa, que contiene dos o más iones, se añade otro ion que forme con aquellos compuestos poco solubles, pero con valores bastante distintos de sus productos de solubilidad, se puede conseguir que precipite sólo uno de ellos, controlando la cantidad que se añade del ion precipitante. Un ejemplo típico es la precipitación fraccionada de iones bromuro, Br^- , y cloruro, Cl^- , mediante adición de iones plata, Ag^+ , por ejemplo, mediante adición de una disolución de nitrato de plata, con lo que se forman los compuestos insolubles AgBr y AgCl . Como puede observarse, al comparar de los valores de las constantes de los productos de solubilidad de las dos sustancias formadas:

$$K_S (\text{AgBr}) = 7,7 \cdot 10^{-13}$$

$$K_S (\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

es evidente que al ir añadiendo iones Ag^+ , precipitará primero AgBr , al ser el más insoluble, con un valor menor de su producto de solubilidad.

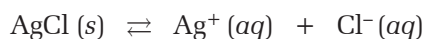
8.4 Factores que afectan a la solubilidad

La solubilidad de una sustancia se ve afectada no sólo por la temperatura, sino también por la presencia de otros solutos. La presencia de un ácido o la de un ion común, por ejemplo, puede influir de manera importante en la solubilidad de una sustancia

Efecto de ion común

Como ya se ha señalado, la precipitación de un compuesto iónico a partir de una disolución se produce siempre que el cociente de reacción sobrepase el valor de la K_S de esa sustancia. Por ejemplo, en una disolución saturada de AgCl el cociente de reacción $Q = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ es, por supuesto, igual a la K_S . Además, la simple estequiometría indica que $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$. Sin embargo, esta igualdad no siempre se cumple.

Supongamos que añadimos a la disolución anterior otra de AgNO_3 (que contiene iones Ag^+ y NO_3^-). En este caso, existe un **ion común**, el catión Ag^+ , que procede de la disociación de las dos sales. Por tanto, el equilibrio:



se desplazará hacia la izquierda, aplicando el principio de Le Chatelier, disminuyendo la solubilidad del cloruro de plata.

Al agregar la disolución de AgNO_3 a la disolución saturada de AgCl , el incremento de $[\text{Ag}^+]$ hará que el cociente de reacción sea mayor que el producto de solubilidad:

$$Q = [\text{Ag}^+]_{\text{inicial}}[\text{Cl}^-]_{\text{inicial}} > K_S$$

Para restablecer el equilibrio, precipitará una parte de AgCl , es decir, la reacción de disociación del AgCl se desplazará hacia la izquierda hasta que el cociente de reacción de nuevo sea igual a la K_S .

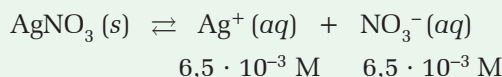
EJEMPLO 13

Calcula la solubilidad del cloruro de plata (en g/L) en una disolución de nitrato de plata $6,5 \cdot 10^{-3}$ M.

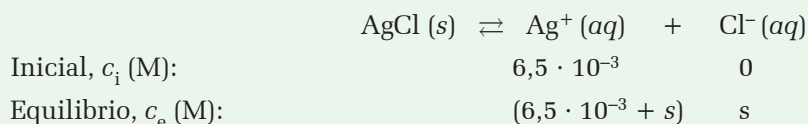
Dato: $K_S (\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$; Masas atómicas: $\text{Ag} = 107,9$; $\text{Cl} = 35,5$.

Paso 1: Las especies relevantes en la disolución son los iones Ag^+ (provenientes del AgCl y del AgNO_3) y los iones Cl^- . Los iones NO_3^- son iones espectadores.

Paso 2: Como el AgNO_3 es un electrólito fuerte soluble, se disocia por completo:



La ecuación del equilibrio de solubilidad del AgCl en presencia del AgNO_3 es la siguiente. Llamando s a la solubilidad molar del AgCl en la disolución de AgNO_3 , en resumen los cambios en las concentraciones, son:



Paso 3:

$$K_S = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$1,8 \cdot 10^{-10} = (6,5 \cdot 10^{-3} + s) \cdot s$$

Como el AgCl es muy insoluble y la presencia de los iones Ag^+ del AgNO_3 disminuye aún más su solubilidad, s debe ser mucho menor que $6,5 \cdot 10^{-3}$. Por lo tanto, al aplicar la aproximación $6,5 \cdot 10^{-3} + s \simeq 6,5 \cdot 10^{-3}$, se obtiene

$$1,8 \cdot 10^{-10} = 6,5 \cdot 10^{-3} \cdot s$$

$$s = 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Paso 4: En el equilibrio:

$$[\text{Ag}^+] = (6,5 \cdot 10^{-3} + 2,8 \cdot 10^{-8}) \text{ M} \simeq 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

de manera que la aproximación hecha en el paso 2 queda justificada. Como todos los iones Cl^- deben provenir del AgCl, la cantidad de AgCl disuelta en la disolución de AgNO_3 también es $2,8 \cdot 10^{-8} \text{ M}$. Entonces, como se conoce la masa molar del AgCl (143,4 g/mol), se puede calcular la solubilidad del AgCl en g/L como se muestra en seguida:

La masa de AgCl se calcula:

$$n = \frac{m(\text{g})}{M(\text{g/mol})} ; \quad m = 2,8 \cdot 10^{-8} \cdot 143,4 = 4 \cdot 10^{-6} \text{ g de AgCl}$$

Solubilidad de AgCl en la disolución de $\text{AgNO}_3 = 4 \cdot 10^{-6} \text{ g/L}$

A.46.- Calcula la solubilidad de AgI en los siguientes casos:

a) En agua pura.

b) En una disolución 0,1 M de AgNO_3 .

Datos: $K_s(\text{AgI}) = 8,5 \cdot 10^{-17}$; Masas atómicas: Ag = 107,9; S = 32.

A.47.- La solubilidad de hidróxido de magnesio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, en agua es de 9,6 mg/L a 25 °C. Calcula:

a) La constante del producto de solubilidad de este hidróxido insoluble a esa temperatura.

b) La solubilidad a 25 °C, en una disolución 0,1 M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Datos: Masas atómicas: H = 1; O = 16; Mg = 24,3.

ACTIVIDADES DE RECAPITULACIÓN

1. Explica brevemente el significado de los siguientes conceptos:

a) Velocidad de reacción.

b) Ecuación cinética de velocidad.

c) Energía de activación.

d) Orden de reacción.

2. La energía de activación para la reacción $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ es de 35 kJ/mol. Para la reacción inversa la energía de activación es de 50 kJ/mol. Justifica si la reacción es exotérmica o endotérmica.

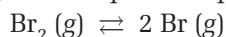
3. Cuando se adiciona un catalizador a un sistema reaccionante, di razonadamente si son ciertas o falsas las siguientes propuestas, corrigiendo las falsas:

a) La variación de entalpía de la reacción se hace más negativa, es decir, la reacción se hace más exotérmica y por lo tanto es más rápida.

b) La variación de energía libre de Gibbs se hace más negativa y en consecuencia aumenta la velocidad.

c) Hace disminuir la energía de activación del proceso y así aumenta la velocidad del mismo.

4. A 1200 °C el valor de la constante K_c es $1,04 \cdot 10^{-3}$ para el equilibrio:



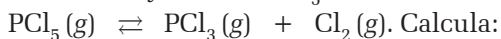
Si la concentración inicial de bromo molecular es 1 M, calcula:

a) El tanto por ciento en que se encuentra disociado.

b) La concentración de bromo atómico en el equilibrio.

a) 1,6 %; b) 0,032 M

5. A 200 °C y 2 atm el PCl_5 se encuentra disociado en un 50 %, según el siguiente equilibrio:



- La presión parcial de cada gas en el equilibrio.
- Las constantes K_c y K_p a esa temperatura.

$$\text{a) } p = 0,67 \text{ atm; b) } K_c = 1,7 \cdot 10^{-2}; K_p = 0,67$$

6. Para la reacción en equilibrio: $\text{SO}_2\text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{SO}_2(g) + \text{Cl}_2(g)$, la constante de equilibrio $K_p = 2,4$, a 375 K.

A esa temperatura, se introducen 0,050 moles de cloruro de sulfurilo, SO_2Cl_2 , en un recipiente cerrado de 1 L de capacidad. En el equilibrio, calcula:

- Las presiones de cada uno de los gases presentes.
- El grado de disociación del SO_2Cl_2 a esa temperatura.

$$\text{a) } p(\text{SO}_2) = p(\text{Cl}_2) = 1,06 \text{ atm; } p(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = 0,48 \text{ atm; b) } \alpha = 0,69$$

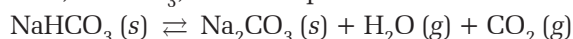
7. Una muestra de 6,53 g de NH_4HS se introduce en un recipiente de 4 L de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, y se descompone a 27 °C según la ecuación: $\text{NH}_4\text{HS}(s) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g) + \text{H}_2\text{S}(g)$

Una vez establecido el equilibrio la presión total en el interior del recipiente es 0,75 atm. Calcula:

- Las constantes de equilibrio K_c y K_p .
- El porcentaje de hidrógenosulfuro de amonio que se ha descompuesto.

$$\text{a) } K_c = 2,31 \cdot 10^{-4}; K_p = 0,14; \text{ b) } 47,7 \%$$

8. Al calentar bicarbonato de sodio, NaHCO_3 , en un recipiente cerrado se establece el siguiente equilibrio:



Indica razonadamente, cómo afectaría la posición del equilibrio si permaneciendo constante la temperatura:

- Se retira CO_2 del sistema.
- Se adiciona H_2O al sistema.
- Se retira parte del NaHCO_3 .

9. La síntesis del amoníaco según el proceso Haber viene expresada por la siguiente reacción:



En un recipiente de 2 L a 400 K se hallan en equilibrio 0,80 mol de amoníaco, 0,40 mol de nitrógeno y 0,50 mol de hidrógeno.

- Calcula la constante de equilibrio K_c a 400 K.
- Calcula la cantidad de nitrógeno que se debería introducir en el sistema, sin variar la temperatura y el volumen, para alcanzar un nuevo equilibrio con 1 mol de amoníaco.
- Indica dos posibles maneras de aumentar el rendimiento de la reacción de formación de amoníaco.

$$\text{a) } K_c = 51,2; \text{ b) } n = 9,47 \text{ mol}$$

10. El sulfato de estroncio es una sal muy poco soluble en agua. Cuando se evapora toda el agua presente en 250 mL de una disolución saturada a 25 °C de sulfato de estroncio se obtienen 26,0 mg de la sal.

- Calcula la solubilidad a 25 °C del sulfato de estroncio en agua y expresa el resultado en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Calcula la constante del producto de solubilidad de la sal a 25 °C.
- Razona si se formará precipitado de sulfato de estroncio cuando se mezclen volúmenes iguales de sendas disoluciones de sulfato de sodio 0,020 M y de cloruro de estroncio 0,010 M.

$$\text{a) } s = 5,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L; b) } K_S = 3,2 \cdot 10^{-7}$$

11. A 25 °C la solubilidad del fluoruro de bario en agua es 1,300 g/L. Calcula a esta temperatura:

- La solubilidad del fluoruro de bario expresada en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- La constante del producto de solubilidad del fluoruro de bario.
- La solubilidad del fluoruro de bario, expresada en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, en una disolución acuosa 0,500 M de fluoruro de sodio.

$$\text{a) } s = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ M; b) } K_S = 1,6 \cdot 10^{-6}; \text{ c) } s = 6,4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

12. El producto de solubilidad del hidróxido de magnesio es $3,4 \cdot 10^{-11}$. Calcula:

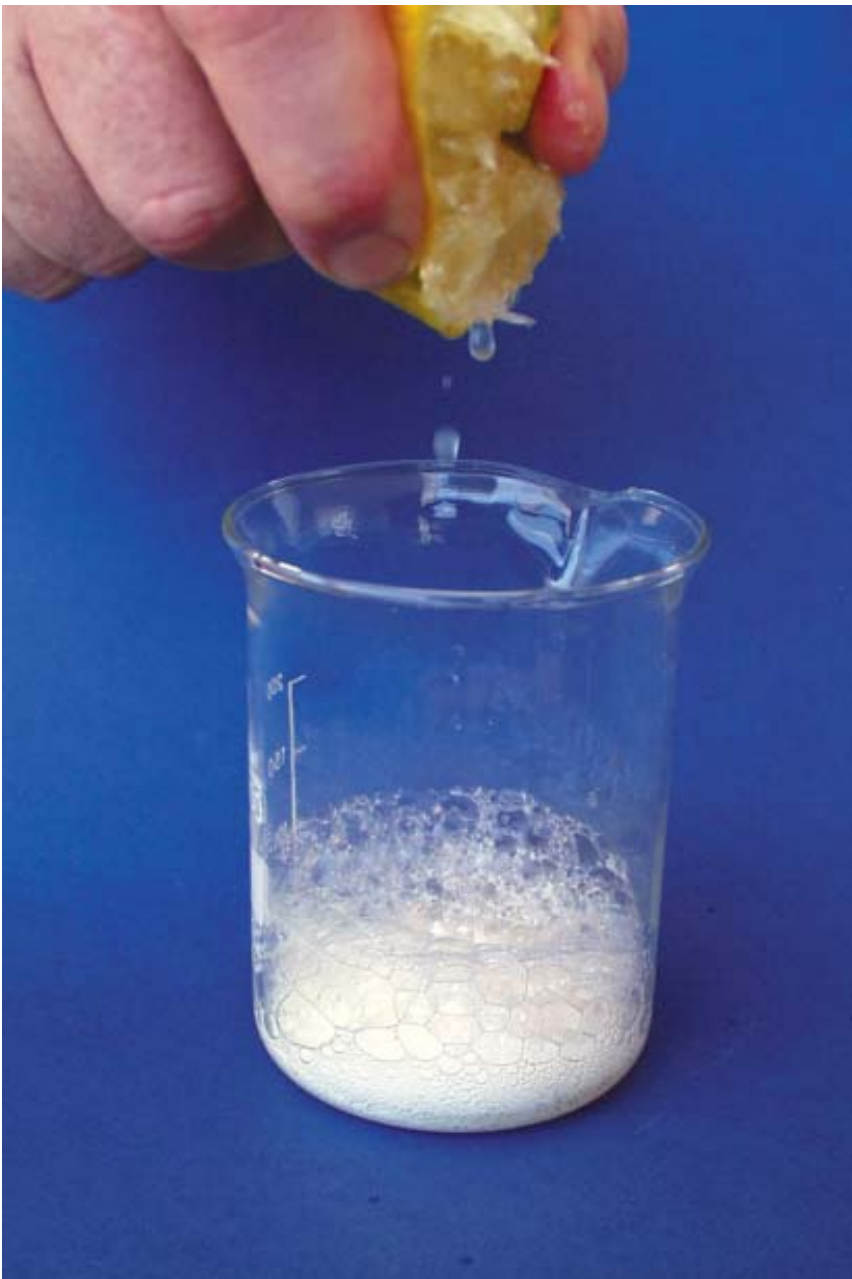
- Su solubilidad en agua.
- El pH de la disolución saturada de hidróxido de magnesio.
- La solubilidad del hidróxido de magnesio en una disolución de hidróxido de sodio de $\text{pH} = 11$.

$$\text{a) } s = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M; b) } \text{pH} = 10,6; \text{ c) } s' = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

6

REACCIONES

ÁCIDO-BASE



1

TEORÍA DE ARRHENIUS DE ÁCIDOS Y BASES

Arrhenius, en 1887, llegó a la conclusión de que las propiedades características de las disoluciones acuosas de los ácidos se debían a los **iones hidrógeno**, H^+ mientras que las propiedades típicas de las bases se debían a los **iones hidróxido**, OH^- . Por ello, propuso la siguiente definición:

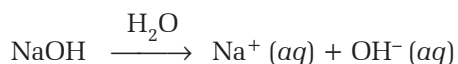
Ácido es una sustancia que, en disolución acuosa, se disocia produciendo **iones hidrógeno**, H^+ .

Base es una sustancia que, en disolución acuosa, se disocia produciendo **iones hidróxido**, OH^- .

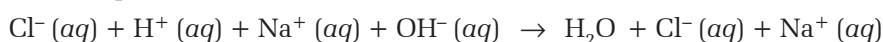
Ejemplos típicos de ácidos, según la definición de Arrhenius, son todos los **ácidos clásicos**, HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , etc., que, al disolverse en agua, se disocian o ionizan en la forma:



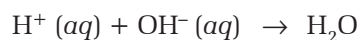
Ejemplos de bases son todos los hidróxidos de metales (en particular los de los metales **alcalinos y alcalinotérreos**), que, al disolverse en agua, se disocian en la forma:



Con la teoría de Arrhenius se comprende fácilmente la capacidad de ácidos y bases de neutralizar sus propiedades entre sí, en lo que se llama por esto **reacción de neutralización**. Ello se debe a la desaparición de los iones característicos, H^+ y OH^- , que se combinan para formar moléculas de agua. Así, por ejemplo, cuando se mezcla una disolución acuosa de ácido clorhídrico con otra de hidróxido sódico, la reacción de neutralización puede escribirse en la forma:



Como los iones $Cl^-(aq)$ y $Na^+(aq)$ hacen de espectadores, la reacción se reduce en esencia a:



Así, se justifica que la neutralización sea una reacción análoga para cualquier pareja ácido-base.



Svante Arrhenius (1859-1927)

2

TEORÍA DE BRÖNSTED Y LOWRY

La teoría de ácidos y bases de Arrhenius supuso un gran avance; pero las primeras dificultades surgieron cuando se observó que había sustancias que no teniendo grupos OH^- (y por tanto no podrían cederlos al disolverse en agua), sin embargo se comportaban como bases, por ejemplo, el amoníaco (NH_3) o el carbonato de sodio (Na_2CO_3), que son sustancias que se comportan como bases. Esto hizo necesario **ampliar el concepto de ácido y base**, a la vez que se extendía a las disoluciones no acuosas.

El ion hidrógeno o protón, H^+ , debido a su pequeñísimo radio, no existe como tal

en disolución acuosa, sino que se estabiliza uniéndose a una molécula de agua y formando el **cation oxidanio** u **oxonio**.

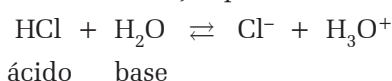


J. N. Brønsted (danés) y T. M. Lowry (inglés), de forma independiente, propusieron (en 1923) una nueva definición conceptual de ácidos y bases, más general que la de Arrhenius, que tiene en cuenta el papel del disolvente y que puede aplicarse a disolventes no acuosos:

Ácido es una sustancia capaz de **ceder un protón** (H^+), a una base.

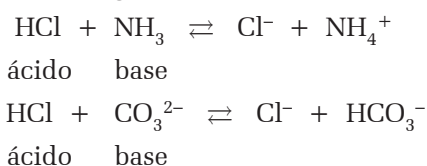
Base es una sustancia capaz de **aceptar un protón** (H^+), de un ácido.

Para que un átomo de hidrógeno se ionice pasando a ser un protón que es cedido por un ácido o aceptado por una base, es necesario que el enlace del hidrógeno con otro átomo de la molécula esté muy polarizado, es decir, que exista una gran diferencia de electronegatividad entre ambos átomos. Ejemplo de ácido:



Cuando un ácido como el clorhídrico se disuelve en agua, se produce la **transferencia de un protón** desde la molécula del ácido a la de agua. (La disociación del HCl en agua es prácticamente total, por lo que la mayor parte de las veces el proceso se escribirá con una sola flecha \rightarrow).

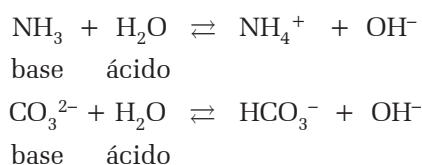
En disolventes diferentes al agua:



Ejemplos de bases:

De igual forma se puede explicar que sustancias como el amoníaco, iones carbonato, etc., actúen como bases.

Suponiendo que, en estos casos, la **transferencia del protón** se realiza desde una molécula de agua a una molécula de base:

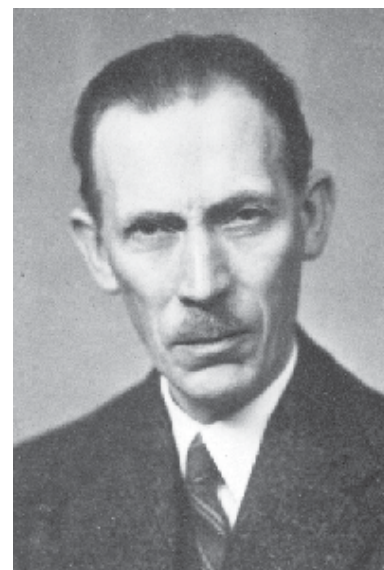
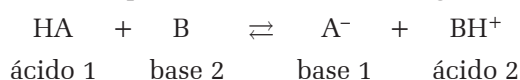


Las reacciones ácido-base, según esta definición, son **reacciones de transferencia de protones**.

En esta teoría, dada la reversibilidad de la transferencia de protones, es muy importante tener en cuenta que, cuando una molécula de ácido, que representaremos de forma general por HA, cede un protón, el resto de la molécula, A^- , puede naturalmente aceptar un protón, es decir, puede actuar como una base, que se llama **base conjugada** del ácido.

Análogamente, cuando una base, que representaremos por B, acepta un protón, se convierte en un ácido, BH^+ , que puede volver a ceder el protón y que se llama **ácido conjugado** de la base.

Una reacción ácido-base se puede escribir en la forma general:



Johannes N. Brønsted (1879-1947)



Thomas Martin Lowry (1874-1936)



Ácido nítrico

Las especies de cada pareja, HA/A⁻ y BH⁺/B, que toman parte en toda reacción ácido-base, reciben el nombre de **pares ácido-base conjugados**.

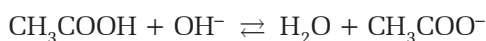
Conviene tener en cuenta que la reacción anterior es reversible, y estará más o menos desplazada en uno u otro sentido según los pares ácido-base que se enfrenten; es decir, el **concepto de ácido o de base es relativo**. Así, por ejemplo, frente al HCl, el agua actúa como base aceptando un protón; en cambio, actúa como ácido, cediendo un protón, frente al NH₃ y el CO₃²⁻, según acabamos de ver.

Las sustancias que pueden comportarse en unos casos como ácidos y en otros como bases se llaman **anfipróticas o anfóteras**.

Para terminar, conviene darse cuenta de que la teoría de Brønsted-Lowry es más general que la de Arrhenius, ya que comprende los ácidos y bases de ésta y, además, otros.

Respecto al concepto de ácido, en disolución acuosa, ambas teorías son muy **parecidas**. Todos los ácidos clásicos: HCl, HNO₃, H₂SO₄, CH₃COOH, etc., son dadores de protones. Únicamente la teoría protónica extiende el concepto de ácido a ciertos iones, como NH₄⁺, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻, etc., no considerados explícitamente como ácidos en la teoría de Arrhenius.

En cuanto al concepto de base, las dos teorías presentan notables **diferencias**. En primer lugar, los hidróxidos de metales activos, tales como NaOH, KOH, Ca(OH)₂, etc., son bases según Brønsted-Lowry porque contienen iones OH⁻, que son los que realmente actúan como base, aceptando un protón. Por ejemplo:



Por otro lado, la teoría protónica amplía mucho el concepto de base, incluyendo como tales a moléculas neutras y iones, como NH₃, CH₃NH₂, CO₃²⁻, S²⁻, HCO₃⁻, HS⁻, etc., cuyo comportamiento como bases era difícil de explicar en la teoría de Arrhenius.



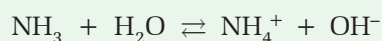
Amoníaco

EJEMPLO 1*

Se dispone de las siguientes sustancias: 1) NH₃; 2) H₂PO₄⁻; 3) HNO₃.

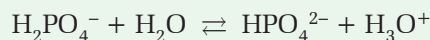
Clasificarlas en ácidos o bases de acuerdo con la teoría de Brønsted-Lowry. Escribir las ecuaciones químicas que justifiquen esta clasificación, nombrando las especies que intervienen en ellos.

1. **NH₃**: es una base. La ecuación que representa la reacción ácido-base según la teoría de Brønsted-Lowry es:



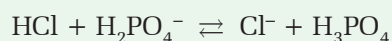
las especies que intervienen son: agua, amoníaco, ion amonio e anión hidróxido.

2. **H₂PO₄⁻** es un ácido. Frente al agua, la ecuación que describe la reacción ácido-base es:



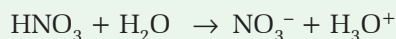
Intervienen el agua, el H₂PO₄⁻, anión dihidrogenofosfato, el HPO₄²⁻, anión monohidrogenofosfato y el H₃O⁺, catión oxonio.

El H₂PO₄⁻ puede actuar también como base frente a determinados ácidos, por ejemplo:



las especies nuevas que intervienen son: cloruro de hidrógeno, anión cloruro y ácido fosfórico.

3. **HNO₃**: es un ácido. Su reacción con el agua se representa como:



La reacción está completamente desplazada hacia la derecha. Las especies nuevas son: el ácido nítrico y el anión nitrato.

A.1.- Dadas las siguientes especies químicas: H₃O⁺, OH⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, HS⁻ y HCl, justifica, según la teoría de Brønsted-Lowry:

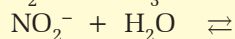
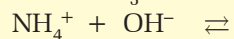
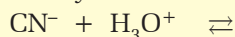
- Cuáles pueden actuar sólo como ácidos.
- Cuáles pueden actuar sólo como bases.
- Cuáles pueden actuar como ácidos o bases.

A.2*.- Dadas las especies en disolución acuosa: NH_4^+ , CH_3COOH , HCO_3^- y OH^- :

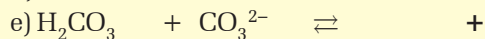
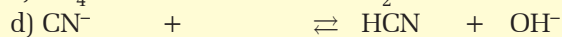
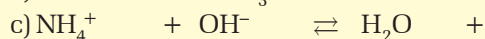
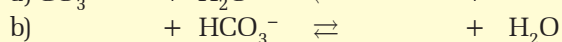
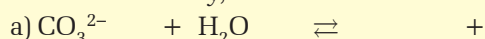
a) Justifica el comportamiento como ácido y/o base de cada una de ellas, según la teoría de Brønsted-Lowry.

b) Indica cuál es el par conjugado en cada caso.

A.3.- Completa las ecuaciones siguientes e indica los pares ácido-base conjugados, según la teoría de Brønsted-Lowry:



A.4.- Completa los siguientes equilibrios entre pares de ácidos y bases conjugadas de Brønsted-Lowry, e identifícalos:

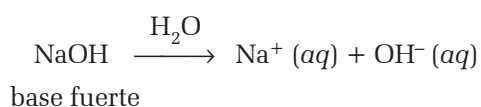
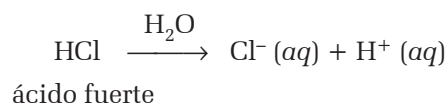


3

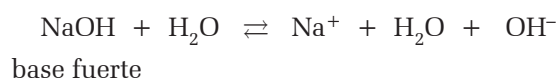
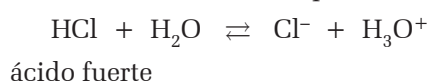
CONSTANTE DE DISOCIACIÓN DE ÁCIDOS Y BASES

Estamos acostumbrados a decir que el ácido clorhídrico es un **ácido fuerte**, mientras que el ácido acético es un **ácido débil**. Asimismo, se dice que la sosa cáustica (hidróxido sódico) es una **base fuerte**, mientras que el amoníaco es una **base débil**. ¿Qué significado tienen las palabras fuerte y débil, referidas a un ácido o a una base? ¿Cómo se puede medir la fuerza de un ácido o de una base?

De forma **cualitativa**, según la teoría de Arrhenius, un ácido o una base es fuerte cuando en disolución acuosa se encuentra **totalmente disociado**, mientras que es débil si el grado de disociación es **pequeño**.



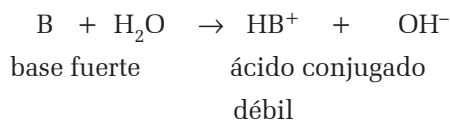
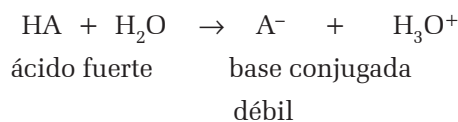
De manera análoga, en la teoría de Brønsted-Lowry, un ácido será fuerte cuando muestre una gran tendencia a **ceder un protón**, mientras que una base fuerte presentará una gran tendencia a **aceptar un protón**. Esta tendencia a ceder o aceptar un protón, como ya hemos visto, es relativa y depende de la sustancia con la que se enfrente. Por ello, hay que tomar una **sustancia de referencia**, que es normalmente **el agua**.



Es evidente que si un ácido es fuerte (gran tendencia a ceder un protón), su base

conjugada mostrará muy poca tendencia a aceptar de nuevo el protón; esto es, será débil. En cambio, si un ácido es débil, su base conjugada será fuerte. Hay ácidos (o bases) de fuerza intermedia.

Cuanto más fuerte sea un ácido, tanto más débil será su base conjugada, y viceversa.

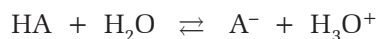


A.5*.- De los ácidos débiles HNO_2 y HCN , el primero es más fuerte que el segundo.

a) Escribe sus reacciones de disociación en agua, especificando cuáles son sus bases conjugadas.

b) Indica, razonadamente, cuál de las dos bases conjugadas es la más fuerte.

De una manera **cuantitativa**, la fuerza de un ácido (o de una base) puede expresarse mediante el valor de la constante de equilibrio, que resulta al aplicar la LAM a la reacción de dicho ácido (o base) con agua. Así, para el caso general de un ácido HA, tendremos:



La constante de equilibrio será:

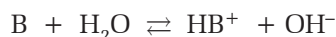
$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

En disoluciones acuosas diluidas, que son las que se manejan corrientemente, la concentración del agua permanece prácticamente constante (igual a la del agua pura), por lo que puede incluirse en la constante de equilibrio, con lo que resulta:

$$K_a = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Esta constante K_a , llamada **constante de disociación o de ionización**, y también **constante de acidez**, mide cuantitativamente la fuerza del ácido HA. Cuanto mayor sea el valor de K_a , más fuerte será el ácido (y más débil su base conjugada A^-).

De forma completamente análoga, la fuerza de una base B se mide cuantitativamente por la constante de equilibrio de su reacción con agua:



$$K_b = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Esta constante K_b , llamada constante de disociación o de ionización de la base, y también **constante de basicidad**, mide la fuerza de la base.

Puesto que siempre se elige el agua como sustancia de referencia, los valores de K_a (o K_b) permiten ordenar los ácidos (o las bases) según su fuerza relativa, como puede verse en la tabla 1, para algunos de los pares ácido-base más corrientes.

Ácido	Base conjugada	K_a (a 25 °C)
HClO ₄	ClO ₄ ⁻	Muy grande
HI	I ⁻	Muy grande
HCl	Cl ⁻	Muy grande
HNO ₃	NO ₃ ⁻	Muy grande
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	Muy grande
H ₃ O ⁺	H ₂ O	1,00
CCl ₃ COOH	CCl ₃ COO ⁻	3,0 · 10 ⁻¹
HIO ₃	IO ₃ ⁻	1,7 · 10 ⁻¹
H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	1,5 · 10 ⁻²
HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1,3 · 10 ⁻²
H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	7,5 · 10 ⁻³
HF	F ⁻	3,5 · 10 ⁻⁴
CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	1,8 · 10 ⁻⁵
[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Al(H ₂ O) ₅ OH] ²⁺	7,2 · 10 ⁻⁶
H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	4,3 · 10 ⁻⁷
HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	1,0 · 10 ⁻⁷
H ₂ S	HS ⁻	9,1 · 10 ⁻⁸
H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	6,2 · 10 ⁻⁸
HCIO	ClO ⁻	3,1 · 10 ⁻⁸
H ₃ BO ₃	H ₂ BO ₃ ⁻	7,2 · 10 ⁻¹⁰
NH ₄ ⁺	NH ₃	5,6 · 10 ⁻¹⁰
HCN	CN ⁻	4,9 · 10 ⁻¹⁰
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	5,6 · 10 ⁻¹¹
HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	2,2 · 10 ⁻¹³
HS ⁻	S ²⁻	1,1 · 10 ⁻¹³
H ₂ O	OH ⁻	1,0 · 10 ⁻¹⁴
NH ₃	NH ₂ ⁻	Muy pequeña
OH ⁻	O ²⁻	Muy pequeña
H ₂	H ⁻	Muy pequeña

Tabla 1. Fuerza relativa de algunos pares ácido-base conjugados

A la cabeza de la tabla 1 figuran los ácidos con mayor tendencia a ceder protones, es decir, aquellos que presentan mayor concentración de H₃O⁺ en disolución, tendencia que va disminuyendo al descender en la tabla.

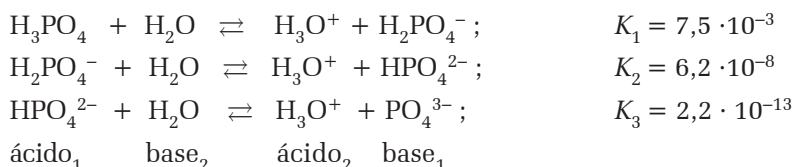
Por ello, puede predecirse que un **ácido reaccionará** (cederá un protón) **con cualquier base de un par que esté por debajo** en dicha tabla de fuerza ácida relativa. Así, por ejemplo, el HSO₄⁻ reaccionará con los iones F⁻ (para formar HF y SO₄²⁻). Asimismo, el HF reaccionará con HCO₃⁻ (para formar H₂CO₃ y F⁻), etc.

Ácidos polipróticos

Es importante no confundir la fuerza de un ácido, o de una base, con el número total de protones que pueden ceder, o aceptar, cada una de sus moléculas. Los ácidos que sólo pueden ceder un protón (HCl, HNO₃, CH₃COOH, HCN) se llaman **monopróticos**

(o también **monobásicos**); si pueden ceder más de un protón, se llaman **polipróticos** (o **polibásicos**), llamándose **dipróticos** cuando pueden ceder **dos** protones ($\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{CO}_3$), **tripróticos** cuando pueden ceder **tres** protones (H_3PO_4), etc.

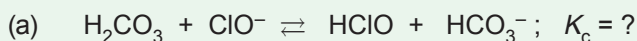
Los ácidos polipróticos **no ceden de una vez** y con la misma facilidad todos los protones, sino que lo hacen de forma escalonada, y cada vez con **mayor dificultad**. Las correspondientes constantes de disociación, que suelen representarse por K_1, K_2, K_3 , etc., disminuyen mucho (aproximadamente por un factor de 10^{-5}) para cada una de las sucesivas ionizaciones. Así, por ejemplo, para el ácido fosfórico:



En una disolución acuosa de ácido fosfórico podemos considerar, por tanto, tres equilibrios simultáneos, cada uno caracterizado por su respectiva constante, siendo $K_1 \gg K_2 \gg K_3$. En dicha disolución, además de H_2O y H_3O^+ , estarán presentes las siguientes especies químicas: H_3PO_4 , esto es, moléculas sin disociar, en la mayor proporción (puesto que incluso K_1 es pequeña), y los iones H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} , en cantidades muy decrecientes. La proporción del último, PO_4^{3-} , es pequeñísima.

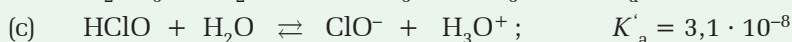
EJEMPLO 2

Cuando a una bebida carbónica como una gaseosa (contiene H_2CO_3) se le añade hipoclorito de sodio, puede producirse la reacción:



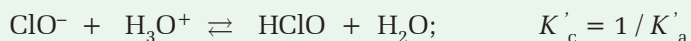
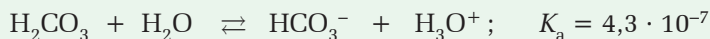
Predecir el sentido en el que tendrá lugar preferentemente esta reacción y calcular su constante de equilibrio a partir de los valores de K_a de la tabla 1.

De la tabla 1 tomamos los valores de las constantes de acidez:



A partir de los valores de las constantes de acidez, observamos que el ácido carbónico es más fuerte que el ácido hipocloroso. De ahí deducimos que la reacción (a) tendrá lugar preferentemente hacia la derecha.

Para calcular la constante de equilibrio, K_c , escribiremos la reacción que corresponde al ácido más débil (c) invertida y sumada con la otra (b) nos dará globalmente la que buscamos. Así obtendremos el valor de la constante de equilibrio, teniendo en cuenta las reglas que aprendimos en la unidad anterior:



Sumadas ambas obtenemos la que buscamos, y su constante de equilibrio será el producto de las constantes de las dos reacciones:

$$K_c = K_a K'_c = K_a / K'_a$$

Esto es:

$$K_c = \frac{K_a}{K'_a} = \frac{4,3 \cdot 10^{-7}}{3,1 \cdot 10^{-8}} = 13,87$$

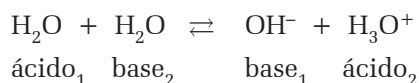
Este valor de la constante de equilibrio, K_c , nos indica que la reacción a) está desplazada hacia la derecha, tal como habíamos predicho.

A.6.- Escribe la reacción ácido-base, según la teoría de Brönsted-Lowry, entre el ácido fluorhídrico y el ion carbonato. Teniendo en cuenta la fuerza relativa de los ácidos, haz una predicción de en qué sentido debe estar desplazado el equilibrio. A partir de los valores de K_a , calcula la constante de equilibrio de esta reacción.

4 IONIZACIÓN DEL AGUA

Se dice que el agua pura es una sustancia no conductora de la electricidad, pero, en realidad, tiene una conductividad **muy pequeña**, que puede medirse con aparatos muy sensibles.

Esta conductividad indica que en agua pura deben **existir iones**, aunque en concentraciones extremadamente pequeñas. Esto significa que, si bien en pequeñísima proporción, el agua debe estar disociada (o **autoionizada**) en la forma:



Teniendo en cuenta que la concentración del agua es prácticamente constante (55,5 mol/L), puede incluirse en la constante de equilibrio, que se expresa entonces en la forma:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Esta constante, K_w , se llama **producto iónico** del agua, y su valor a 25 °C es:

$$K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

En agua pura, por cada ion H_3O^+ que se forme, debe formarse a la vez un ion OH^- es decir, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$. Se dice que cualquier disolución acuosa que cumpla esta condición es **neutra**.

Teniendo en cuenta la expresión y el valor de K_w , resulta que en una disolución neutra, a dicha temperatura, es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/litro (a 25 °C)}$$

Al disolver en agua pura un ácido (**disolución ácida**), ya no es cierto que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$, pues, como el ácido aporta iones H_3O^+ a la disolución, aumentará $[\text{H}_3\text{O}^+]$, con lo que el equilibrio de disociación del agua se desplazará hacia la izquierda (principio de Le Châtelier), y disminuirá $[\text{OH}^-]$ de tal forma, que el producto de ambas concentraciones, K_w , permanecerá constante.

De forma análoga, si se disuelve en agua pura una base (**disolución básica**), aumentará la concentración de iones OH^- , y disminuirá, en la misma proporción, la concentración de iones H_3O^+ , de forma que K_w permanecerá constante.

Conviene también advertir de que ni $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ni $[\text{OH}^-]$ pueden ser cero, puesto que entonces sería $K_w = 0$.

Esto significa que:

En disoluciones ácidas, siempre hay presente iones OH^- , aunque en pequeñísima concentración, y lo mismo ocurre con los iones H_3O^+ en disoluciones básicas.

En definitiva la concentración de iones H_3O^+ , en los tres tipos de disoluciones que hemos estudiado, debe ser:

Disolución acuosa ácida: $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol/litro (a 25 °C)}$

Disolución acuosa neutra: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol/litro (a 25 °C)}$

Disolución acuosa básica: $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol/litro (a 25 °C)}$

5

CONCEPTO DE PH

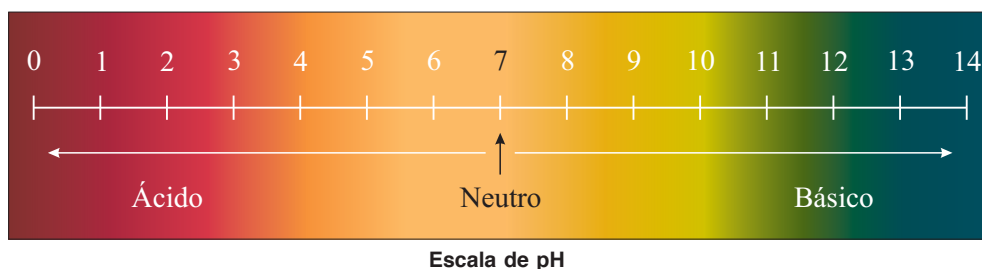
Los iones H_3O^+ y OH^- participan en muchísimas reacciones en disolución acuosa. Como sus concentraciones son, en general, muy pequeñas, pero pueden variar considerablemente (en varias potencias de diez), es muy conveniente **utilizar una escala sencilla** que evite el manejo constante de potencias negativas de diez.

En disoluciones acuosas, como acabamos de ver, las concentraciones de los iones H_3O^+ y OH^- están ligadas a través del producto iónico del agua, por lo que basta expresar sólo una de ellas para que la otra quede automáticamente determinada. Normalmente, se suele utilizar la concentración de iones H_3O^+ .

Para poder expresar estas concentraciones mediante números sencillos, Sørensen, en 1909, introdujo el concepto de pH, que se define como el logaritmo decimal, cambiado de signo, de la concentración de iones H_3O^+ (o iones H^+ en la notación simplificada), esto es:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Conviene tener muy en cuenta que, debido al cambio de signo en el logaritmo, la escala de pH va en sentido contrario al de la concentración de iones H_3O^+ ; es decir, el pH de una disolución aumenta a medida que disminuye $[\text{H}_3\text{O}^+]$, o sea, la acidez. Esto puede verse claramente en la figura, en la que se muestra la escala habitual de pH, que va desde 0, **para disolución fuertemente ácida**, hasta 14, **disolución fuertemente básica**.



Hay que tener en cuenta que el valor del pH puede salirse de la escala habitual ($\text{pH} = 0 - 14$). Así, por ejemplo, una disolución muy ácida, en la que $[\text{H}_3\text{O}^+] > 1$, tendría un pH negativo.

De la misma forma que el pH, se define también el pOH como:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

Teniendo en cuenta la expresión del producto iónico del agua, se deduce inmediatamente que, a 25 °C, se cumple:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

De la definición de disolución neutra, ácida o básica, que hemos visto anteriormente, es evidente que (a 25 °C):

$$\text{Disolución ácida: } [\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol/litro} \Rightarrow \text{pH} < 7$$

$$\text{Disolución neutra: } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol/litro} \Rightarrow \text{pH} = 7$$

$$\text{Disolución básica: } [\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol/litro} \Rightarrow \text{pH} > 7$$

EJEMPLO 3

Calcular el pH de las dos disoluciones acuosas siguientes: a) 0,025 M de HCl; b) 0,050 M de NaOH.

Se trata de un ácido y de una base muy fuerte, por lo que su disociación es total. Se pueden despreciar las aportaciones de iones oxonio e hidróxido provenientes de la disociación del agua. Así, tendremos:

a) $[\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,025 \text{ M};$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (0,025) = 1,6$$

b) $[\text{NaOH}] = [\text{OH}^-] = 0,050 \text{ M}; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = (1,0 \cdot 10^{-14})/0,050 = 2,0 \cdot 10^{-13};$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (2,0 \cdot 10^{-13}) = 12,7$$

Otra forma de resolverlo teniendo en cuenta que $\text{pH} + \text{pOH} = 14$:

$$\text{pOH} = -\log (\text{OH}^-) = -\log 0,050 = 1,3$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,3 = 12,7$$

A.7.- En 500 mL de una disolución acuosa 0,1 M de NaOH:

a) ¿Cuál es la concentración de OH^- ?

b) ¿Cuál es la concentración de H_3O^+ ?

c) ¿Cuál es su pH?

A.8*.- Calcula:

a) ¿Cuál es el pH de 50 ml de una disolución 0,2 M de KOH?

b) ¿Cuál será el pH de la disolución que resulta al añadir agua a la anterior hasta que el volumen resultante sea diez veces mayor?

c) ¿Cuál es el pH de 100 mL de una disolución 0,01 M de HCl?

A.9*.- Se disuelven 0,86 g de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ en la cantidad de agua necesaria para obtener 0,1 L de disolución. Calcula:

a) Las concentraciones de las especies OH^- y Ba^{2+} en la disolución.

b) El pH de la disolución.

A.10*.- En 50 mL de una disolución acuosa de HCl 0,05 M se disuelven 1,5 g de NaCl. Suponiendo que no se altera el volumen de la disolución, calcula:

a) La concentración de cada uno de los iones.

b) El pH de la disolución.

A.11*.- Razona la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

a) A igual molaridad, cuanto más débil es un ácido menor es el pH de sus disoluciones.

b) A un ácido fuerte le corresponde una base conjugada débil.

c) No existen disoluciones diluidas de un ácido fuerte.

A.12*.- En dos disoluciones de la misma concentración de dos ácidos débiles monopróticos HA y HB, se comprueba que $[\text{A}^-]$ es mayor que la de $[\text{B}^-]$. Justifica la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

a) El ácido HA es más fuerte que el HB.

b) El valor de la constante de disociación del ácido HA es menor que el valor de la constante de disociación del ácido HB.

c) El pH de la disolución del ácido HA es mayor que el pH de la disolución del ácido HB.

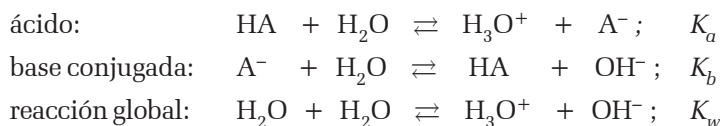
Disolución	pH
Disolución de HCl 1 M	0,0
Jugo gástrico	1,5
Zumo de limón	2,3
Zumo de naranja	2,8
Vinagre	3,0
Vino	3,5
Zumo de tomate	4,1
Café	5,0
Orina	6,0
Agua de lluvia	6,0
Leche	6,5
Agua pura a 25 °C	7,0
Sangre	7,4
Lágrimas	7,4
Agua de mar	8,0
Agua jabonosa	9,0
Amoniaco doméstico	12,0
Disolución de NaOH 1 M	14,0

Valores aproximados del pH de algunas disoluciones comunes

Relación entre K_a y K_b

La relación existente entre $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$, en disolución acuosa liga también las constantes de acidez, K_a , y de basicidad, K_b , de cualquier par ácido-base conjugados.

En efecto, escribiendo las reacciones con agua de un ácido, HA, y de su base conjugada, A^- :



de las expresiones de K_a y K_b :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

se deduce inmediatamente que:

$$K_a K_b = K_w$$

lo que es obvio, teniendo en cuenta que la ionización del agua es la suma de las otras dos.

Esta relación permite calcular K_b a partir de K_a , o viceversa. Por ello, en las tablas de fuerza relativa de los pares ácido-base suele darse sólo el valor de K_a .



EJEMPLO 4

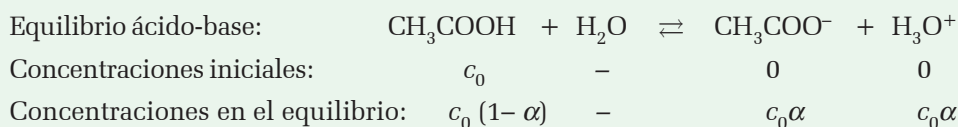
Sabiendo que la constante de ionización del ácido acético (K_a) tiene un valor de $1,8 \cdot 10^{-5}$, calcula:
El grado de disociación y el pH de una disolución 0,01 M de ácido acético, CH_3COOH .

En los problemas con disoluciones de ácidos o bases débiles, en los que la disociación es pequeña, suelen hacerse dos aproximaciones:

1°. Se supone que todos los iones H_3O^+ u OH^- proceden del ácido, o de la base, siendo despreciables los que provienen de la autoionización del agua. Esta aproximación es buena, excepto para disoluciones extremadamente diluidas ($\leq 5 \cdot 10^{-7}$ M) o para ácidos o bases muy débiles (K_a o $K_b \leq 10^{-11}$).

2°. Se supone que el grado de disociación, α , es despreciable frente a 1: $1 - \alpha \simeq 1$. Sólo es una buena aproximación para ácidos o bases muy débiles (K_a o $K_b \leq 10^{-5}$).

Para calcular α procederemos como en la unidad anterior, pero en lugar de utilizar cantidades de sustancia, utilizaremos directamente las concentraciones. El procedimiento es el mismo ya que dividimos n por el volumen para todas las sustancias que intervienen:



Sustituyendo en la expresión de K_a :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}; \quad 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,01\alpha \cdot 0,01\alpha}{0,01(1-\alpha)}; \quad 0,01\alpha^2; \quad \alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,01}} = 0,042$$

de donde: $[H_3O^+] = c_0\alpha = 0,01 \cdot 0,042 = 4,2 \cdot 10^{-4}$ mol/L, y de aquí:

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (4,2 \cdot 10^{-4}) = 3,4$$

Con los valores obtenidos conviene comprobar si son aceptables las dos aproximaciones utilizadas:

* La primera es correcta, puesto que $[H_3O^+]$ procedente del agua sería $< 10^{-7}$ mol/L (el equilibrio de la autoionización

del agua estaría desplazado hacia la izquierda al formarse iones oxonio en la reacción del acético), que es despreciable frente a $[H_3O^+] = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, producido por el CH_3COOH .

* La segunda aproximación es aceptable. Se supone que $1 - 0,042 \simeq 1$; se comete un pequeño error (del 4,2 %), pero que afecta poco al valor del pH.

En general, si α es menor a 0,05 se puede admitir la simplificación.

A.13*.- Se preparan 100 mL de disolución acuosa de HNO_2 que contienen 0,47 g de este ácido. Calcula:

- El grado de disociación del ácido nitroso.
- El pH de la disolución.

Dato: $K_a(HNO_2) = 5,0 \cdot 10^{-4}$.

A.14*.- Una disolución acuosa de ácido cianhídrico, HCN, 0,01 M tiene un pH de 5,6. Calcula:

- La concentración de todas las especies químicas presentes.
- El grado de disociación del HCN y el valor de su constante de acidez.

A.15.- El pH de una disolución acuosa de ácido acético es 3,1. Calcula la molaridad y el grado de disociación del ácido acético en dicha disolución. Dato: $pK_a = 4,745$.

A.16.- Una disolución acuosa de amoníaco 0,20 M tiene de pH 11,27 a una determinada temperatura. Calcula la constante de acidez del ion amonio a esa temperatura.

A.17.- Un ácido monoprótico, HA, en disolución acuosa de concentración 0,03 M, se encuentra ionizado en un 5 %. Calcula:

- El pH de la disolución.
- La constante de ionización del ácido.
- El grado de disociación del ácido HA tras añadirle 0,5 g de HCl puro a 1 L de la disolución de HA.

A.18.- Analiza las opciones dadas a la siguiente pregunta: ¿cuál será el pH de una disolución acuosa de HCl 10^{-8} M ?:

- 8; b) 6; c) 7; d) 6,9; e) 7,1.

A.19*.- En un laboratorio se dispone de dos disoluciones de 15 mL, una de ácido clorhídrico y otra de ácido acético, ambas con la misma concentración, 0,05 M.

- Calcula el pH de cada una de las disoluciones.
- Determina la cantidad de agua que habrá que añadir a la más ácida para que las dos disoluciones tengan el mismo pH.

Dato: $K_a(\text{ácido acético}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

6

INDICADORES

El valor del pH de una disolución tiene una gran influencia en muchos procesos químicos y biológicos, por lo que su conocimiento es muy importante. Cuando es necesario medir el pH, se emplean unos instrumentos especiales llamados **pehachímetros**.

El pH-metro se basa en la medida de la diferencia de potencial eléctrico entre dos

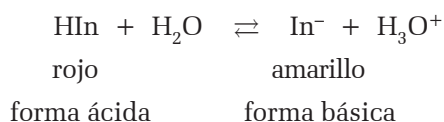
electrodos: uno de referencia y otro sensible a $[H_3O^+]$, introducido en la disolución cuyo pH se desea medir.

También puede conocerse el pH de una disolución, aunque de manera aproximada, utilizando los **indicadores**, que son disoluciones de ciertos colorantes orgánicos complejos, cuyo color cambia con el pH del medio en que se encuentren.

Los indicadores son ácidos o bases débiles que se caracterizan por tener distinto color el ácido y su base conjugada.

Consideremos como ejemplo el anaranjado de metilo, que es un indicador de tipo ácido (de Brönsted-Lowry) débil. Como su molécula es muy compleja, la representaremos por HIn. La molécula tiene color rojo, mientras que el ion In^- es de color amarillo.

En disolución se establece el equilibrio:



Como coexisten las dos especies químicas, roja y amarilla, resulta el color naranja propio del indicador. Ahora bien, en **disoluciones ácidas**, al ser grande $[H_3O^+]$, el equilibrio anterior está muy desplazado hacia la **izquierda** (según el principio de Le Châtelier), y el indicador tendrá color rojo.

Al añadir una base a la disolución, se combinará con los iones H_3O^+ y se reducirá mucho su concentración. Ahora, el equilibrio se desplazará hacia la **derecha** (principio de Le Châtelier), con lo que el indicador **vira** a amarillo.

Para que se **aprecie bien el cambio de color**, las concentraciones de la forma ácida, HIn, y de la básica, In^- , deben ser bastante diferentes (unas diez veces mayor una que otra).

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq 10$$

Para ello es necesario que cambie bastante $[H_3O^+]$; es decir, que el cambio de color no se produzca a un pH fijo, sino en un **intervalo** de pH de unas dos unidades. Esto puede verse en la tabla siguiente para algunos de los indicadores más corrientes.

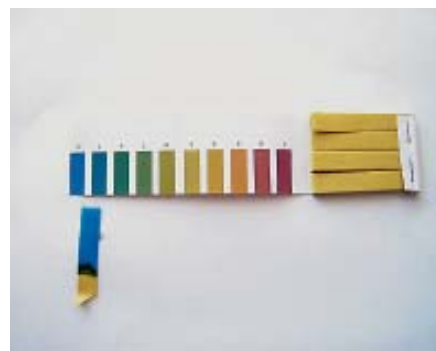
Nombre del indicador	Color ácido	pH de cambio	Color básico
Violeta de metilo	Amarillo	1 – 1,5	Violeta
Anaranjado de metilo	Rojo	3 – 4,5	Amarillo
Heliantina	Rojo	3,1 – 4,4	Amarillo
Azul de bromotimol	Amarillo	6 – 7,8	Azul
Tornasol	Rojo	6 – 8	Azul
Fenolftaleína	Incoloro	8 – 9,5	Rojo
Amarillo de alizarina	Amarillo	10 – 12	Rojo

Por su comodidad de empleo, es muy frecuente en el laboratorio el papel indicador universal, que consiste en una mezcla de indicadores simples que empapan una tira de papel. Los colores van cambiando, casi en el mismo orden que en el espectro, desde rojo (muy ácido) a azul (muy básico).

La **aplicación más importante** de los indicadores es para señalar el punto de equivalencia en las volumetrías ácido-base.



Peachímetro



Papel indicador universal

7

HIDRÓLISIS DE SALES

Las disoluciones de algunas sales neutras (que no contienen H ni grupos OH), contrariamente a lo que podría suponerse a primera vista, presentan **carácter ácido o básico**.

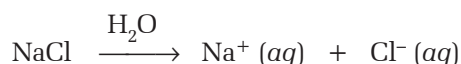
El comportamiento ácido o básico de las disoluciones acuosas de sales neutras se debe a que al menos uno de los iones de la sal reacciona con el agua, lo que recibe el nombre de **hidrólisis**.

La hidrólisis es simplemente una reacción ácido-base, fácilmente explicable por la teoría de Bronsted-Lowry.

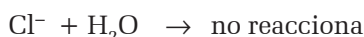
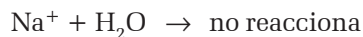
Desde el punto de vista **cualitativo**, pueden presentarse los cuatro casos siguientes:

a) Sal de ácido fuerte y base fuerte

Ejemplos: NaCl, KI, NaNO₃, etc. Al disolver, por ejemplo, NaCl en agua, **se disocia** completamente en iones Na⁺ y Cl⁻.



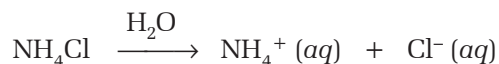
El anión Cl⁻ es una base muy débil (conjugada de un ácido muy fuerte, HCl), mucho más débil que el agua, por lo que no reacciona con ésta. Tampoco reacciona con el agua el catión Na⁺. Es decir, los iones Na⁺ y Cl⁻ son muy estables en disolución acuosa y no experimentan **hidrólisis**:



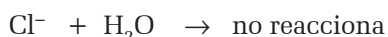
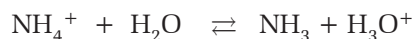
La disolución será, por tanto, **neutra**

b) Sal de ácido fuerte y base débil

Los ejemplos más sencillos son las sales amónicas de ácidos fuertes, NH₄Cl, NH₄NO₃, etc. Así, al disolver, por ejemplo, NH₄Cl en agua, de los dos iones resultantes en la **disociación**, NH₄⁺ y Cl⁻,



el primero experimenta **hidrólisis** (es un ácido más fuerte que el agua) y el segundo, no; esto es:



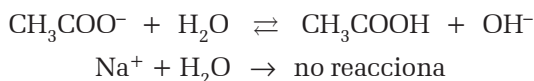
La disolución tendrá una concentración de iones H₃O⁺ mayor que la del agua pura, y, por tanto, será **ácida**.

c) Sal de ácido débil y base fuerte

Ejemplos: CH₃COONa, KCN, Na₂CO₃, etc. Al disolver, por ejemplo, acetato de sodio en agua, de los dos iones resultantes en la **disociación**:



los iones Na^+ no reaccionan con el agua (**hidrólisis**), pero sí lo hacen los iones CH_3COO^- (que es una base más fuerte que el agua); es decir:



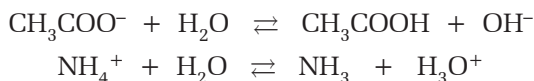
La disolución tendrá una concentración de iones OH^- mayor que la del agua pura, y, por consiguiente, será **básica**.

d) Sal de ácido débil y base débil

Ejemplos: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CN , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, etc. Al disolver, por ejemplo, acetato de amonio en agua, se produce la **disociación**:



ambos iones CH_3COO^- y NH_4^+ experimentan **hidrólisis**; esto es:



La disolución será **ácida o básica** según el grado de hidrólisis de cada uno de estos dos iones, que puede expresarse por la correspondiente constante de equilibrio de las reacciones anteriores, y que por tradición suele llamarse **constante de hidrólisis**, K_h .

Así, para el anión acetato, la constante de hidrólisis del anión es:

$$K_{h\text{anión}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

que es simplemente su constante de basicidad, esto es, $K_{h\text{anión}} = K_b$.

Y para el catión amonio, la constante de hidrólisis del catión es:

$$K_{h\text{catión}} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

que, a su vez, coincide con su constante de acidez, $K_{h\text{catión}} = K_a$.

El pH de estas disoluciones depende del valor relativo de K_a y K_b .

- Si $K_a > K_b$, el catión se hidroliza más que el anión y el pH < 7, disolución ácida.

- Si $K_b > K_a$, el anión se hidroliza más que el catión y el pH > 7, disolución básica.

- Si K_a es igual o aproximadamente igual a K_b , ambos iones estarán hidrolizados en proporción semejante y el pH será igual o aproximadamente igual a 7. La disolución será neutra o prácticamente neutra.

A.20*.- Dispones de fenoltaleína para saber cuál de entre dos disoluciones es de amoníaco y cuál de cloruro amónico. Explica cómo lo haces, formulando los procesos químicos oportunos.

A.21.- Justifica el carácter ácido, básico o neutro de las disoluciones acuosas de las siguientes sales:

- a) KCl.
- b) NaCN.
- c) NH_4NO_3 .
- d) NH_4HCO_3 .

A.22.- Calcula el pH de una disolución acuosa 0,20 M de cianuro de sodio, NaCN.

A.23*.- El pH de una disolución de un ácido monoprótico (HA) de concentración $5 \cdot 10^{-3}$ M es 2,3. ¿Se trata de un ácido fuerte o débil? Razona la respuesta.

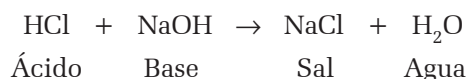
8 VALORACIONES ÁCIDO-BASE

Un método muy sencillo para determinar la concentración desconocida de un ácido (o de una base) en una disolución es efectuar una valoración ácido-base. Como ya vimos, consiste en medir el volumen de otra disolución de concentración conocida de una base (o de ácido) que se necesita para su neutralización.

Las valoraciones ácido-base tienen su fundamento en el cambio brusco de la concentración de iones H_3O^+ que se produce en el punto final de la reacción de neutralización o punto de equivalencia.

Ejemplo: valoración de 50 cm^3 de una disolución 0,1 M de HCl con otra disolución 0,1 M de NaOH.

La reacción de neutralización es:



La concentración inicial de los iones $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}]_{\text{inicial}} = 0,1 \text{ M}$ (ácido fuerte, disociación total) y, por tanto, su pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,1 = 1$$

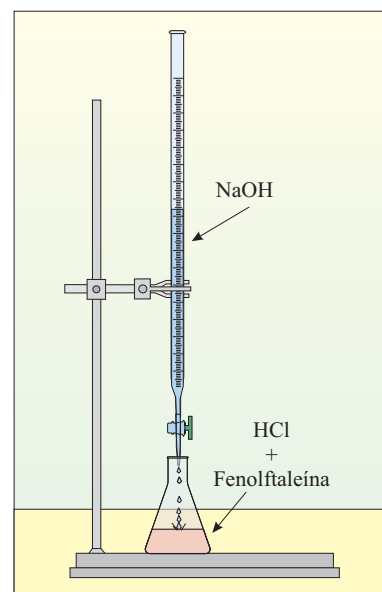
Al ir añadiendo disolución de NaOH, se va neutralizando el HCl, pero el pH varía muy poco.

Así, por ejemplo, cuando se han añadido 49 cm^3 de disolución de NaOH, es decir, falta por añadir 1 cm^3 para llegar al punto de equivalencia, quedará 1 cm^3 de HCl sin neutralizar, donde habrá:

$$\begin{aligned} n_{\text{HCl}} &= c_a V_a = 0,1 \cdot 0,001 = 10^{-4} \text{ mol HCl} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{HCl}]_{\text{sin reaccionar}} = n_{\text{HCl}} / V = 10^{-4} / (50 + 49)10^{-3} = 10^{-3} \text{ M} \\ \text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-3} = 3 \end{aligned}$$

Incluso cuando hemos añadido $49,9 \text{ cm}^3$ de NaOH, es decir, cuando sólo faltan por añadir $0,1 \text{ cm}^3$ para llegar al punto de equivalencia, quedará $0,1 \text{ cm}^3$ de HCl sin neutralizar, donde habrá:

$$\begin{aligned} n_{\text{HCl}} &= c_a V_a = 0,1 \cdot 0,1 \cdot 10^{-3} = 10^{-5} \text{ mol HCl} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{HCl}]_{\text{sin reaccionar}} = n_{\text{HCl}} / V = 10^{-5} / (50 + 49,9)10^{-3} = 10^{-4} \text{ M} \\ \text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-4} = 4 \end{aligned}$$

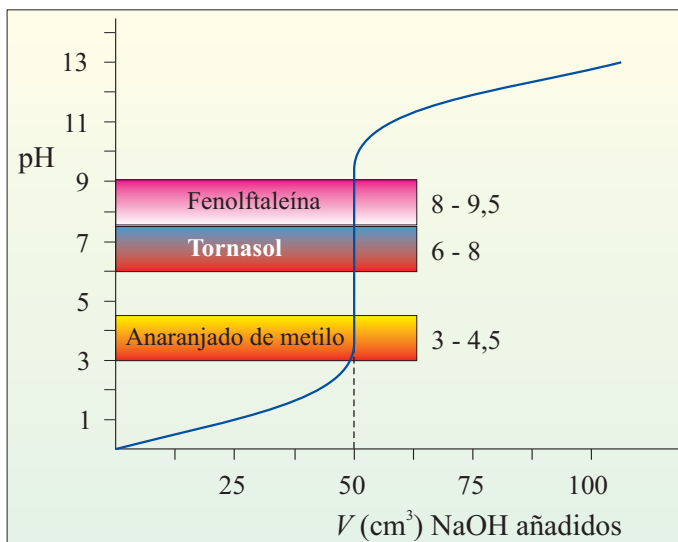


En el punto de equivalencia, naturalmente, el $\text{pH} = 7$.

En cuanto se ha añadido $0,1 \text{ cm}^3$ en exceso de NaOH , calculando de forma similar el pH , se obtiene que el $\text{pH} = 10$, y cuando nos hemos pasado en 1 cm^3 ; el $\text{pH} = 11$. Representando gráficamente el pH frente al volumen de NaOH añadido se obtiene una gráfica como la adjunta. Se observa que, en las proximidades del punto de equivalencia se produce un salto del pH (de unas 7 unidades), que puede ponerse de manifiesto con un indicador ácido-base que vire entorno a $\text{pH} = 7$, tornasol (entre 6 - 8), anaranjado de metilo (entre 3 - 4,5) y fenolftaleína (entre 8 - 9,5). El pH de la disolución es 7 porque se obtiene una sal de ácido fuerte y base fuerte (NaCl) que no se hidroliza.

La valoración de una disolución de concentración desconocida de NaOH (o de cualquier otra base fuerte) con otra disolución conocida de HCl (u otro ácido fuerte) es bastante análoga al ejemplo anterior, solo que ahora la disolución será básica al principio (pH alto), pasando bruscamente a ser ácida (pH bajo) nada más pasar el punto de equivalencia.

Cuando se valora un **ácido débil** (como ácido acético) con una base fuerte (NaOH), el salto de pH es menor y, por otra parte, en el **punto de equivalencia la disolución es básica** ($\text{pH} > 7$), puesto que se trata de una sal de ácido débil y base fuerte (acetato sódico). Análogamente, cuando se valora una **base débil** (amoníaco) con un ácido fuerte (HCl), también es menor el salto de pH y, además, en este caso, la **disolución es ácida** ($\text{pH} < 7$) en el punto de equivalencia, puesto que ahora se trata de una sal de ácido fuerte y base débil (NH_4Cl). Por ello hay que prestar atención al elegir el **indicador apropiado**.



A.24.- Valoración de una disolución de hidróxido de sodio con HCl $0,1 \text{ M}$:

- Haz una lista del material necesario.
- Describe el procedimiento que vas a realizar.
- Realización de la práctica.
- Calcula la concentración de la disolución de hidróxido de sodio.

EJEMPLO 5

Se tienen dos disoluciones, una obtenida disolviendo $0,6 \text{ g}$ de hidróxido de sodio en agua hasta completar 100 mL de disolución y otra de ácido sulfúrico $0,25 \text{ M}$.

- ¿Cuál es el pH de cada disolución?
- ¿Qué pH tendrá una disolución obtenida al mezclar 50 mL de cada una?

a) En primer lugar calculamos la concentración de la disolución de NaOH .

La cantidad de sustancia de NaOH será:

$$n_{\text{NaOH}} = m / M = 0,6 / 40 = 0,015 \text{ mol}$$

y la concentración:

$$c_{\text{NaOH}} = n / V = 0,015 / 0,1 = 0,15 \text{ M}$$

Como el NaOH es una base fuerte, estará totalmente disociado:



El pH de la disolución de NaOH , es:

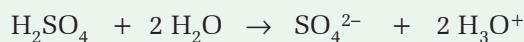
$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}]_{\text{inicial}} = 0,15 \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,15 = 0,82$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,82 = 13,2$$

El pH de la disolución de H_2SO_4 , es:

Como el H_2SO_4 es un ácido fuerte, estará totalmente disociado:



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{inicial}} = 2 \cdot 0,25 \text{ M} = 0,5 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,5 = 0,3$$

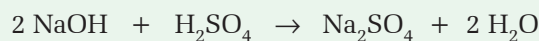
b) Al mezclar 50 mL de cada una se produce una reacción de neutralización:

Las cantidades de sustancia iniciales de cada reactivo son:

$$n_{\text{NaOH}} = c \cdot V = 0,15 \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol de NaOH}$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = c \cdot V = 0,25 \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 12,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol de H}_2\text{SO}_4$$

La ecuación química es:



$$n_0: \quad 7,5 \cdot 10^{-3} \quad 12,5 \cdot 10^{-3}$$

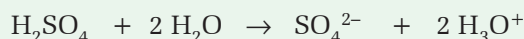
$$n_{\text{reaccionan}}: \quad 7,5 \cdot 10^{-3} \quad 3,75 \cdot 10^{-3}$$

$$n_{\text{sobran}}: \quad 0 \quad 8,75 \cdot 10^{-3}$$

La concentración del H_2SO_4 que queda sin reaccionar será:

$$c = n / V = 8,75 \cdot 10^{-3} / [(50+50) \cdot 10^{-3}] = 8,75 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Como hemos dicho anteriormente, el H_2SO_4 es un ácido fuerte y estará totalmente disociado:



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 [\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \cdot 8,75 \cdot 10^{-2} \text{ M} = 0,175 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,175 = 0,8$$

EJEMPLO 6*

Cuando se alcanza el punto de equivalencia en una valoración ácido-base, explica razonadamente si cada una de las siguientes afirmaciones es cierta o no:

- Las cantidades de sustancia de ácido y de base que han reaccionado son iguales.
- El pH de la disolución formada puede ser distinto de 7.

a) Falsa. Si por ejemplo, estamos con disoluciones acuosas, y el ácido es monoprótico y cada molécula o unidad-fórmula de la base se ioniza produciendo un sólo anión hidróxido, sería correcta (HCl y NaOH , por ejemplo). Igual que si el ácido es diprótico y la base produce dos aniones hidróxido (H_2SO_4 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$), etc. Si no es así, como en el ejemplo anterior, la afirmación es falsa.

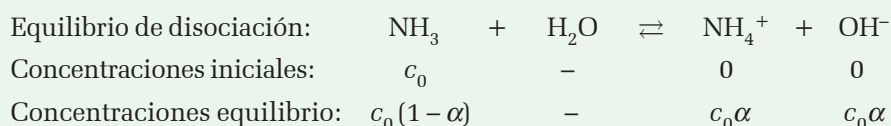
b) Cierta. El pH en el punto de equivalencia es 7 si reaccionan un ácido fuerte y una base fuerte. Si uno de los reactivos es débil, la solución final tendrá una sal que experimenta hidrólisis, y el pH será distinto de 7. Si el ácido es débil y la base fuerte, el pH será mayor que 7. Si el ácido es fuerte y la base débil, el pH será menor que 7.

Si los dos son débiles, la hidrólisis producira una disolución ácida, básica o neutra, según sea el valor de las respectivas constantes de acidez, K_a , y de basicidad, K_b .

EJEMPLO 7*

- ¿Cuál es el pH de una disolución 0,125 M de amoníaco, sabiendo que está disociada en un 1,2 %?
- ¿Qué volumen de ácido nítrico 0,114 M se necesitará para neutralizar 25 mL de la disolución anterior?
- ¿Qué indicador debe utilizarse y por qué?

a) El grado de disociación, α , es: $1,2 \cdot 10^{-2}$, ya que el amoniaco, NH_3 , está disociado en un 1,2 %, La ecuación que representa el equilibrio ácido-base es:



La concentración de OH^- en el equilibrio es:

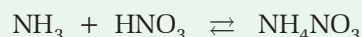
$$[\text{OH}^-] = c_0\alpha = 0,125 \cdot 1,2 \cdot 10^{-2} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Así, tendremos que:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 1,5 \cdot 10^{-3} = 2,8$$

$$\text{pH} = 14,0 - \text{pOH} = 14,0 - 2,8 = 11,2$$

b) La ecuación que representa a la reacción de neutralización es:



La cantidad de sustancia de la base que reacciona es:

$$n_{\text{NH}_3} = c_0 V_b = 0,125 \cdot 0,025 = 3,125 \cdot 10^{-3} \text{ mol de NH}_3$$

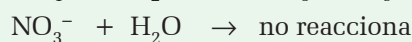
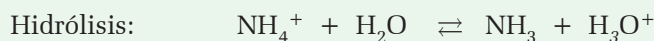
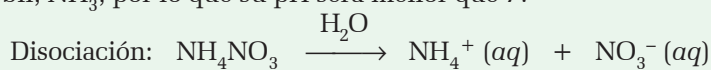
Que necesitarán para su neutralización: $3,125 \cdot 10^{-3}$ mol de HNO_3 , ya que reaccionan mol a mol.

$$n_{\text{HNO}_3} = 3,125 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = c_a V_a$$

$$V_a = 3,125 \cdot 10^{-3} / 0,114 = 0,0274 \text{ L}$$

$$V_a = 27,4 \text{ mL de disolución de HNO}_3 \text{ 0,114 M}$$

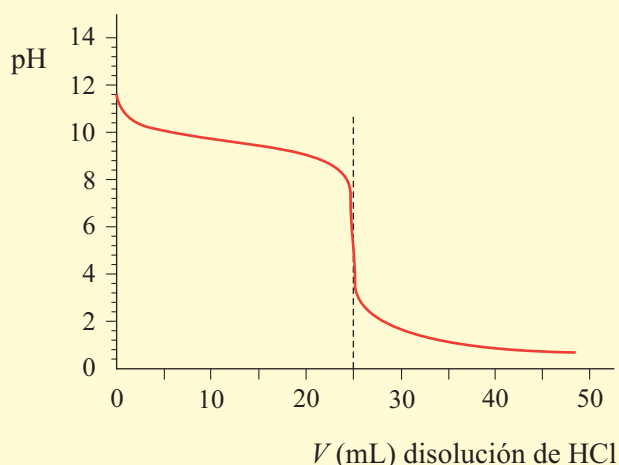
c) En el punto de equivalencia de la neutralización tendremos una disolución acuosa de NH_4NO_3 , sal de ácido fuerte, HNO_3 , y base débil, NH_3 , por lo que su pH será menor que 7:



Por ello, utilizaremos un indicador que vire a un pH menor que 7, como el anaranjado de metilo, que vira entre 3 y 4,5.

A.25.- ¿Qué volumen de una disolución 0,1 M de ácido clorhídrico se necesitará para neutralizar 50 mL de una disolución 0,05 M de hidróxido de sodio?

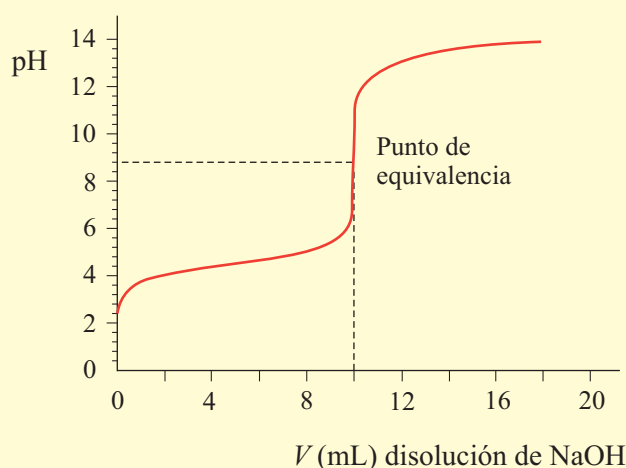
A.26*.- Se valoran 5,00 mL de una disolución de amoniaco con una disolución de HCl 0,114 M y la curva de valoración obtenida es la que se representa en la figura.



- Observa la curva de valoración, indica el pH inicial de la disolución de amoníaco y razona el valor del pH en el punto de equivalencia.
- Calcula la concentración de la disolución de amoníaco.
- Calcula el pH inicial y establece las coordenadas del punto de equivalencia correspondientes a la curva de valoración de 5,00 mL de una disolución de NaOH 0,456 M con la disolución de HCl 0,114 M.

A.27*.- El ácido acético es un ácido monoprótico débil que proviene de la oxidación del etanol (alcohol etílico) y se encuentra en el vinagre de vino.

Valoramos 15 mL de una disolución de ácido acético con una disolución de NaOH 0,860 M, y la curva de valoración obtenida es la que representa la figura.



- Calcula la molaridad de la disolución de ácido acético.
- Observa la curva e indica el pH de la disolución de ácido acético. Calcula el grado de ionización del ácido en esta disolución.
- Calcula la constante de acidez, K_a , del ácido acético.

A.28*.- Al mezclar 10,0 mL de una disolución de hidróxido de sodio 0,001 M con 10,0 mL de ácido clorhídrico de concentración desconocida, se obtiene una disolución de pH 10,0. Calcula la concentración de la disolución del ácido.

A.29*.- Se disuelven 5 g de NaOH en agua suficiente para preparar 300 mL de disolución. Calcula:

- La molaridad de la disolución y el valor del pH.
- La molaridad de una disolución de HBr, de la que 30 mL de la misma son neutralizados con 25 mL de la disolución de la base.

A.30*.- Se tiene una disolución de ácido acético $5,5 \cdot 10^{-2}$ M. Calcula:

- El grado de disociación del ácido acético.
- El pH de la disolución.
- La molaridad que debería tener una disolución de ácido clorhídrico para que su pH fuera igual al de la disolución anterior de ácido acético.
- El volumen que se necesita de una disolución de NaOH 0,1 M para neutralizar 200 mL de la disolución de ácido clorhídrico,

Datos: K_a (ácido acético) = $1,86 \cdot 10^{-5}$.

9

DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS

Normalmente, si a una disolución acuosa se le añade una cierta cantidad de un ácido o de una base, su pH se modificará. Sin embargo, existen ciertas disoluciones en las que, mediante un sencillo mecanismo, se impide que tenga lugar algún cambio apreciable del pH. Son las disoluciones **amortiguadoras**.

Disoluciones amortiguadoras, reguladoras o tampón son aquellas que son capaces de mantener su pH prácticamente constante aunque se les añadan pequeñas cantidades de un ácido o de una base o cuando se diluyen.

Estas disoluciones contienen, en concentraciones relativamente elevadas, un *ácido débil* y una sal soluble que produce por disociación *la base conjugada* de aquél; o bien, una *base débil* y una sal soluble que se disocia produciendo *el ácido conjugado* de aquélla.

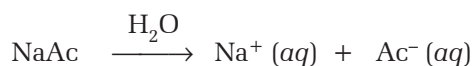
Ejemplos de estas disoluciones son: CH_3COOH y CH_3COONa , H_3PO_4 y NaH_2PO_4 , NH_3 y NH_4Cl , etc.

Comportamiento del sistema $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$

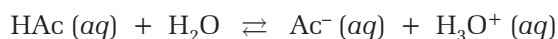
Consideremos un sistema formado por un ácido débil, el ácido acético, que representaremos por HAc, y una sal soluble del ácido, por ejemplo el acetato de sodio, que representaremos por NaAc.

La disolución acuosa contiene:

- Una sal, el acetato de sodio, NaAc, totalmente disociada por ser electrólito fuerte.



- Un ácido débil, el HAc, sólo parcialmente ionizado.



La presencia del **ion común**, Ac^- , proporcionado por la sal disociada hace que el equilibrio esté *muy desplazado hacia la izquierda*. En consecuencia, el ácido, HAc, apenas está disociado y la presencia de iones H_3O^+ en la disolución es muy escasa.

- Si se añade una pequeña cantidad de ácido, la concentración de H_3O^+ aumenta y el equilibrio se desplaza aún más a la izquierda para disminuirla: la concentración de H_3O^+ apenas varía y, por tanto, el pH tampoco lo hace de modo significativo.

- Si se añade una pequeña cantidad de base, la concentración de H_3O^+ disminuye y el equilibrio se desplazará ahora a la derecha para producir iones H_3O^+ , que neutralizan la presencia de iones OH^- , con lo que prácticamente tampoco varía el pH.

Como la sal está totalmente disociada y el ácido apenas lo está, el valor del pH inicial del sistema puede deducirse del modo siguiente:

$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAc}]}; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} \simeq K_a \frac{[\text{Ácido}]}{[\text{Sal}]}$$

donde [Ácido] y [Sal] son las concentraciones molares iniciales del ácido acético, CH_3COOH , y del acetato de sodio, CH_3COONa , respectivamente.

Para un sistema formado por una base B y su ácido conjugado, el catión monovalente HB^+ , se cumple:

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{B}]}{[\text{HB}^+]} \simeq K_b \frac{[\text{Base}]}{[\text{Sal}]}$$

A.31.- Explica el comportamiento de un sistema amortiguador formado por una disolución de amoníaco y cloruro de amonio.

A.32.- ¿Cuáles de las siguientes disoluciones son sistemas amortiguadores?

a) $\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4$; b) KF/HF ; c) $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$. Explica la respuesta.

En muchas reacciones de laboratorio, en procesos industriales y en sistemas biológicos, tiene especial importancia el mantenimiento de un pH constante.

Por ejemplo, la sangre mantiene aproximadamente constante el valor de 7,40 de su pH, debido a la presencia de sistemas amortiguadores; el más conocido de ellos es el formado por H_2CO_3 y HCO_3^- .

ACTIVIDADES DE RECAPITULACIÓN

1. De acuerdo con la teoría de Brønsted-Lowry, indica cuáles de las siguientes especies: HSO_4^- , HNO_3 , S^{2-} , NH_3 , H_2O y H_3O^+ .

- Actúan sólo como ácido.
- Actúan sólo como base.
- Actúan como ácido y base.

2. Completa los siguientes equilibrios ácido-base identificando, de forma razonada, los pares conjugados:

- $\quad + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$
- $\quad + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$
- $\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \quad$

3. A 100 mL de una disolución acuosa 0,10 M de cianuro de sodio, NaCN , se le añaden 100 mL de una disolución de bicarbonato de sodio 0,10 M. ¿Reaccionará el anión bicarbonato con el anión cianuro para formar ácido cianhídrico?

A partir de los datos de la tabla 1, calcula la constante de equilibrio de esta reacción y la concentración de HCN en la disolución resultante.

$$K_c = 0,11$$

- ¿Qué significado tienen los términos fuerte y débil referidos a un ácido o una base?
- Si se añade agua a una disolución de $\text{pH} = 4$, ¿qué le ocurre a la concentración de iones oxonio?

5. Considera cuatro disoluciones A, B, C y D caracterizadas por: A: $\text{pH} = 4$; B: $[\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ M}$; C: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M}$; D: $\text{pH} = 9$.

- Ordénalas de menor a mayor acidez.
- Indica cuáles son ácidas, básicas o neutras.

6. a) Explica el procedimiento a seguir, indicando el material de laboratorio necesario, para preparar 250 mL de una disolución acuosa 0,2 M de NaOH .

- ¿Cuál es la concentración de aniones hidróxido?
- ¿Cuál es su pH?

b) 0,2 M; c) $\text{pH} = 13,3$

7. Se dispone de 80 mL de una disolución acuosa de NaOH 0,8 M. Calcula:

a) El volumen de agua que hay que añadir para que la concentración de la nueva disolución sea 0,5 M. Supón que los volúmenes son aditivos.

b) El pH de la disolución 0,5 M.

a) $V = 48$ mL; b) $\text{pH} = 13,7$

8. Se tiene una disolución de un ácido monoprótico cuya constante es $2,01 \cdot 10^{-3}$ y su grado de disociación 0,15.

Calcula:

a) La concentración de la disolución del ácido.

b) El pH de otra disolución del mismo ácido cuya concentración es $1,0 \cdot 10^{-3}$ M.

a) 0,076 M; b) $\text{pH} = 3,1$

9. En una disolución acuosa 0,01 M de ácido cloroacético (ClCH_2COOH), éste se encuentra disociado en un 31 %.

Calcula:

a) La constante de disociación del ácido.

b) El pH de esa disolución.

a) $K_a = 1,39 \cdot 10^{-3}$; b) $\text{pH} = 2,5$

10. Calcula: a) el pH de una disolución 0,1 M de ácido acético, cuyo grado de disociación es 1,33 %.

b) La constante K_a del ácido acético.

a) $\text{pH} = 2,88$; b) $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$

11. Se disuelven en agua 23 g de ácido metanoico, HCOOH , en agua hasta obtener 10 L de disolución. La concentración de H_3O^+ es 0,003 M. Calcula:

a) El grado de disociación del ácido en disolución.

b) El valor de la constante K_a .

a) $\alpha = 0,06$; b) $K_a = 1,9 \cdot 10^{-4}$

12. Razona, mediante un ejemplo, si al disolver una sal en agua:

a) Se puede obtener una disolución de pH básico.

b) Se puede obtener una disolución de pH ácido.

c) Se puede obtener una disolución de pH neutro.

13. Explica cuál o cuáles de las siguientes especies químicas, al disolverse en agua, formará disoluciones con pH menor que siete: a) HF; b) Na_2CO_3 ; c) NH_4Cl .

14. Calcula el pH de una disolución acuosa 0,05 M de acetato de sodio, NaCH_3COO . Toma los datos necesarios de la tabla 1.

$\text{pH} = 8,7$

15. Se tiene una disolución de hidróxido de potasio del 2,380 % en masa y densidad 1,020 g/mL.

a) Calcula el pH de la disolución.

b) Se utiliza esta disolución para valorar 20,0 mL de una disolución de ácido sulfúrico y se llega al punto de equivalencia con un volumen de 18,2 mL. Calcula la molaridad del ácido sulfúrico.

c) Explica el procedimiento que se seguiría en el laboratorio para llevar a cabo la valoración anterior, indicando el material y el indicador usados.

a) $\text{pH} = 13,64$; b) $1,97 \cdot 10^{-2}$ M

16. Calcula: a) el pH de una disolución 0,03 M de ácido perclórico, y el de una disolución 0,05 M de NaOH.

b) El pH de la disolución que resulta al mezclar 50 mL de cada una de las disoluciones anteriores (supón que los volúmenes son aditivos).

a) $\text{pH} = 1,52$; $\text{pH} = 12,7$; b) $\text{pH} = 12$

7

REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN



1

REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

1.1 Concepto de oxidación-reducción

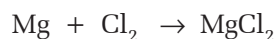
Tradicionalmente se ha entendido que la **oxidación** es la combinación de una sustancia con el oxígeno, y **reducción**, el proceso inverso; esto es, la pérdida o disminución del contenido de oxígeno de una sustancia. Por ejemplo:



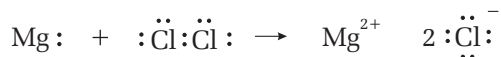
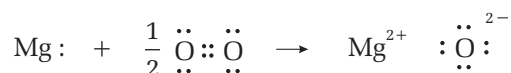
Se dice que el magnesio se ha **oxidado**, mientras que el óxido de cinc se ha **reducido**.

Lo mismo que hemos visto para los términos ácido-base, el concepto de oxidación y reducción, tan restringido en un principio, se ha ido generalizando.

Los químicos se dieron cuenta de que casi todos los elementos no metálicos producían reacciones análogas a las del oxígeno. Así:



Conocida la estructura electrónica de los átomos y la naturaleza del enlace químico, se pudo ver que esta reacción es análoga a la primera. En efecto, utilizando los diagramas de Lewis:



En los dos casos, el magnesio pierde sus dos electrones de valencia, y se transforma en su ion. Llegamos así al concepto actual de oxidación.

Se define la oxidación como la pérdida de electrones, y el proceso inverso, la reducción, como la ganancia de electrones.

De esta nueva definición se deduce inmediatamente que no puede haber procesos de oxidación o de reducción aislados, porque, si una especie química pierde electrones, otra debe ganarlos. Esto es lo que ocurre en los ejemplos anteriores: el magnesio **pierde electrones: se oxida**, y tanto el oxígeno como el cloro **ganan esos electrones: se reducen**.

Por tanto, todo proceso de oxidación va unido necesariamente a otro de reducción. Se ha de hablar, pues, de **reacciones de oxidación-reducción** (o reducción-oxidación), que abreviadamente reciben el nombre de reacciones redox. En ellas hay una **transferencia de electrones** desde la sustancia que se oxida a la que se reduce.

Muchas veces, para clarificar una reacción redox, se desdobra en dos semirreacciones: una de oxidación y otra de reducción. Por ejemplo:



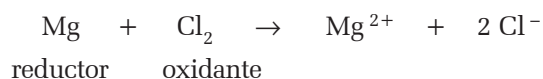
Oxidantes y reductores

Oxidante (o agente oxidante) es una sustancia que produce la oxidación de otra. Reductor (o agente reductor) es una sustancia que produce la reducción de otra.



Combustión de una cinta de magnesio

Es indudable que toda reacción redox se establece entre una sustancia oxidante y otra reductora. Así, en la reacción estudiada:



el Cl_2 actúa de oxidante, pues oxida el Mg a Mg^{2+} , y, a su vez, el Mg actúa de reductor, pues reduce el Cl_2 a Cl^- .

Lo mismo que en el caso de ácido-base, el concepto de oxidante o reductor es **relativo**: depende de con qué se enfrente. Por ejemplo, el peróxido de hidrógeno (agua oxigenada), H_2O_2 , que actúa habitualmente como oxidante, puede hacerlo como reductor frente a oxidantes más potentes que él, como el permanganato potásico, KMnO_4 .

Como veremos más adelante, es posible ordenar las sustancias según su **fuerza oxidante relativa**.

Oxidante:

El que oxida.

El que se reduce.

Interviene en la semirreacción de reducción.

Reductor:

El que reduce.

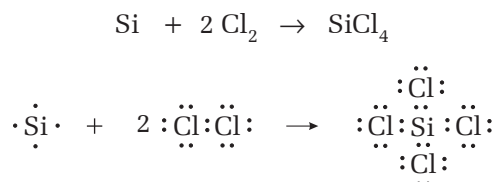
El que se oxida.

Interviene en la semirreacción de oxidación.

1.2 Número de oxidación

Muchas veces es difícil deducir si una reacción es de oxidación-reducción, especialmente cuando intervienen compuestos covalentes.

Por ejemplo, la reacción:



Vemos que no hay pérdida ni ganancia total de electrones, pues se forma un compuesto covalente; pero como los enlaces Si-Cl son **polares**, al ser el Cl más electronegativo que el Si, hay una **ganancia parcial** de electrones por parte del cloro (a costa de una **pérdida parcial** por parte del silicio).

Para averiguar de una manera más fácil y rápida si una reacción es de oxidación-reducción, se recurre al concepto de **número de oxidación**, también llamado **índice de oxidación**.

Cada átomo de un compuesto se caracteriza por un estado de oxidación, debido a los electrones ganados o perdidos (totalmente en los compuestos iónicos o parcialmente en los covalentes) respecto al átomo aislado.

El **número de oxidación** de un átomo en un compuesto es la carga eléctrica que tendría dicho átomo si los electrones de los enlaces covalentes se asignasen al átomo más electronegativo.

Así, por ejemplo, en el HCl, los dos electrones del enlace se asignan al átomo del Cl (que es el más electronegativo), con lo que su número de oxidación, en este compuesto, es -1 , y el número de oxidación del H es $+1$.

De este modo, para asignar los números de oxidación, se emplea un conjunto de reglas sencillas, que podemos resumir del modo siguiente:

1. El número de oxidación de las **sustancias simples** es cero (p. ej., Ca, N_2 , P_4 , S_8 , etc., en cualquiera de sus variedades), y el de un **ion monoatómico**, el mismo que su carga (p. ej., para S^{2-} y Ag^+ , -2 y $+1$, respectivamente).
2. El número de oxidación del **hidrógeno** en sus compuestos es $+1$ (excepto en los hidruros metálicos, que es -1).
3. El número de oxidación del **oxígeno** en sus compuestos es -2 (excepto en los peróxidos, que es -1).
4. El número de oxidación de los **metales alcalinos** es siempre $+1$, y el de los **metales alcalinotérreos** es siempre $+2$.
5. En los **haluros**, el número de oxidación del halógeno es -1 .
6. La **suma algebraica** de los números de oxidación de los átomos de una **molécula es cero**, y si se trata de un ion, **igual a la carga del ion**.

Conviene no confundir:

a) Número de oxidación con carga eléctrica; b) número de oxidación con valencia.

a) Por ejemplo, en NO y CaO, el n.o.(O) = -2 . Pero en el NO no existe una carga de -2 sobre el O (ni otra de $+2$ sobre el N), pues se trata de un compuesto covalente. En cambio, en el CaO sí ocurre esto, porque es iónico.

b) Consideremos, por ejemplo, los siguientes compuestos del carbono:

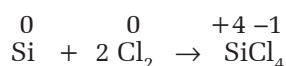
CH_4 ; CH_3Cl ; CH_2Cl_2 ; CHCl_3 ;

CCl_4 . En todos ellos, el carbono presenta invariablemente su valencia de 4, mientras que su número de oxidación es distinto en cada compuesto.

Con estas reglas, se puede calcular fácilmente el número de oxidación (*n.o.*) de cualquier elemento en un compuesto. Así, en NH_3 y ClO_3^- los números de oxidación son: $\text{N} = -3$, $\text{H} = +1$, $\text{Cl} = +5$ y $\text{O} = -2$, como se deduce inmediatamente:

$$\begin{aligned} \text{Para } \text{NH}_3: \quad n.o.(\text{N}) + 3 n.o.(\text{H}) &= 0 \\ n.o.(\text{N}) + 3(+1) &= 0; \quad n.o.(\text{N}) = -3 \\ \text{Para } \text{ClO}_3^-: \quad n.o.(\text{Cl}) + 3 n.o.(\text{O}) &= -1 \\ n.o.(\text{Cl}) + 3(-2) &= -1; \quad n.o.(\text{Cl}) = +5 \end{aligned}$$

A pesar de su carácter un tanto artificial, los números de oxidación tienen una gran utilidad para decidir claramente si una reacción es de oxidación-reducción. Así, en el ejemplo de la reacción del silicio con cloro:



se comprueba que los **números de oxidación** (indicados encima de los símbolos) de ambos elementos, cloro y silicio, **cambian**, luego se trata de una reacción redox. El silicio se **oxida** y el cloro se **reduce**.

El *n.o.* del flúor es siempre -1 (por ser el elemento más electronegativo), pero el *n.o.* de los otros halógenos puede ser positivo cuando se combinan con oxígeno o con un halógeno más electronegativo. Por ejemplo, en ClF , BrF_3 y IF_5 , los *n.o.* del Cl, Br y I son $+1$, $+3$ y $+5$, respectivamente.

A.1.- Indica el número de oxidación de cada elemento en las siguientes especies químicas:

- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ion dicromato.
- K_2SO_3 , sulfito de potasio.
- H_2O_2 , peróxido de hidrógeno.
- PCl_5 , pentacloruro de fósforo.
- PH_3 , trihidruro de fósforo (fosfano).
- CH_3OH , metanol.
- CH_3COOH , ácido acético.

Una reacción será de oxidación-reducción si cambia el número de oxidación de alguno de los elementos que intervienen en la misma.

Con este concepto del número de oxidación se puede establecer una definición más general de oxidación-reducción:

Un elemento se oxida cuando aumenta su número de oxidación y se reduce cuando disminuye su número de oxidación.

Por último, hay que tener en cuenta que:

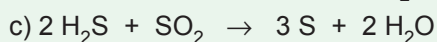
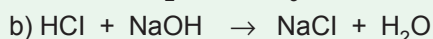
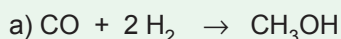
- El aumento o disminución del *n.o.* es **algebraico**; es decir, que, por ejemplo, el cambio desde -2 a 0 es un aumento, mientras que desde -1 a -3 es una disminución.
- En compuestos con más de un átomo de un mismo elemento, el número de oxidación puede resultar **fraccionario**. Por ejemplo, en la acetona, CH_3COCH_3 , el *n.o.* de C es $-4/3$.

A.2.- Explica las diferencias más importantes entre los siguientes términos:

- Oxidante y reductor.
- Número de oxidación y valencia.

EJEMPLO 1*

Dadas las siguientes reacciones:



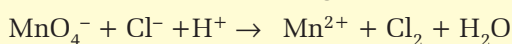
Justifica si son redox o no y, en caso afirmativo, indica qué elementos se oxidan y cuáles se reducen.

a) Es una reacción redox. No varía el *n.o.* del oxígeno, sí lo hacen los del hidrógeno y el carbono: se oxida el H, que pasa de *n.o.* 0 en el H_2 (regla n° 1), a *n.o.* +1 (regla n° 2), en el CH_3OH ; se reduce el C, que pasa de *n.o.* +2 (reglas n° 3 y 6), en el CO, a *n.o.* -2, en el CH_3OH (reglas n° 3 y 6).

b) No es una reacción redox. Ningún elemento cambia su *n.o.* En este caso se trata de una reacción de neutralización.

c) Ésta sí es una reacción redox. No cambia el *n.o.* del H ni el del O. Se oxida el azufre del H_2S , ya que pasa de *n.o.* -2 (reglas n° 2 y 6) a 0, en el S (regla n° 1). Se reduce el S del SO_2 , que pasa de *n.o.* +4 (reglas n° 3 y 6) a *n.o.* 0, en el S.

A.3*.- La siguiente reacción redox tiene lugar en medio ácido:

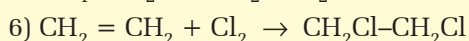
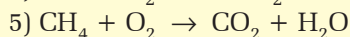
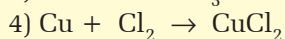
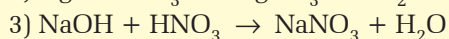
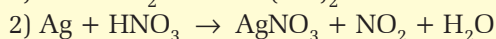
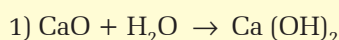


Indica, razonando la respuesta, la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes:

a) El Cl^- es el agente reductor.

b) El MnO_4^- experimenta una oxidación.

A.4*.- Dadas las siguientes reacciones (sin ajustar):



a) Justifica cuáles son de oxidación-reducción.

b) Identifica el agente oxidante y el reductor donde proceda.

A.5.- Para la reacción: $\text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$, analiza las siguientes afirmaciones:

a) Los iones Cu^{2+} actúan como reductores.

b) El Cu es el reductor conjugado de los iones Cu^{2+} .

c) Los iones SO_4^{2-} actúan como oxidantes.

d) El Zn se ha oxidado a Zn^{2+} .

e) Los iones Cu^{2+} se han oxidado a Cu.

f) El Zn es el agente reductor.

1.3 Ajuste de reacciones redox

Muchas ecuaciones químicas pueden ajustarse por tanteo. Sin embargo, en algunas reacciones redox es difícil lograr el ajuste de este modo y es conveniente disponer de un método sistemático que permita alcanzar un resultado coherente en un tiempo razonable. El **método del ion-electrón**, también conocido como el método de las semirreacciones, es el más utilizado cuando las reacciones redox tienen lugar en disolución.

Método del ion-electrón

Muchas de las reacciones de oxidación-reducción tienen lugar en **disolución acuosa**, y son, en general, **reacciones entre iones**. En este caso, la reacción global de oxidación-reducción puede separarse en dos **semirreacciones**, una de oxidación y otra de reducción.

El método del ion-electrón consiste en separar la reacción total en dos semirreacciones (la de oxidación y la de reducción) que se ajustan separadamente para después combinarlas, de modo que el número de electrones intercambiados en ellas sea el mismo, y obtener así la reacción global ajustada.

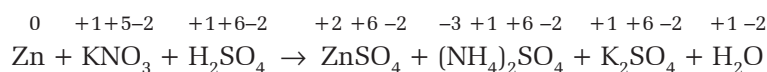
Ajustes en medio ácido

Vamos a tratar de ajustar, como ejemplo del método, la reacción del cinc con nitrato de potasio en medio ácido sulfúrico, con formación de sulfato de cinc, sulfato de amonio, sulfato de potasio y agua.

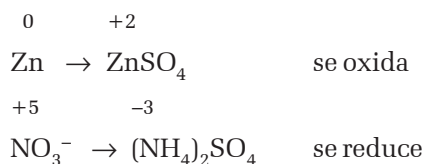


El ajuste se realiza en varias etapas:

- **Etapa 1.** *Identificamos los átomos que experimentan modificaciones en su número de oxidación.*



Los elementos que se oxidan y se reducen son el Zn y el N:



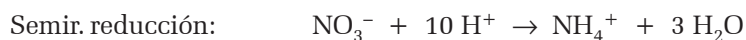
- **Etapa 2.** *Ajuste de las semirreacciones de oxidación y reducción por separado.*

Se escriben las semirreacciones de oxidación y reducción. Si la reacción transcurre en disolución, las sustancias que sean iónicas se escribirán como iones:

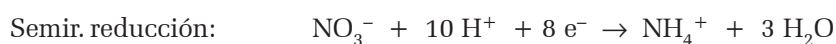


Luego, se ajusta cada una respecto **a los átomos y a la carga eléctrica**. En primer lugar se ajustan los átomos que se oxidan o se reducen, después se ajustan por este orden, los oxígenos, hidrógenos y cargas eléctricas, según el siguiente procedimiento:

En el miembro de la semirreacción con **menos átomos de oxígeno** se añade una molécula de agua por cada átomo de oxígeno que falte. Los átomos de hidrógeno introducidos con el agua en un miembro de la semirreacción se ajustan con iones hidrógeno (H^+) en el miembro contrario:



Cuando la semirreacción está ajustada en átomos, se iguala la carga eléctrica entre los dos miembros añadiendo los electrones necesarios en el miembro de la semirreacción con exceso de carga positiva:



- **Etapa 3.** Se iguala el número de electrones que aparece en las dos semirreacciones de oxidación y de reducción.

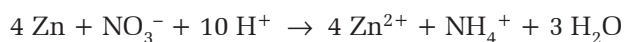
El número de electrones intercambiados en las dos semirreacciones debe ser el mismo, ya que los electrones que ceden las especies que se oxidan se transfieren a las que se reducen.

En este caso, para igualar el número de electrones, es necesario multiplicar la primera semirreacción por 4.



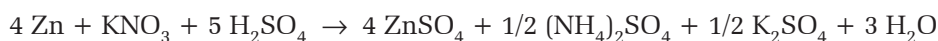
- **Etapa 4.** Se escribe la ecuación iónica global por combinación de las dos semirreacciones.

Para obtener la ecuación iónica ajustada, una vez ajustadas las dos semirreacciones en átomos y en cargas, e igualado el número de electrones, se suman ambas. Se eliminan los electrones que aparezcan en los dos miembros. Se simplifican las moléculas de agua y los iones H^{+} y OH^{-} cuando aparezcan en ambos miembros.



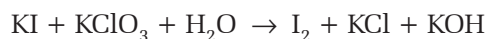
Esta es la llamada **ecuación iónica redox**. Tiene la ventaja de poner claramente de manifiesto que la reacción se produce con cualquier nitrato (soluble) o con ácido nítrico, pues el oxidante es el ion NO_3^{-} , y que se puede acidular con cualquier ácido (fuerte).

Si se desea se puede escribir la ecuación redox con los iones espectadores (que algunos autores llaman «ecuación molecular»), para ello reemplazamos las especies iónicas de la ecuación anterior por las sustancias que intervienen en el proceso, teniendo en cuenta los iones espectadores (no participan en la reacción) presentes en los reactivos y se mantienen los coeficientes calculados. En algunas ocasiones es necesario ajustar por tanteo los iones espectadores que deben aparecer en los productos en la reacción global. En nuestro ejemplo son el catión potasio y el anión sulfato. Los cationes producidos en la reacción redox: Zn^{2+} y NH_4^{+} y el catión potasio deberán unirse con el único anión disponible: el sulfato.

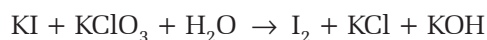
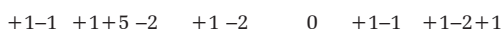


Ajustes en medio básico

Sólo cambia la etapa 2. Veamos un ejemplo, la reacción entre el clorato de potasio y el yoduro de potasio:



- **Etapa 1**



Los elementos que se oxidan y se reducen son el I y el Cl:

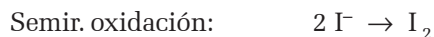


- **Etapa 2**

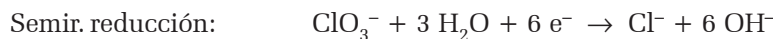


El yodo no se pone en forma iónica puesto que es una sustancia covalente.

Ajustamos ahora los átomos. Para ello comenzaremos con el yodo y luego, en el miembro de la semirreacción con **exceso de átomos de oxígeno** se añade una molécula de agua por cada átomo de oxígeno en exceso. El excedente de O y H introducido en este miembro se compensa con iones OH⁻ en el miembro contrario:

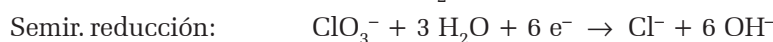


Ahora ajustamos la carga eléctrica:



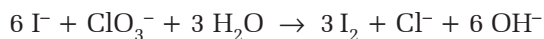
• Etapa 3

Multiplicamos por 3 la semirreacción de oxidación para igualar el número de electrones:

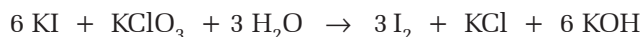


• Etapa 4

Sumamos ambas semirreacciones y obtenemos la reacción global iónica ajustada:

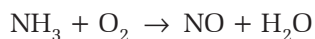


Para obtener la ecuación completa tendremos en cuenta las especies químicas presentes:

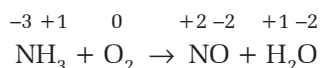


Ajustes si no hay sustancias iónicas

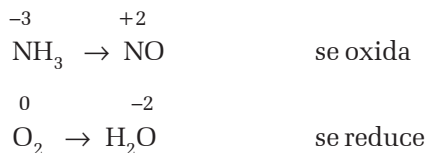
En este caso se puede ajustar la reacción como si estuviera en medio ácido (los iones hidrógeno deben cancelarse en la ecuación global). Por ejemplo, ajustemos la reacción siguiente en fase gaseosa:



• Etapa 1



Los elementos que se oxidan y se reducen son el N y el O:

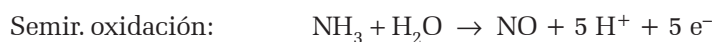


• Etapa 2

Ajustamos los átomos:

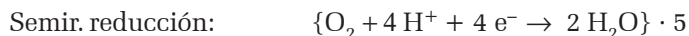
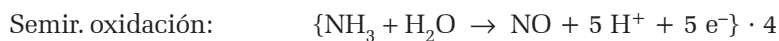


Ajustamos ahora la carga:

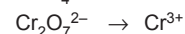


Etapa 3

Debemos multiplicar la primera por 4 y la segunda por 5, para igualar el número de electrones:

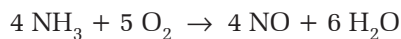


En medio ácido:



• Etapa 4

Sumando ambas semirreacciones, obtenemos la reacción global ajustada (debemos cancelar lo que aparezca igual en ambos lados de la reacción):



En este caso desaparece la última etapa pues no existían sustancias iónicas.

En medio básico:



A.6.- Ajustar las ecuaciones que corresponden a las siguientes reacciones químicas:

a) Yoduro de potasio con dióxido de manganeso en medio sulfúrico que produce yodo y sal de manganeso (II).

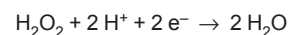
b) Sulfato de cromo (III) y clorato de potasio en presencia de hidróxido de potasio produciéndose los aniones cromato y cloruro.

c) Ácido nítrico y cinc produciendo los nitratos de cinc y amonio.

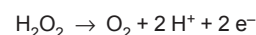
d) Monóxido de nitrógeno e hidrógeno para dar amoníaco y agua.

El peróxido de hidrógeno puede actuar como agente oxidante o como reductor:

- Como oxidante:



- Como reductor:



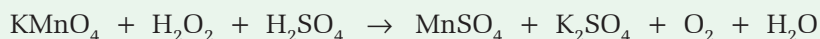
EJEMPLO 2

En disolución acuosa y en medio ácido sulfúrico, el permanganato potásico reacciona con el peróxido de hidrógeno, dando sulfato de manganeso (II), oxígeno y agua.

a) Ajusta la reacción por el método del ion-electrón, indicando las especies oxidantes y las reductoras.

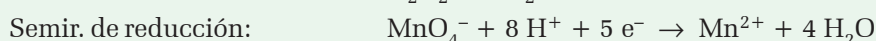
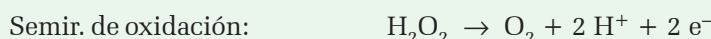
b) Calcula la cantidad de peróxido de hidrógeno se necesitan para obtener 1 litro de oxígeno medido en condiciones normales.

a) La ecuación sin ajustar, es:

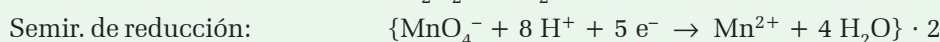
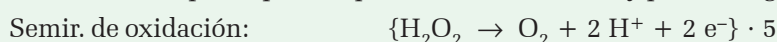


Las especies que cambian su *n.o.* son: el ion permanganato, MnO_4^- , que actúa como oxidante; en concreto, el átomo de Mn pasa de *n.o.* +7 a +2, en el ion Mn^{2+} ; y el peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , que actúa como agente reductor: el O pasa de *n.o.* -1, en H_2O_2 , a 0, en el O_2 .

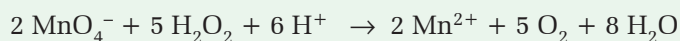
Las semirreacciones son:



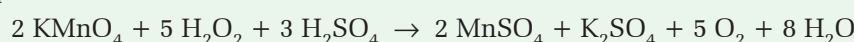
Debemos multiplicar por 5 la primera semirreacción y por 2 la segunda, para igualar el número de electrones:



Sumando ambas (compensando los iones hidrógeno de los dos miembros) obtenemos la **reacción iónica global ajustada**:



Para obtener la **ecuación molecular ajustada**, debemos añadir, a los dos miembros de la ecuación anterior, los iones espectadores K^+ y SO_4^{2-} :



b) Procedemos como en cualquier estequiometría. Calculamos la cantidad de sustancia que corresponde al volumen de oxígeno que queremos obtener:

$$n = \frac{V}{V_m} = \frac{1}{22,4} = 0,045 \text{ mol de O}_2$$

En la ecuación anterior, observamos que 5 mol de O_2 son producidos con 5 mol de H_2O_2 . Por lo tanto, 0,045 mol de O_2 se producirán con 0,045 mol de H_2O_2 .

EJEMPLO 3

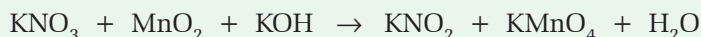
El nitrato de potasio reacciona con dióxido de manganeso e hidróxido de potasio para dar nitrito de potasio, permanganato de potasio y agua.

a) Ajusta la ecuación por el método del ion-electrón.

b) Calcula la masa de nitrato de potasio necesaria para obtener 100 g de permanganato de potasio si el rendimiento de la reacción es del 75 %.

Datos: Masas atómicas: K = 39; N = 14; O = 16; Mn = 55.

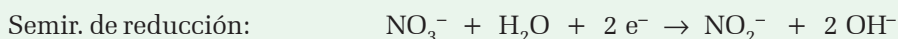
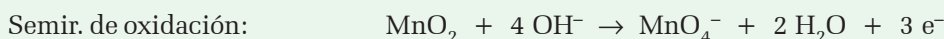
a) La ecuación sin ajustar, es:



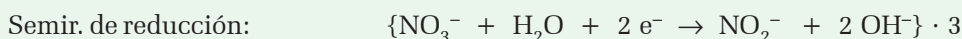
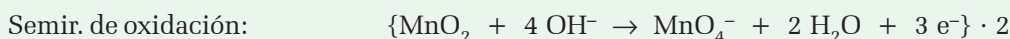
Las especies que cambian su *n.o.* son: el anión nitrato, NO_3^- , que actúa como oxidante, el átomo de N se reduce y pasa de *n.o.* +5, en el NO_3^- , a +3, en el anión nitrito, NO_2^- ; y el dióxido de manganeso, MnO_2 , que actúa como agente reductor, el átomo de Mn se oxida y pasa de *n.o.* +4, en el MnO_2 , a +7, en el anión permanganato, MnO_4^- .

Para obtener las semirreacciones debemos tener en cuenta que el medio es básico, por lo que en el miembro de la semirreacción con exceso de átomos de oxígeno se añade una molécula de agua por cada átomo de oxígeno en exceso. El excedente de O y H introducido en este miembro se compensa con iones OH^- en el miembro contrario.

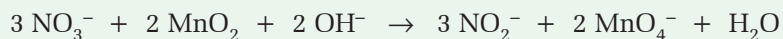
Las semirreacciones serán:



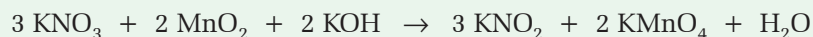
Multiplicando por dos la primera semirreacción y por tres la segunda para igualar el número de electrones:



Sumando ambas y simplificando, se obtiene la ecuación iónica global ajustada:



Completando con los cationes K^+ que no intervienen directamente en el proceso redox (iones espectadores), se obtiene la ecuación completa ajustada.



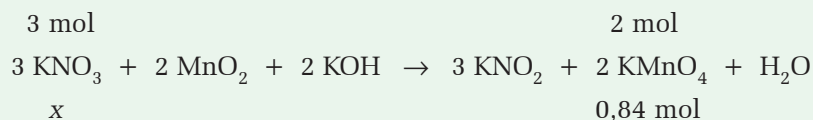
b) Si se obtienen 100 g de permanganato de potasio y la reacción tiene un rendimiento del 75 %, la cantidad teórica de permanganato de potasio que se debería obtener sería:

$$m = 100 \text{ g} \cdot 100/75 = 133,33 \text{ g de KMnO}_4$$

Calculamos ahora la cantidad de sustancia de permanganato de potasio así obtenida. Como la masa molar del KMnO_4 es 158 g/mol:

$$n = 133,33/158 = 0,84 \text{ mol de KMnO}_4$$

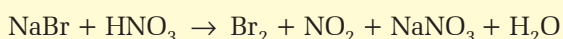
La cantidad de sustancia de KNO_3 necesaria se obtiene a partir de la proporción estequiométrica. Vemos que, a partir de 3 moles de KNO_3 se obtienen 2 moles de KMnO_4 :



de donde: $x = 1,26$ mol de KNO_3 y teniendo en cuenta que la masa molar del KNO_3 es 101 g/mol, la masa de KNO_3 que reacciona será:

$$m = 1,26 \cdot 101 = 127,26 \text{ g de KNO}_3$$

A.7*.- El bromuro de sodio reacciona con el ácido nítrico en caliente, según la siguiente ecuación:



Calcula la masa de bromo que se obtiene cuando 100 g de bromuro de sodio se tratan con ácido nítrico en exceso.

A.8*.- La siguiente reacción tiene lugar en medio ácido: $\text{BrO}_4^- + \text{Zn} \rightarrow \text{Br}^- + \text{Zn}^{2+}$.

Calcula la riqueza de una muestra de cinc si 1 g de la misma reacciona con 25 mL de una disolución 0,1 M de iones BrO_4^- .

A.9*.- El hidróxido de cromo (III), $\text{Cr}(\text{OH})_3$, es oxidado por el cloro gaseoso, Cl_2 , en presencia de hidróxido de potasio, obteniéndose cromato de potasio, K_2CrO_4 , cloruro de potasio y agua como productos de la reacción.

a) Ajusta la ecuación iónica y molecular por el método del ion-electrón.

b) Calcula el rendimiento de la reacción si se obtienen 14 g de cloruro de potasio mediante la reacción de 2,5 L de cloro medido a 760 mm Hg y 25 °C.

A.10*.- El cinabrio es un mineral que contiene sulfuro de mercurio (II). Una muestra de cinabrio se hace reaccionar con ácido nítrico concentrado de manera que el sulfuro de mercurio (II) presente en el mineral reacciona con el ácido formando agua, monóxido de nitrógeno y sulfato de mercurio (II).

a) Igualar la reacción por el método del ion-electrón.

b) Indica la especie que se oxida y la que se reduce.

c) Calcula el volumen de ácido nítrico 13,0 M que reaccionará con el sulfuro de mercurio (II) presente en 10,0 g de un cinabrio con un 92,5 % de sulfuro de mercurio (II).

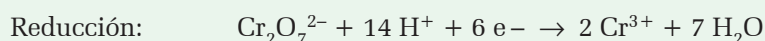
Al igual que se puede valorar una disolución ácida o básica con otra de concentración conocida empleando un indicador ácido-base para determinar el punto de equivalencia, se puede valorar una disolución de un oxidante o la de un reductor, reduciéndola u oxidándola, según sea el caso, con otra de concentración conocida. Para saber cuando se llega al punto de equivalencia se utilizan indicadores redox y el procedimiento es el mismo que el de las valoraciones ácido-base. Los indicadores redox tienen la propiedad de tener distinto color en sus formas oxidada y reducida. A veces no es necesario utilizar un indicador ya que alguna de las sustancias que intervienen en la reacción redox cambian de color al oxidarse o reducirse.

EJEMPLO 4

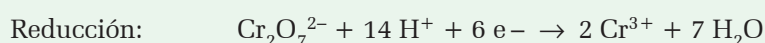
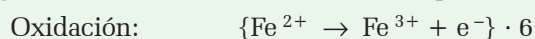
25 mL de una disolución acuosa de sulfato de hierro (II), acidulados con ácido sulfúrico, se valoran con una disolución 0,5 M de dicromato de potasio. Se gastan 12,4 mL de esta última para llegar al punto de equivalencia. Calcula la molaridad de la disolución de sulfato de hierro (II).

Comenzamos ajustando la ecuación redox.

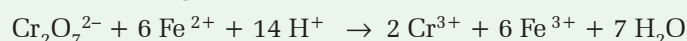
Las semirreacciones son:



Para igualar el número de electrones, multiplicamos la primera por 6:



Sumando obtenemos la ecuación iónica global:



Ahora calculamos la cantidad de sustancia de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ gastada:

$$n = 0,5 \cdot 12,4 / 1000 = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Como, según la ecuación de la reacción, 1 mol de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ reacciona con 6 moles de Fe^{2+} , podemos escribir:

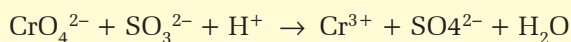
$$\frac{1 \text{ mol de } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{6 \text{ moles de } \text{Fe}^{2+}} = \frac{6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol de } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{x}$$

$$x = 3,72 \cdot 10^{-2} \text{ moles de Fe}^{2+}$$

Como se hallan disueltos en 25 mL, la molaridad de la disolución de FeSO_4 , será:

$$[\text{FeSO}_4] = [\text{Fe}^{2+}] = \frac{3,72 \cdot 10^{-2}}{0,025} = 1,49 \text{ M}$$

A.11*.- En medio ácido, el ion cromato oxida al ion sulfito según la ecuación:



a) Ajusta la ecuación iónica por el método del ion-electrón.

b) Si 25 mL de una disolución de sulfito de sodio reaccionan con 28,1 mL de disolución 0,088 M de cromato de potasio, calcula la molaridad de la disolución de sulfito de sodio.

A.12*.- A 1,2 g de un mineral de hierro se le añade ácido sulfúrico diluido, con lo cual todo el hierro que contiene el mineral se disuelve como hierro (II). Para oxidar este hierro (II) hasta hierro (III), se consumen 20 mL de disolución de permanganato de potasio 0,10 M.

a) Escribe y ajusta por el método del ion-electrón la reacción de hierro (II) a hierro (III), sabiendo que el permanganato se reduce hasta sal de manganeso (II).

b) Calcula el porcentaje de hierro en el mineral.

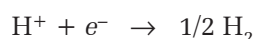
1.4 Equivalente y valoraciones redox

El equivalente de una sustancia depende de la reacción química en la que intervenga.

En **reacciones ácido-base**, el equivalente de una sustancia ácido o base es la masa (en gramos) de ésta que cede o acepta 1 mol de iones H^+ .

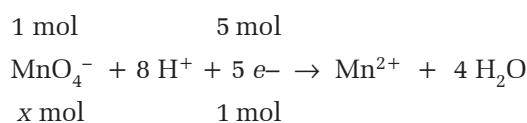
En **reacciones redox**, el equivalente de un oxidante o reductor es la masa (en gramos) del mismo que cede o gana 1 mol de electrones.

Cuando 1 mol de H^+ interviene en una reacción redox lo hace según la ecuación:



pone en juego un mol de electrones.

Así, por ejemplo, cuando el permanganato de potasio actúa como oxidante en medio ácido, lo hace siguiendo la semirreacción:



$$x = 1 \text{ mol de MnO}_4^- \cdot 1 \text{ mol}/5 \text{ mol } e^- = 1 \text{ mol de MnO}_4^- / 5$$

Entonces, como aquí la quinta parte de un mol de KMnO_4 es la cantidad que se combina con 1 mol de electrones, su equivalente en función de su masa molar, M , será: $eq = M/5$.

Y en general:
$$eq = \frac{M}{n_e}$$

donde:

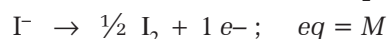
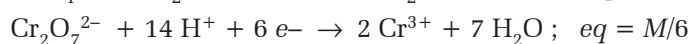
M = masa molar (g/mol).

n_e = número de moles de electrones transferidos por cada mol de oxidante o de reductor.

eq = equivalente (g/eq).

El concepto de equivalente es un concepto en desuso, y la IUPAC recomienda su abandono definitivo. Esto afecta también a la unidad de concentración normalidad.

Ejemplos:

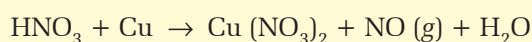


Podemos obtener el **número de equivalentes** de una sustancia dividiendo la masa de la sustancia entre el equivalente de la misma.

$$n^\circ eq = \frac{\text{masa de la sustancia (g)}}{eq \text{ (g/eq)}}$$

El concepto de equivalente es aún usado tanto en las valoraciones ácido-base como en las de oxidación-reducción o volumetrías redox.

A.13*.- Considera la reacción:



a) Ajusta la reacción por el método del ion-electrón.

b) Calcula las masas equivalentes de HNO_3 y Cu^{2+} .

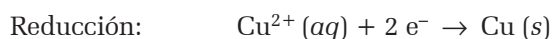
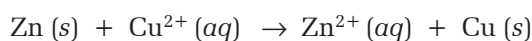
c) ¿Qué volumen de NO (medido a 1 atmósfera y 273 K) se desprenderá si se oxidan 2,50 g de cobre metálico?

2

PILAS ELECTROQUÍMICAS

Hemos visto que en las reacciones redox hay una transferencia de electrones desde el reductor al oxidante. ¿Se podría conseguir que estos electrones, en lugar de pasar directamente del reductor al oxidante, lo hiciesen a través de un **circuito externo?**; es decir, ¿se lograría producir una corriente eléctrica?

Vamos a ver un ejemplo sencillo. Cuando una lámina de cinc se sumerge en una disolución acuosa de CuSO_4 , puede observarse a simple vista que la disolución va perdiendo su color azul intenso, propio de los iones $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, al mismo tiempo que en la lámina se va depositando cobre metálico. Al cabo de cierto tiempo, puede también observarse que parte de la chapa de cinc se ha consumido. Ha tenido lugar espontáneamente la siguiente reacción redox:



Cada ion Zn^{2+} que sale de la lámina deja en ella sus dos electrones, que pasan instantáneamente **a uno de los iones Cu^{2+}** de la disolución, que de esta forma se transforma en Cu metálico y queda recubriendo la lámina. Los iones SO_4^{2-} no sufren ningún cambio; es decir, son **iones espectadores**.

Es importante destacar que los electrones puestos en juego en el proceso de oxidación-reducción **no abandonan la lámina de cinc**.

Podríamos construir una pila si consiguiéramos forzar a los electrones a pasar por un circuito eléctrico externo. Esto se consigue **separando** físicamente los dos procesos de la reacción, es decir haciendo que el proceso de oxidación y el proceso de reducción tengan lugar en compartimentos diferentes.

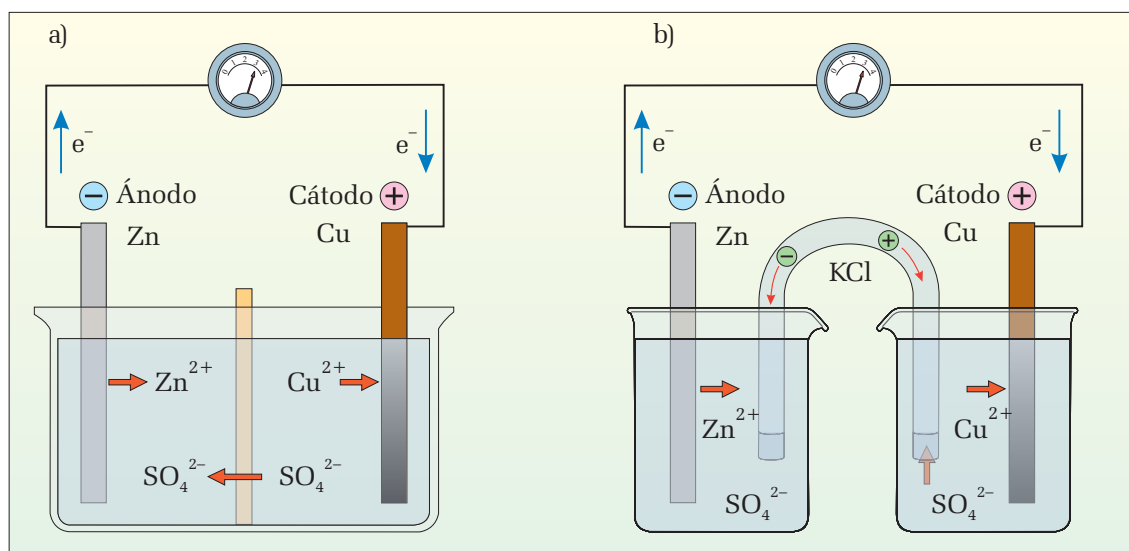


Fig. Pila Daniell. a) Con tabique poroso, b) Con puente salino.

Así se obliga a que los electrones que se liberan en el proceso de oxidación, antes de que se capturen en el proceso de reducción, pasen a través de un hilo conductor u otro circuito eléctrico, por el que circulará entonces una **corriente eléctrica**. La pila así constituida es la llamada **pila Daniell**, en honor de su inventor.

La **separación de los dos procesos** puede efectuarse mediante un tabique poroso o bien realizándolos en dos recipientes distintos, unidos por un puente **salino**, que es un tubo de vidrio que contiene una disolución concentrada de un electrólito inerte respecto al proceso redox (KCl, NH_4NO_3 , etc.). Por ambos métodos, se impide que se mezclen las disoluciones de los dos electrodos, pero se permite la conducción por los iones, para que el circuito eléctrico no se interrumpa.

Es importante destacar, por tanto, que en cualquier pila **circulan electrones** por el **circuito metálico externo**, desde el polo negativo hacia el positivo, mientras que **circulan iones** por el **circuito líquido interno** (unión líquida), que tiene que estar cerrado (por un puente salino o por un tabique poroso) para que la pila pueda funcionar.

Por otra parte, al funcionar la pila, la lámina de Zn pierde peso, puesto que de ella salen los iones Zn^{2+} , mientras que lo gana la de Cu, al depositarse en ella los iones Cu^{2+} . Al mismo tiempo, la disolución del electrodo negativo se va saturando de iones Zn^{2+} y la del positivo se hace cada vez más diluida en iones Cu^{2+} . De esta forma, al cabo de un cierto tiempo, la pila se agota.

Notación de una pila

Para simbolizar una pila se escribe primero el electrodo negativo o ánodo con las formas reducida y oxidada y a la derecha el cátodo de la misma forma y también los electrodos inertes si los hubiera. Se utiliza una barra vertical para separar sustancias en distinta fase, una coma si están en la misma fase y dos barras verticales si existe puente salino o tabique poroso. Entre paréntesis se escriben concentraciones, presiones, para los gases o estado de agregación si son necesarios.

La pila Daniell se representa mediante la notación:



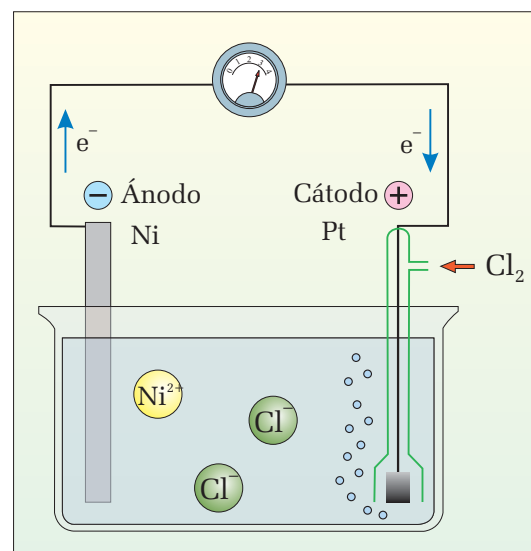
Electrodos de gases

En la pila Daniell hemos usado electrodos metálicos en contacto con disoluciones de sus iones respectivos. Pero también pueden **construirse pilas usando electrodos de gases** (cloro, flúor, oxígeno, hidrógeno, etc.). Sea, por ejemplo, la pila formada por un electrodo de níquel y otro de cloro. El de Ni, por ser un metal, es un electrodo ordinario, mientras que el de cloro es un **electrodo gaseoso**.

El electrodo de níquel es el polo negativo, y el de cloro, el positivo. Aquí no se necesita separación de las disoluciones, puesto que los iones Cl^- no pueden tomar electrones del electrodo de Ni. Esta pila viene, pues, representada por:



Los electrodos de platino son inertes al proceso redox.



2.1 Potenciales de electrodo

La fuerza electromotriz (*fem*) o potencial de una pila, E , depende de las sustancias que intervienen en las reacciones de electrodo y de sus concentraciones. Cuando éstas son iguales a la unidad, se encuentra a $25\text{ }^\circ\text{C}$ y si son gases a la presión de 1 atm, se define la *fem* o **potencial estándar**, E° . Así, por ejemplo, en la pila Daniell, si las disoluciones Zn^{2+} y de Cu^{2+} son 1 M, la *fem* vale 1,10 V; esto es: $E^\circ = 1,10\text{ V}$.

La reacción global de una pila se puede desglosar en dos procesos parciales o reacciones de electrodo, también su fuerza electromotriz puede descomponerse en dos potenciales parciales llamados potenciales de electrodo, cuya suma algebraica nos da el potencial total de la pila.

Para medir el potencial de un electrodo aislado hay que combinarlo con otro, que se toma como referencia, formando una pila. Por consiguiente, no puede medirse el potencial absoluto de un electrodo, sino solo su potencial relativo respecto a otro que se tome como referencia.

La escala de potenciales relativos se basa en tomar como electrodo de referencia el llamado electrodo estándar de hidrógeno, al que se le asigna el potencial arbitrario de cero voltios.

Este es un electrodo de gas, que consiste en una lámina de platino en contacto con hidrógeno gaseoso a 1 atmósfera y $25\text{ }^\circ\text{C}$, y sumergida en una disolución 1 M de iones H^+ :



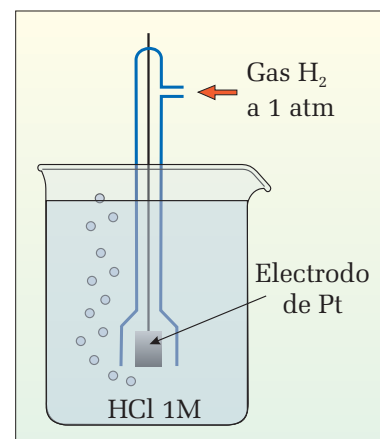
Según que actúe como polo negativo o positivo en una pila, la reacción que tiene lugar en el electrodo de hidrógeno es:



El potencial de electrodo de cualquier electrodo aislado se puede medir construyendo una pila en la que uno de los electrodos sea éste y midiendo el potencial de la pila. Así se obtiene una tabla de potenciales relativos llamada **serie electroquímica** que proporciona una ordenación de las sustancias según sus **potenciales estándar de reducción**. Cuanto **mayor sea el potencial de reducción**, más tendencia tendrá el electrodo a reducirse, es decir, mayor será su poder oxidante. Según se aprecia, el máximo corresponde al flúor (mejor oxidante), y el mínimo al litio (mejor reductor).

Siempre que en una reacción redox sólo intervenga una pareja de iones con carga de signo opuesto, no es necesario separar las disoluciones; de ahí que en la pila de níquel y cloro, representada en la figura, no aparezca tabique de separación

La *fem* también depende de la temperatura, por lo que E° se refiere a $25\text{ }^\circ\text{C}$. Asimismo, en los electrodos de gases, también depende de la presión del gas, para la que se toma el valor de 1 atmósfera.



OXIDANTES



Semirreacción de reducción	E° (V)
$\text{Li}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,05
$\text{K}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{K}$	-2,93
$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,87
$\text{Na}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,37
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66
$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{OH}^{-}$	-0,83
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,25
$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14
$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,13
$2 \text{H}^{+} + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0
$\text{CrO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5 \text{OH}^{-}$	+0,13
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+}$	+0,15
$\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^{+} + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	+0,20
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34
$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^{-} \rightleftharpoons 4 \text{OH}^{-}$	+0,40
$\text{I}_2 + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons 2 \text{I}^{-}$	+0,54
$\text{MnO}_4^{-} + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^{-}$	+0,59
$\text{O}_2 + 2 \text{H}^{+} + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$	+0,80
$\text{NO}_3^{-} + 2 \text{H}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
$\text{NO}_3^{-} + 4 \text{H}^{+} + 3 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{Br}_2 + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons 2 \text{Br}^{-}$	+1,09
$2 \text{IO}_3^{-} + 12 \text{H}^{+} + 10 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{I}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	+1,20
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^{+} + 4 \text{e}^{-} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^{+} + 6 \text{e}^{-} \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^{-}$	+1,36
$\text{ClO}_3^{-} + 6 \text{H}^{+} + 6 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cl}^{-} + 3 \text{H}_2\text{O}$	+1,45
$\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,50
$\text{MnO}_4^{-} + 8 \text{H}^{+} + 5 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^{+} + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,78
$\text{F}_2 + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons 2 \text{F}^{-}$	+2,87

REDUCTORES

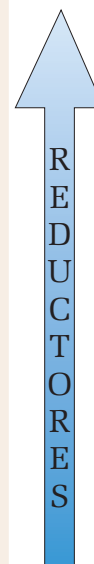
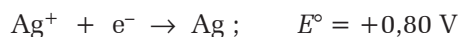
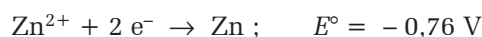


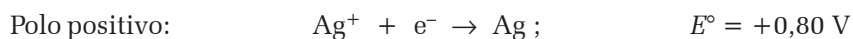
Tabla 1. Potenciales estándar de reducción

Con los datos de la tabla 1 puede calcularse la *fem* de una pila formada por cualquier pareja de estos electrodos y predecir la polaridad de los mismos.

Supongamos, por ejemplo, una pila formada por los electrodos estándar de cinc y plata. Según la tabla, sus potenciales son:



Como el potencial de reducción del electrodo de plata es el mayor, éste será el que se reduzca y obligará al electrodo de cinc a oxidarse.



Puesto que de la barra de Zn salen iones Zn^{2+} que dejan a sus dos electrones en ella, será el **polo negativo**.

Como a la barra de Ag van los iones Ag^{+} , que toman un electrón, quitándole cargas negativas, ella será el **polo positivo**.

La *fem* de la pila será la suma de ambos potenciales, y la reacción global de la pila, la suma de las correspondientes reacciones.

Conviene advertir de que la reacción del electrodo de plata se ha multiplicado por 2 (para ajustar los electrones), pero se conserva el mismo valor de E° . Al multiplicar una reacción redox por un número n , aumenta n veces la corriente eléctrica (número de electrones), pero no se modifica su potencial.

Potencial de una reacción y espontaneidad

En el ejemplo anterior, el **potencial positivo** de la reacción global nos indica su **espontaneidad**. Si se construye una pila con esa reacción, su *fem* $E^{\circ} > 0$, nos confirma que, en efecto, la reacción tiene una tendencia espontánea a ocurrir, impulsando a los electrones a través del circuito eléctrico. Esto nos sugiere que **debe existir una relación** entre la *fem* de una pila y la variación de energía libre, ΔG , de la reacción.

Como ya vimos, en las reacciones espontáneas es $\Delta G < 0$ (negativo), y cuanto mayor sea la tendencia de la reacción a ocurrir, mayores serán el valor absoluto de ΔG y el valor de E (positivo). La relación precisa entre ambas magnitudes es:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

en donde n es el número de electrones que figura en la ecuación redox y F es la llamada **constante de Faraday**, cuyo valor es 96 500 C/mol.

Para calcular la *fem* de una pila, basta con escribir las reacciones de electrodo y sus respectivos potenciales con el signo adecuado. El polo negativo (oxidación) será el electrodo de menor potencial, esto es, el más negativo (o menos positivo); mientras que el polo positivo (reducción) será el de mayor potencial (más positivo). La *fem* de la pila será la suma algebraica de ambos potenciales.

A.14*.- Se construye una pila en condiciones estándares, con un electrodo de cobre y un electrodo de aluminio.

a) Indica razonadamente cual es su cátodo y cuál es su ánodo.

b) Calcula la *fem* de la pila.

Datos: $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V}$; $\text{Al}^{3+}/\text{Al} = -1,65 \text{ V}$.

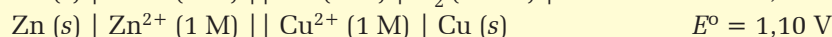
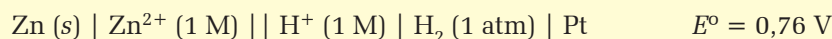
A.15*.- Dados los potenciales normales de reducción $E^{\circ} (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$ y $E^{\circ} (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$:

a) Escribe las semirreacciones y la reacción ajustada de la pila que se pueda formar.

b) Calcula la fuerza electromotriz de la misma.

c) Indica qué electrodo actúa como ánodo y cuál como cátodo.

A.16*.- Sabiendo que:



Calcula los siguientes potenciales estándar de reducción:

a) $E^{\circ} (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$.

b) $E^{\circ} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$.

A.17*.- Disponemos de una lámina de cobre, una de hierro y dos disoluciones acuosas: una de sulfato de hierro (II) 1 M y la otra de sulfato de cobre (II) 1 M.

a) Explica cómo podría construirse una pila en el laboratorio con estas sustancias.

b) Indica el cátodo y el ánodo de la pila, sus polaridades y las reacciones que tienen lugar en cada electrodo.

c) Calcula la fuerza electromotriz estándar a 25 °C de esta pila.

d) Escribe la notación de la pila formada a partir de las sustancias mencionadas.

Datos: a 25 °C: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$.

2.2 Predicción de reacciones redox

Hemos visto que los potenciales estándar de electrodo miden la tendencia relativa a realizarse de un proceso redox. Estos potenciales servirán para predecir el sentido de una reacción redox. Para ello, basta con desglosar la reacción global en dos semirreacciones. La que tenga el **potencial de reducción mayor** será la de reducción y la otra la de oxidación, marcando de esta forma el sentido de la reacción global.

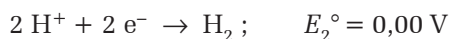
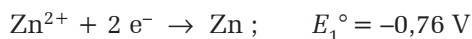
Vamos a ver algunos ejemplos sencillos. (Supondremos siempre que las concentraciones de todos los iones es 1 M, para poder utilizar los valores de los potenciales estándar. En caso contrario, hay que utilizar la llamada ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ - (RT/nF) \ln Q,$$

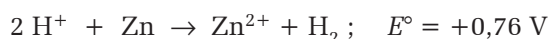
en donde n es el número de electrones que intervienen en la reacción y Q es el cociente de concentraciones).

a) **¿Atacan los ácidos a los metales?**, por ejemplo: ¿reaccionará el cinc metálico con los iones hidrógeno?

Tendremos las dos semirreacciones:

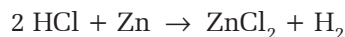


Si las suponemos en contacto en un sistema químico, como el mayor potencial de reducción corresponde al electrodo de hidrógeno, tendrá lugar este proceso de reducción, y el cinc se verá obligado a efectuar el proceso contrario; es decir, se oxidará. O sea:



El **potencial positivo** de la reacción global significa que es espontánea en el sentido en que está escrita: $\Delta G < 0$.

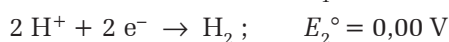
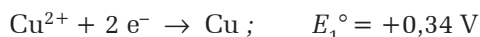
La reacción anterior es, en esencia, la de **desplazamiento del hidrógeno** de los ácidos por el cinc metálico. Por ejemplo:



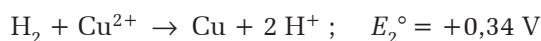
Los metales que no son atacados por los ácidos son aquellos que tienen un potencial mayor que el del hidrógeno.

Ejemplo: **¿reaccionará el cobre metálico con los iones hidrógeno?**

Ahora tendremos las dos semirreacciones:

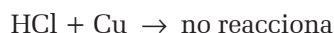


Como el electrodo de cobre posee mayor potencial de reducción que el hidrógeno, se reducirá, y obligará al de hidrógeno a oxidarse:



Por esta razón, el cobre, al igual que todos los metales de potencial estándar de

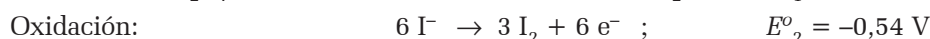
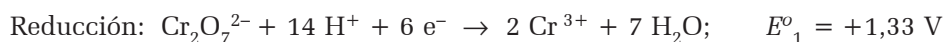
reducción positivo (metales nobles, Ag, Au, Pt, etc.), **no puede desplazar** el hidrógeno de los ácidos. Es decir:



De estos dos ejemplos de reacciones redox de desplazamiento puede deducirse fácilmente que un metal (o el hidrógeno) **desplaza** los iones positivos de los otros elementos situados por **debajo** en la serie electroquímica de la tabla 1.

b) ¿Podrá oxidarse un yoduro a I₂ mediante el dicromato potásico?

Como el mayor potencial de reducción es el del Cr₂O₇²⁻, este se reducirá, obligando al I⁻ a oxidarse (tabla 1). Los procesos parciales y la reacción global que ocurren, con sus respectivos potenciales, son:



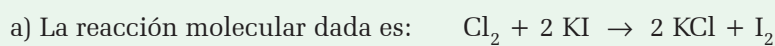
El potencial positivo de la reacción global nos indica que ocurrirá en el sentido en que está escrita. Cuando este potencial es igual o mayor de 0,5 V, la reacción está completamente desplazada hacia la derecha, esto es, hacia la formación de los productos.

EJEMPLO 5*

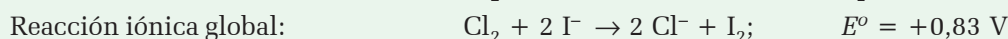
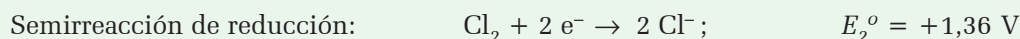
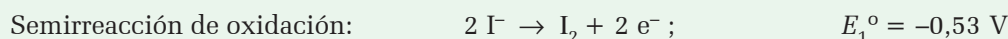
Los potenciales estándar de reducción de los siguientes pares redox, cloro/ion cloruro, bromo/ion bromuro y yodo/ion yoduro, valen 1,36; 1,06 y 0,53 voltios, respectivamente. Justifica si serán espontáneas o no las siguientes reacciones:

a) Cloro + yoduro de potasio → cloruro de potasio + yodo

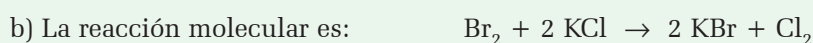
b) Bromo + cloruro de potasio → bromuro de potasio + cloro



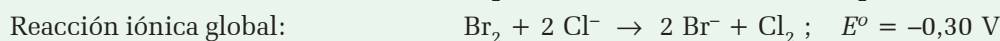
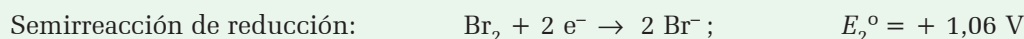
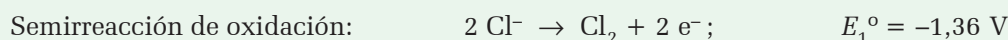
Las semirreacciones son:



Al resultar el potencial de la reacción iónica global **positivo**, la reacción es **espontánea**.



Las semirreacciones son:



Ahora, el potencial de la reacción iónica global es **negativo** y, por ello, la reacción **no es espontánea**. La reacción espontánea será la inversa.

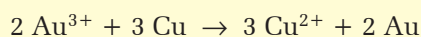
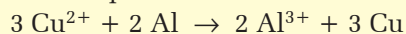
A.18.- De los siguientes metales: Ca, Ag, Au, Mg y Sn, ¿cuáles reaccionarán espontáneamente con los iones Cu²⁺?

A.19*.- Sabiendo que los potenciales estándar de reducción del Ni²⁺/Ni y del Cr³⁺/Cr son, respectivamente, -0,25 V y -0,74 V:

a) ¿Cuál será la *fem* estándar de una pila formada por ambos electrodos?

b) ¿Qué reacción se verifica en el polo negativo de dicha pila? ¿Por qué? ¿Cuál es la especie oxidante en este sistema? ¿Se produce la circulación de los electrones desde el Ni hacia el Cr? ¿Por qué?

A.20*.- Teniendo en cuenta que las reacciones:



están completamente desplazadas hacia la derecha, ordenar los metales Cu, Al y Au según su poder reductor, y los iones Cu^{2+} , Al^{3+} y Au^{3+} según su poder oxidante.

A.21*.- A partir de los valores de potenciales normales de reducción siguientes:

$E^\circ (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}$; $E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$, justifica:

- Si el cloro puede reaccionar con iones Fe^{2+} y transformarlos en Fe^{3+} .
- Si el yodo puede reaccionar con iones Fe^{2+} y transformarlos en Fe^{3+} .

3

ELECTRÓLISIS

En las pilas la **energía química** de una reacción redox espontánea puede dar lugar a una **corriente eléctrica**. Se puede, también, realizar el proceso inverso: producir una reacción redox **no espontánea** suministrando energía mediante una corriente eléctrica.

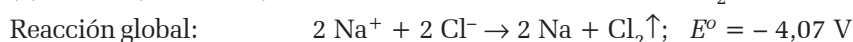
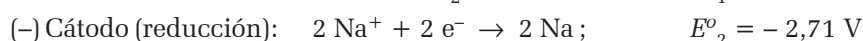
Sabemos que en los metales la corriente eléctrica consiste en un movimiento de electrones por el metal, mientras que en los electrolitos (disueltos o fundidos) la corriente eléctrica consiste un movimiento de iones positivos y negativos, y además siempre va unida a algún **cambio químico**, que tiene lugar en los electrodos. El proceso recibe el nombre de **electrólisis**.

Electrólisis de una sal fundida

La electrólisis más sencilla de interpretar es la de una sal simple fundida. Por ejemplo, consideremos NaCl fundido en un recipiente provisto de dos electrodos, que se llama **célula o cuba electrolítica**.

Procesos que ocurren en los electrodos: al hacer pasar la corriente eléctrica, se observa un desprendimiento de burbujas de cloro gaseoso en el **ánodo** (electrodo **positivo**), mientras que en el **cátodo** (electrodo **negativo**) se deposita sodio metálico, que flota en el fundido de NaCl.

La corriente eléctrica ha producido las siguientes reacciones redox, (suponiendo, para simplificar, que las concentraciones son 1M):



La reacción global es que los iones del NaCl fundido se han transformado en las sustancias simples sodio y cloro. (Así, se obtiene industrialmente cloro y sodio. Otros metales, Mg, Ca, Al, etc., también se obtienen por electrólisis de sales fundidas).

Esta reacción no es espontánea, ($\Delta G > 0$) como indica su **potencial negativo**. Justamente es la inversa la que ocurre de forma espontánea.

Para producir la electrólisis del NaCl fundido, es necesario aplicar en los electrodos una diferencia de potencial mayor que 4,07 V. Así, la energía eléctrica **superará** a la energía química, y puede forzar a que se produzca la reacción en el sentido no espontáneo.

La **electrólisis** es la producción de una reacción redox **no espontánea** mediante el paso de una corriente eléctrica a través de un electrolito.

Los términos ánodo y cátodo no se refieren a la polaridad positiva y negativa, sino al proceso redox que ocurre en ellos:

1) ánodo \rightarrow oxidación

2) cátodo \rightarrow reducción

Para recordar esto, obsérvese que en 1) las dos palabras empiezan con vocal y en 2), por consonante. Conviene fijarse entonces en que, mientras que en la electrólisis el ánodo es el electrodo positivo y el cátodo el negativo, en una pila, el ánodo es el electrodo negativo y el cátodo el positivo, lo cual se debe a que se trata de procesos inversos.

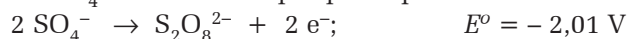
Electrólisis del agua

Como el agua no es conductora porque las concentraciones de iones H_3O^+ y OH^- son muy pequeñas, hay que añadirle un electrólito (como el H_2SO_4) para hacerla conductora. En una disolución 0,1 M de H_2SO_4 hay ya suficiente cantidad de iones para conducir la electricidad.

Procesos que ocurren en los electrodos:

(+) Ánodo (oxidación):

Los iones SO_4^{2-} no se oxidan porque su potencial de reducción es muy alto:



La que se oxida es el agua:



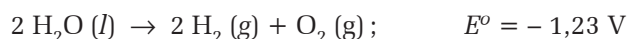
(-) Cátodo (reducción):

En el cátodo puede reducirse el ion H^+ o el H_2O .



Como vemos el H^+ se reduce con más facilidad.

La reacción global, obtenida al duplicar los coeficientes de la reacción del cátodo y sumando el resultado a la reacción en el ánodo es:



Electrólisis del agua

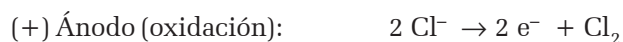
A.22.- En la electrólisis de una disolución acuosa 0,1 M de H_2SO_4 :

- Se obtiene hidrógeno en el cátodo y azufre en el ánodo.
- Se desprende oxígeno en el ánodo.
- En el cátodo se descargan los iones SO_4^{2-} .
- En el cátodo se desprende hidrógeno.
- La cantidad de H_2SO_4 disuelto permanece constante.

3.1 Aspectos cuantitativos de la electrólisis

Faraday descubrió (1834) que existe una **relación** entre la **cantidad de electricidad** que pasa por una celda electrolítica y la **cantidad de productos** liberados en los electrodos. Las leyes que entonces enunció podemos deducirlas fácilmente de las ecuaciones que hemos estado utilizando.

En la electrólisis del NaCl fundido, las reacciones que tienen lugar en cada electrodo son:



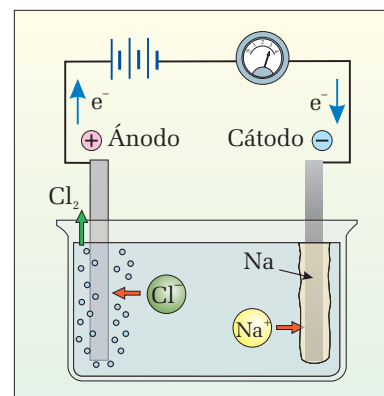
Es evidente, entonces, que para producir 1 mol de Na (23 g) se necesita 1 mol, de electrones. Esta cantidad de electricidad recibe el nombre especial de **faraday, F**.

1 Faraday es la cantidad de electricidad de 1 mol de electrones.

Su valor es:

$$F = N_A \cdot q_{e^-} = (6,02 \cdot 10^{23} \text{ electrones/mol}) \times (1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C/electrón}) = 96500 \text{ C/mol}$$

Del mismo modo, para producir 1 mol de Cl_2 (71 g) se precisan 2 moles de electrones (2 F), es decir, 2 x 96500 culombios.



Electrólisis de NaCl fundido

La electrólisis está provocada por la corriente eléctrica, para saber la **cantidad** de electricidad utilizada, q (en culombios), basta con recordar que está en función de la **intensidad** de la corriente, I (en amperios), y del **tiempo** que circula, Δt (en segundos). Esto es:

$$I = q / \Delta t ; \text{ y despejando: } q = I \Delta t$$

EJEMPLO 6*

El principal método de obtención del aluminio comercial es la electrólisis de las sales de Al^{3+} fundidas.

a) ¿Qué cantidad de electricidad debe pasar a través del fundido para depositar 1 kg de aluminio?

b) Si una célula electrolítica industrial de aluminio opera con una intensidad de corriente de 40 000 A, ¿cuánto tiempo será necesario para producir 1 kg de aluminio?

Datos: $F = 96500 \text{ C}$.

a) Cuando pasa la corriente eléctrica por la sal de Al^{3+} fundida, se produce la siguiente semirreacción en el cátodo:

Semirreacción de reducción, en el cátodo, polo (-): $\text{Al}^{3+} + 3 \text{ e}^- \rightarrow \text{Al}$

Luego, para depositar 1 mol de aluminio se necesitan 3 moles de e^- , esto es: $3 \cdot 96500 \text{ C}$. Debemos calcular la cantidad de sustancia que corresponde a 1 kg (1000 g) de aluminio y hacer la correspondiente relación estequiométrica:

$$n = \frac{1000}{27} = 37,04 \text{ mol}; \quad \frac{3 \cdot 96500 \text{ C}}{1 \text{ mol Al}} = \frac{q \text{ C}}{37,04 \text{ mol Al}}; \quad q = 10723080 \text{ C}$$

b) De la definición de intensidad de corriente: $I = q / \Delta t$, obtenemos el tiempo necesario:

$$\Delta t = q / I = 10723080 / 40000 = 268 \text{ s}$$

EJEMPLO 7*

Para platear una pulsera, colocada como cátodo, se hace pasar durante 2 horas una corriente de 0,5 A a través de un litro de disolución de nitrato de plata, inicialmente 0,1 M. Calcula:

a) La masa de plata metálica depositada en la pulsera.

b) La concentración de ion plata que queda finalmente en la disolución.

Datos: Masa atómica: $\text{Ag} = 107,8$; $F = 96500 \text{ C}$.

a) En una disolución acuosa el nitrato de plata, AgNO_3 , se disocia completamente en iones Ag^+ y NO_3^- y se deposita plata metálica en la pulsera que hace de cátodo, según la semirreacción:

Semirreacción de reducción, en el cátodo, polo (-): $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

Para depositar 1 mol de Ag , esto es 107,8 g, se requiere 1 mol de electrones, es decir, 96500 C. La cantidad de electricidad que ha circulado en 2 horas = 7200 s es:

$$q = I \cdot \Delta t = 0,5 \cdot 7200 = 3600 \text{ C}$$

La masa de plata metálica depositada en la pulsera será:

$$\frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol Ag}} = \frac{3600 \text{ C}}{n \text{ mol Ag}}; \quad \text{de donde: } n = 0,037 \text{ mol de Ag}$$

Como: $n = \frac{m}{M}$; $m = n \cdot M = 0,037 \cdot 107,8 = 4,02 \text{ g de Ag}$

b) La cantidad de sustancia inicial en iones Ag^+ en el litro de disolución 0,1 M era:

$$c = n / V; \quad n = c V = 0,1 \cdot 1 = 0,1 \text{ mol de iones Ag}^+$$

Como se han depositado 0,037 mol de iones Ag^+ , quedarán en la disolución:

$$n = 0,1 - 0,037 = 0,063 \text{ mol de iones Ag}^+$$

Y la concentración final será: $c = n / V = 0,063 / 1 = 0,063 \text{ M}$

A.23*.- Por una cuba electrolítica que contiene cloruro de cobre (II) fundido, circula una corriente eléctrica de 3 A durante 45 minutos. Calcula:

- La masa de cobre que se deposita.
- El volumen de cloro que se desprende, medido en condiciones normales.

A.24*.- Para cada una de las siguientes electrolisis, calcula:

- La masa de cinc metálico depositada en el cátodo al pasar por una disolución acuosa de Zn^{2+} una corriente de 1,87 A durante 42,5 min.
- El tiempo necesario para que se depositen 0,58 g de plata tras pasar por una disolución acuosa de nitrato de plata una corriente de 1,84 A.

A.25*.- Dos cubas electrolíticas, conectadas en serie, contienen una disolución acuosa de nitrato de plata, la primera, y una disolución de ácido sulfúrico, la segunda. Al pasar cierta cantidad de electricidad por las dos cubas se han obtenido, en la primera, 0,090 g de plata. Calcula:

- La carga eléctrica que pasa por las cubas.
- El volumen de H_2 , medido en condiciones normales, que se obtiene en la segunda cuba.

A.26*.- Cuando se realiza la electrólisis en una disolución de una sal soluble de un metal divalente, pasando una corriente de 3,00 A durante cinco horas, se depositan 18,29 g de metal.

- Calcula la masa atómica del metal.
- Indica el nombre del electrodo donde se deposita el metal, escribe la reacción que tiene lugar en él y razona si se trata de una oxidación o de una reducción.

A.27*.- Una corriente de 6 amperios pasa a través de una disolución acuosa de ácido sulfúrico durante 2 horas.

Calcule:

- La masa de oxígeno liberado.
- El volumen de hidrógeno que se obtendrá, medido a 27°C y 740 mm de Hg.



Michael Faraday

ACTIVIDADES DE RECAPITULACIÓN

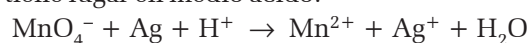
1*. Indica, razonadamente, si cada una de las siguientes transformaciones es una reacción redox, identificando, en su caso, el agente oxidante y el reductor.

- $\text{Al} + 6 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{AlCl}_3 + 3 \text{H}_2$
- $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$
- $2 \text{NaBr} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{NaCl} + \text{Br}_2$

2*. a) Indica los números de oxidación del nitrógeno en las siguientes moléculas: N_2 ; NO; N_2O ; N_2O_4 .

b) Escribe la semireacción de reducción del HNO_3 a NO.

3*. La siguiente reacción redox tiene lugar en medio ácido:



a) Ajusta esta reacción por el método del ion-electrón.

b) Calcula la masa de plata metálica que podría ser oxidada por 50 mL de una disolución acuosa de MnO_4^- 0,2 M.

b) $m = 5,39 \text{ g}$

4*. El ácido nítrico reacciona con el sulfuro de hidrógeno dando azufre elemental, monóxido de nitrógeno y agua.

a) Escribe y ajusta por el método del ion-electrón la ecuación correspondiente.

b) Determina el volumen de sulfuro de hidrógeno, medido a 60 °C y 1 atm, necesario para que reaccione con 500 mL de ácido nítrico 0,2 M.

b) $V = 4,1 \text{ L}$

5*. Dada la siguiente reacción redox en medio acuoso:



a) Ajusta la ecuación por el método del ion-electrón.

b) Calcula la molaridad de la disolución de HCl si cuando reaccionan 25 mL de la misma con exceso de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ producen 0,3 L de Cl_2 medidos en condiciones normales.

b) 2,4 M

6*. El nitrato de potasio, KNO_3 , reacciona con el monóxido de manganeso, MnO , en medio básico de hidróxido de potasio, KOH , para dar manganato de potasio, K_2MnO_4 , nitrito de potasio, KNO_2 , y agua.

a) Ajusta la ecuación por el método del ión electrón.

b) Calcula la cantidad de nitrato de potasio necesaria para obtener 170 g de nitrito de potasio si la reacción tiene un rendimiento del 80 %.

b) 2,5 mol de KNO_3

7*. El dióxido de manganeso reacciona en medio de hidróxido de potasio con clorato de potasio para dar permanganato de potasio, cloruro de potasio y agua.

a) Ajusta la ecuación molecular por el método del ion-electrón.

b) Calcula la riqueza en dióxido de manganeso de una muestra si 1 g de la misma reacciona exactamente con 0,35 g de clorato de potasio.

b) 49,8 %

8*. En una valoración, 31,25 mL de una disolución 0,1 M de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (oxalato de sodio) en medio ácido consumen 17,38 mL de una disolución de KMnO_4 de concentración desconocida. Sabiendo que el oxalato pasa dióxido de carbono y el permanganato a Mn^{2+} :

a) Ajusta la ecuación iónica por el método del ion-electrón.

b) Calcula la concentración de la disolución de permanganato de potasio.

b) 0,072 M

9. El peróxido de hidrógeno o agua oxigenada, H_2O_2 , puede actuar como oxidante (se produce agua) o como reductor (se produce oxígeno molecular). Escribe las ecuaciones moleculares ajustadas de las siguientes reacciones:

a) Oxidación del sulfuro de sodio a sulfato, por H_2O_2 .

b) Reducción del KMnO_4 a iones Mn^{2+} por la acción del H_2O_2 en medio sulfúrico.

c) Calcula el equivalente del H_2O_2 en las dos reacciones.

10*. Una pila electroquímica se representa por: $\text{Mg} \mid \text{Mg}^{2+} (1 \text{ M}) \parallel \text{Sn}^{2+} (1 \text{ M}) \mid \text{Sn}$.

a) Dibuja un esquema de la misma indicando el electrodo que hace de ánodo y el que hace de cátodo.

b) Escribe las semirreacciones que tienen lugar en cada semipila.

c) Indica el sentido del movimiento de los electrones por el circuito exterior.

11*. La notación de una pila electroquímica es: $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} (1 \text{ M}) \parallel \text{Au}^{3+} (1 \text{ M}) \mid \text{Au}$.

a) Calcula el potencial estándar de la pila.

b) Escribe y ajusta la ecuación química para la reacción que ocurre en la pila.

c) Indica la polaridad de los electrodos.

12*. El potencial de reducción estándar del Mg^{2+}/Mg es $-2,34 \text{ V}$. Razona cuál será el electrodo que actúa como ánodo y cuál como cátodo cuando se contruye una pila con el electrodo de magnesio y un electrodo normal de hidrógeno.

13*.- Se electroliza una disolución acuosa de cloruro de níquel (II) pasando una corriente de 0,1 A durante 20 horas. Calcula:

- a) La masa de níquel depositada en el cátodo.
- b) El volumen de cloro, medido en condiciones normales, que se desprende en el ánodo.

a) $m = 2,17$ g; b) $V = 0,83$ L

14*. Al realizar la electrólisis de cloruro de cinc fundido, haciendo pasar durante cierto tiempo una corriente de 3 A a través de una celda electrolítica, se depositan 24,5 g de cinc metálico en el cátodo. Calcula:

- a) El tiempo que ha durado la electrólisis.
- b) El volumen de cloro liberado en el ánodo, medido en condiciones normales.

a) $\Delta t = 23\ 803$ s; b) $V = 8,3$ L

15*. Se hace pasar una corriente eléctrica de 1,5 A a través de 250 mL de una disolución acuosa 0,1 M de iones Cu^{2+} . ¿Cuánto tiempo tiene que transcurrir para que todo el cobre de la disolución se deposite como cobre metálico?

b) ¿Qué intensidad de corriente eléctrica hay que hacer pasar a través de una disolución acuosa de iones Au^{3+} si se quiere obtener 1 g de oro metálico en 30 minutos?

a) $\Delta t = 3216,7$ s; b) $I = 0,82$ A

16*. En la industria, la electrólisis del cloruro de sodio en fusión permite la obtención de sodio metálico y cloro gaseoso.

Se hace circular durante una hora una corriente eléctrica de 195 kA por una celda electrolítica industrial que contiene cloruro de sodio fundido.

- a) Escribe las reacciones que tienen lugar en el ánodo y el cátodo de la celda.
- b) Calcula los moles de electrones que han circulado por la celda.
- c) Calcula las masas de sodio y de cloro gaseoso que se obtendrán en la electrólisis.

b) $n = 7274,6$ mol; c) $m_{\text{Na}} = 167316$ g; $m_{\text{Cl}_2} = 258248$ g

8

QUÍMICA DEL CARBONO

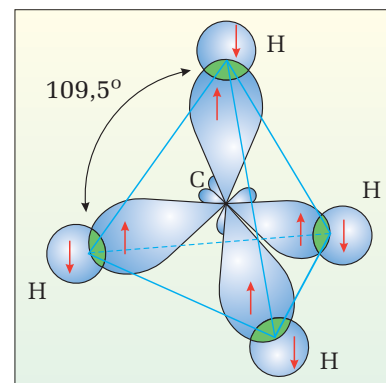


1

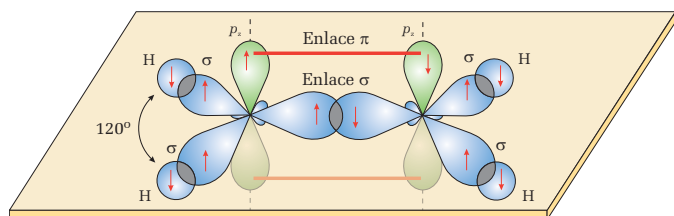
LOS ENLACES DEL CARBONO

Hoy día se conocen más de un millón de compuestos del carbono entre los naturales y los obtenidos sintéticamente en los laboratorios. Para explicar cómo, con la participación del carbono, el hidrógeno, el oxígeno y el nitrógeno, fundamentalmente, se pueden formar tal cantidad de moléculas distintas será preciso analizar las características de los enlaces entre estos elementos.

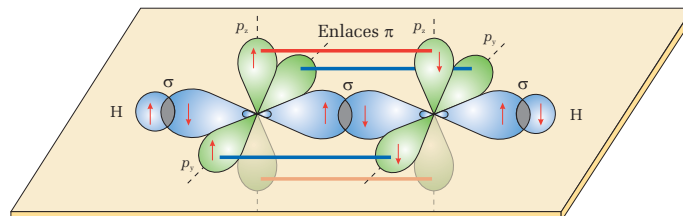
El átomo de carbono, cuya configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^2$, dispone únicamente de dos electrones desapareados en su capa de valencia, por lo que sólo debería formar dos enlaces covalentes; sin embargo, mediante la promoción de un electrón $2s$ a un orbital $2p$ vacío adquiere la capacidad de formar cuatro enlaces covalentes, lo cual explica la tetravalencia del carbono en los compuestos orgánicos. Como se recordará, el átomo de carbono puede hibridarse de tres maneras diferentes: sp^3 , sp^2 y sp . En el primer caso, forma cuatro orbitales sp^3 ; en el segundo, tres sp^2 y queda un p puro, y en el tercero, dos sp , quedando dos p puros. La hibridación sp^2 o sp es adoptada para formar los dobles y triples enlaces, respectivamente.



Disposición espacial de los orbitales híbridos sp^3 en el metano

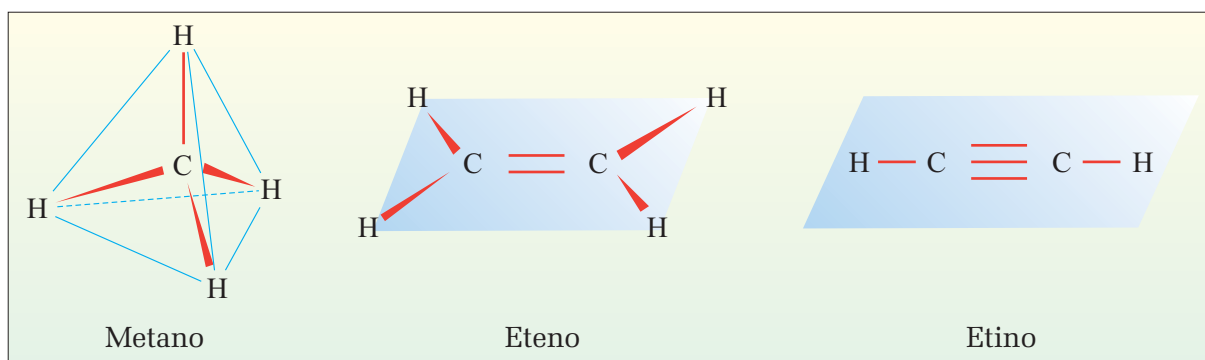


Disposición espacial de los orbitales híbridos sp^2 en el eteno



Disposición espacial de los orbitales híbridos sp en el etino

En todo caso, como dispone de cuatro electrones de valencia que residen en cada uno de los cuatro orbitales, se originan siempre **cuatro enlaces** distribuidos entre sencillos y múltiples. Esta es la invariable tetravalencia del carbono presente en toda la Química orgánica.



La característica excepcional de los átomos de carbono es que pueden enlazarse entre sí formando cadenas largas, cadenas ramificadas o anillos. En principio la capacidad de formar cadenas la presentan elementos que poseen dos o más electrones en su capa de valencia; sin embargo, un requerimiento adicional es que los enlaces entre los átomos sean razonablemente fuertes. Los enlaces C-C son mucho más fuertes (347 kJ/mol) que los formados por otros elementos entre sí, por ejemplo S-S (272 kJ/mol) o Si-Si (226 kJ/mol), entre los que también se conocen cadenas. Por otra parte, el tamaño relativamente pequeño de los átomos de carbono permite el acercamiento y la formación de enlaces múltiples, dobles y triples, con otros átomos de carbono ($C=C$, $C\equiv C$) y también con otros elementos como oxígeno, nitrógeno, etc., que son frecuentes en los compuestos orgánicos.

Todas estas posibilidades de enlace explican no sólo el elevado número de compuestos orgánicos diferentes conocidos, sino también su gran variedad estructural.

1.1 Representación de las moléculas orgánicas

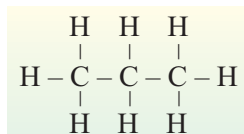
En química orgánica no suelen emplearse las fórmulas moleculares (p. ej., $C_{20}H_{42}$), puesto que es frecuente encontrar muchas sustancias que responden a una misma fórmula (isómeros).

En su lugar, se utilizan las fórmulas estructurales, ya sean desarrolladas o semidesarrolladas, que indican la clase de átomos y los tipos de enlace que intervienen en la molécula. Así, para el propano, C_3H_8 , tendremos:

Fórmula molecular: C_3H_8

Fórmula semidesarrollada: $CH_3 - CH_2 - CH_3$

Fórmula desarrollada:



1.2 Grupos funcionales

En los compuestos orgánicos, el carbono forma enlaces de tipo **covalente**, ya que la diferencia de electronegatividad con los otros elementos no es muy grande. La reactividad del compuesto puede proceder de algún enlace de polaridad más o menos acusada, o bien de que posea algún enlace múltiple.

Los compuestos orgánicos más sencillos son los **hidrocarburos**, que están constituidos por carbono e hidrógeno. Dentro de este grupo, los hidrocarburos **saturados** son las sustancias orgánicas más **inertes**, pues sus enlaces son sencillos y de polaridad nula (C - C) o muy baja (C - H).

El resto de los compuestos orgánicos está constituido, fundamentalmente, por una cadena hidrocarbonada y un **grupo funcional** del que **depende la conducta química del compuesto**.

Grupo funcional es una agrupación característica de átomos, con enlaces polares o múltiples, que introduce un punto reactivo en la molécula, responsable del comportamiento químico de ésta.

Por ejemplo, los alcoholes (R - OH) están formados por una cadena hidrocarbonada R- y el grupo funcional hidroxilo -OH. El grupo R- se caracteriza por su poca reactividad química, pero el grupo -OH confiere al compuesto una serie de propiedades físicas y químicas específicas. Generalmente todos los compuestos con el mismo grupo funcional presentan un comportamiento químico similar.

Así, tomando como ejemplo el butan-1-ol, $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$, es conveniente considerarlo compuesto de dos partes: de la cadena hidrocarbonada que es el grupo butilo, $CH_3CH_2CH_2CH_2-$, que permanece inalterado en las reacciones, y del grupo hidroxilo, -OH, que, al ser el **grupo funcional**, es él que reacciona.

De esta forma podemos agrupar los compuestos orgánicos en grupos de sustancias que presentan idénticas propiedades químicas que se llaman **funciones** y que reciben nombres relacionados con su grupo funcional.

FUNCIÓN Y GRUPO FUNCIONAL

Un conjunto de sustancias con propiedades físicas y químicas parecidas, ligadas a la presencia de una agrupación particular de átomos en sus moléculas, recibe el nombre de **función**, y el grupo atómico correspondiente recibe el nombre de **grupo funcional**.

Grupo funcional	Nombre grupo funcional	Fórmula general	Función (clase de compuestos)	Ejemplo	Nombre
$\diagup \text{C} = \text{C} \diagdown$	Alqueno	$\text{R} - \text{CH} = \text{CH} - \text{R}'$	Alquenos u olefinas	$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$	Propeno
$-\text{C} \equiv \text{C}-$	Alquino	$\text{R} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{R}'$	Alquinos	$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CH}$	Propino
$-\text{X}$	Haluro	$\text{R} - \text{X}$	Derivados halogenados	CH_3Cl	Clorometano
$-\text{OH}$	Hidroxilo	$\text{R} - \text{OH}$	Alcoholes	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Etanol
$-\text{O}-$	Oxi	$\text{R} - \text{O} - \text{R}'$	Éteres	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Etilmetiléter
$-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$	Carbonilo	$\text{R} - \text{CHO}$	Aldehídos	CH_3CHO	Etanal
$\diagup \text{C} = \text{O}$	Carbonilo	$\text{R} - \text{CO} - \text{R}'$	Cetonas	CH_3COCH_3	Propanona
$-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$	Carboxilo	$\text{R} - \text{COOH}$	Ácidos	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Ácido propanoico
$-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O}- \end{array}$	Éster	$\text{R} - \text{COO} - \text{R}'$	Ésteres	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	Propanoato de metilo
$-\text{N} \diagdown$	Amino	$\text{R} - \text{NH}_2$	Aminas	CH_3NH_2	Metilamina
$-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{N}- \end{array}$	Amido	$\text{R} - \text{CO} - \text{NH}_2$	Amidas	CH_3CONH_2	Etanamida
$-\text{C} \equiv \text{N}$	Nitrilo (Ciano)	$\text{R} - \text{CN}$	Nitrilos	CH_3CN	Etanonitrilo
$-\text{NO}_2$	Nitro	$\text{R} - \text{NO}_2$	Nitrocompuestos	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	Nitroetano

El concepto de grupo funcional va asociado al de **serie homóloga**, que es un conjunto de compuestos orgánicos que contienen un mismo grupo funcional y difieren sólo en la longitud de la cadena, es decir, en el número de $-\text{CH}_2-$.

Gracias al agrupamiento de las sustancias según sus grupos funcionales puede reducirse el estudio de los millones de compuestos orgánicos a unos pocos tipos de comportamiento químico similar.

A.1.- Clasifica por grupos funcionales los siguientes compuestos:

- $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
- $\text{CH}_3 - \text{OH}$
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$
- $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 \text{Br}$

2

FORMULACIÓN Y NOMENCLATURA QUÍMICA ORGÁNICA

2.1 Hidrocarburos

A.2.- Escribe las fórmulas desarrolladas de todos los hidrocarburos posibles con cuatro átomos de carbono. Dibuja la geometría de las moléculas y constrúyelas utilizando modelos.

Hidrocarburos saturados (alcanos)

Los hidrocarburos con sólo enlaces simples entre los átomos de carbono se llaman **saturados o alcanos**. Como se puede ver en la A.2 se pueden clasificar en: saturados de cadena lineal, saturados de cadena ramificada y alicíclicos.

Alcanos alifáticos de cadena lineal

Se nombran con la terminación *-ano* y un prefijo que indica el número de átomos de carbono:

CH_4	metano	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}_3$	hexano
$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	etano	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}_3$	heptano
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	propano	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_6 - \text{CH}_3$	octano
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	butano	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}_3$	nonano
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3$	pentano	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_8 - \text{CH}_3$	decano, etc.

A.3.- Deduce la fórmula molecular general C_xH_y de los hidrocarburos alifáticos.

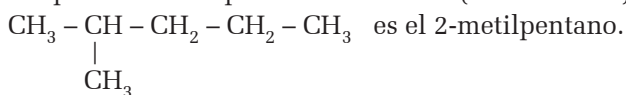
Alcanos alifáticos ramificados

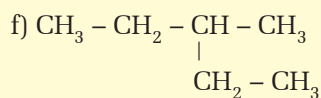
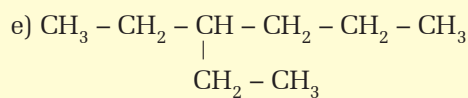
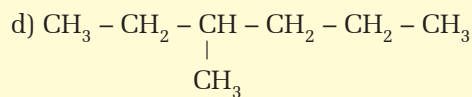
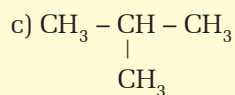
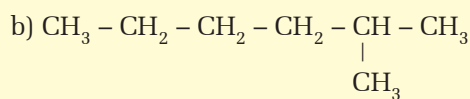
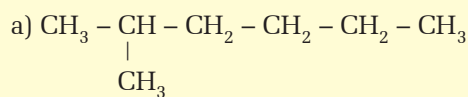
Se llaman *radicales* a los agregados de átomos que resultan de la pérdida de un átomo de hidrógeno en un hidrocarburo y se nombran cambiando la terminación *-ano* del hidrocarburo por *-ilo*. Por ejemplo, CH_3- es el radical metilo.

A.4.- Nombra:

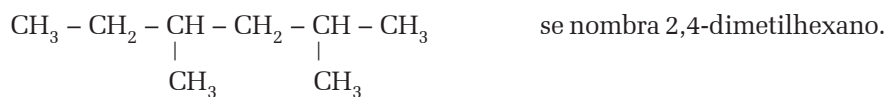
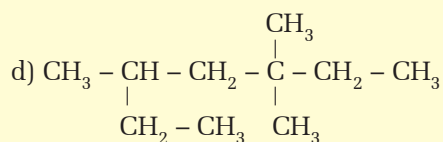
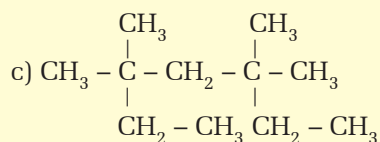
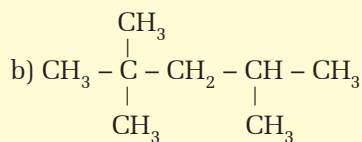
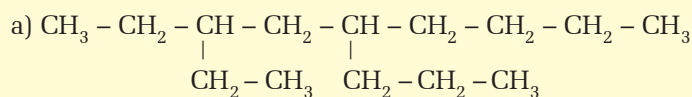
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 -$
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
- $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 -$

Los alcanos de cadena ramificada se nombran del siguiente modo: se numera la cadena más larga comenzando por el extremo más próximo al radical y se escribe y nombra el número correspondiente a la posición del radical («localizador») delante del nombre. Ejemplo:



A.5.- Nombra:

Si hay varios radicales iguales, el nombre del radical va precedido de un prefijo que indica el número de radicales (di-, tri-, tetra-, penta-, etc.). Los radicales distintos se nombran en orden alfabético, comenzando a numerar por el extremo más próximo a una ramificación. Ejemplo:

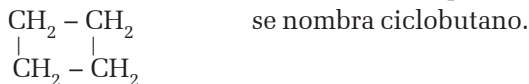
**A.6.- Nombra:**

A.7. Fórmula:

- a) 2-metilheptano.
- b) 3,5-dimetilheptano.
- c) 5-propilnonano.
- d) Metilpropano.
- e) 2,2-dimetilbutano.
- f) 3-etil-2-metilpentano.

Cicloalcanos

Se nombran anteponiendo el prefijo *ciclo-* al nombre del alcano correspondiente de cadena abierta. Ejemplo:



A.8.- Nombra:

- a) $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{CH}_2$
- b) $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} > \text{CH}_2$
- c) $\text{CH}_2 < \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} > \text{CH}_2$

A.9.- Fórmula:

- a) Cicloheptano.
- b) Metilciclopropano.
- e) Ciclododecano.
- d) Metilciclopentano.
- e) Etilciclopentano.

Alquenos

Los hidrocarburos en los que existen enlaces dobles se llaman **alquenos**. Aquellos que sólo tienen un doble enlace se nombran cambiando la terminación *-ano*, por *-eno*, indicando con un localizador la posición del doble enlace (empezando a contar por el extremo más próximo al doble enlace). Ejemplo:



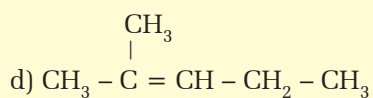
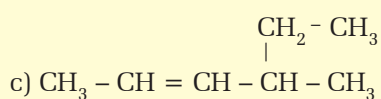
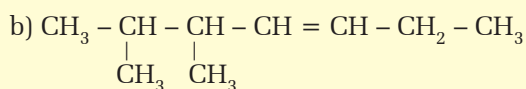
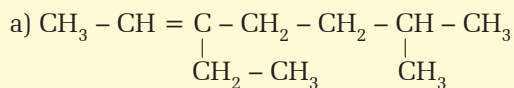
A.10.- Nombra:

- a) $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$
- b) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$
- c) $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$
- d) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$

Deduce la fórmula molecular general de los alquenos con un solo doble enlace.

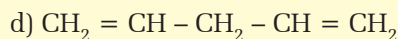
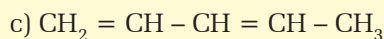
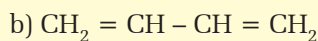
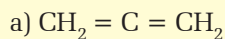
Si hay ramificaciones se toma como cadena principal (se numera) la cadena más larga de las que contienen el doble enlace y se da primacía al doble enlace en el momento de numerar. Ejemplo: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3$ se nombra 4-metilpent-1-eno.

A.11.- Nombra:



Cuando un hidrocarburo contiene más de un doble enlace el sufijo es *-dieno*, *-trieno*, *-tetraeno*, etc. Ejemplo: $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ se nombra penta-1,2-dieno.

A.12.- Nombra:



A.13.- Formula:

a) 6-metil-3-propilhept-1-eno.

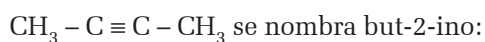
b) Hexa-1,4-dieno.

c) Metilpropeno.

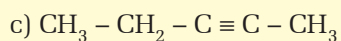
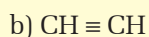
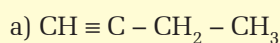
d) 6-metil-6-pentilnona-2,4,7-trieno.

Alquinos

Los hidrocarburos con un solo triple enlace se nombran con la terminación *-ino* en lugar de *-ano*, con los localizadores correspondientes. Ejemplo:

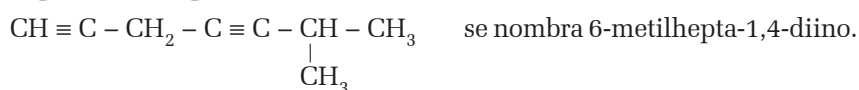


A.14.- Nombra:

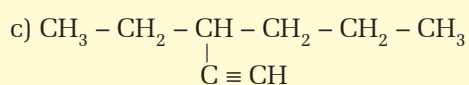
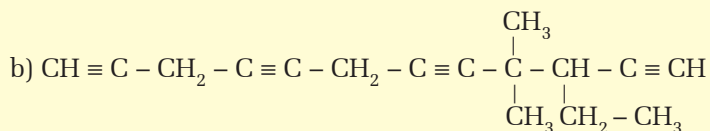
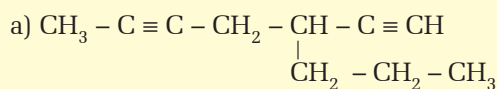


Deduca la fórmula molecular general de los hidrocarburos con un solo triple enlace.

Si hay ramificaciones y/o más de un triple enlace, la nomenclatura es análoga a la de los alquenos. Ejemplo:



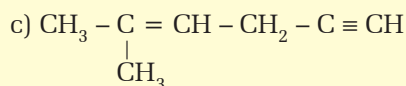
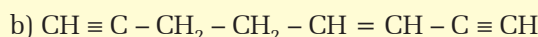
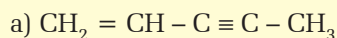
A.15.- Nombra:



Si hay dobles y triples enlaces se nombran en el orden *-eno*, *-ino*, con los localizadores correspondientes, procurando que éstos sean lo más bajos posible independientemente de que las insaturaciones sean dobles o triples. Ejemplo:

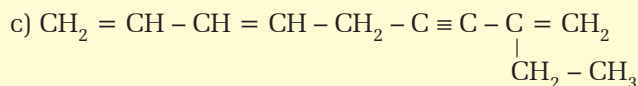
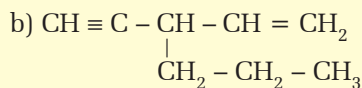
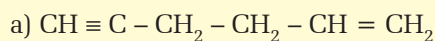
$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ se nombra deca-5,7-dien-2-ino.

A.16.- Nombra:



En el caso que coincidan los localizadores, se empieza por un extremo u otro, se da preferencia al doble enlace. Ejemplo: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{CH}$ se nombra but-1-en-3-ino.

A.17.- Nombra:



A.18.- Formula:

a) But-1-ino.

b) 3-propilhepta-1,5-diino.

c) Deca-5,7-dien-2-ino.

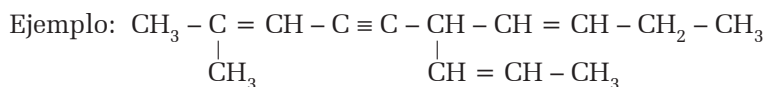
d) Butenino.

e) Penta-1,3-dieno.

f) Metilpropeno.

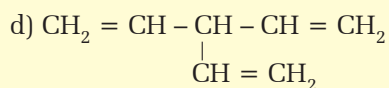
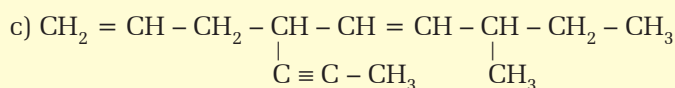
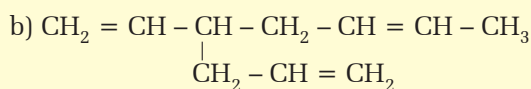
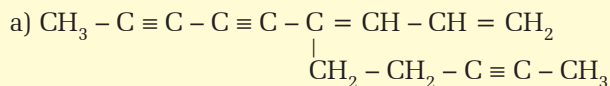
Cuando en un hidrocarburo no saturado hay también dobles y/o triples enlaces en las ramificaciones, se elige la cadena principal con los siguientes criterios:

1. Aquélla que tiene mayor número de enlaces no sencillos.
2. Aquélla que tiene mayor número de átomos de carbono.
3. Aquélla que tiene mayor número de dobles enlaces.



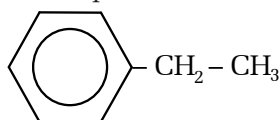
se nombra 2-metil-6-(prop-1-enil)deca-2,7-dien-4-ino.

A.19.- Nombra:



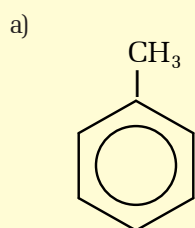
Hidrocarburos aromáticos (arenos)

Los sustituyentes que puede haber en un anillo bencénico se nombran como radicales posponiéndoles la palabra «benceno». Ejemplo:

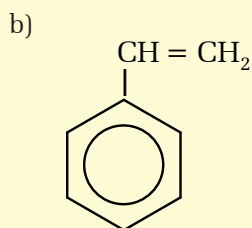


se nombra etilbenceno.

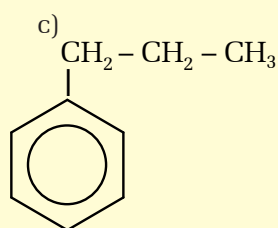
A.20.- Nombra:



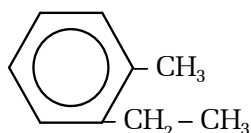
tolueno



estireno



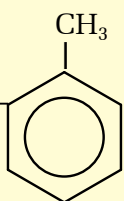
Si hay dos sustituyentes, su posición relativa se puede indicar mediante localizadores 1-2, 1-3 ó 1-4 (o mediante los prefijos *o*-(orto), *m*- (meta) o *p*- (para), respectivamente), en orden alfabético. Ejemplo:



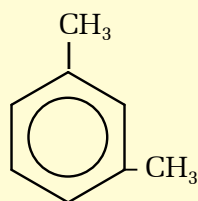
se nombra 1-etil-2-metilbenceno.

A.21.- Nombra:

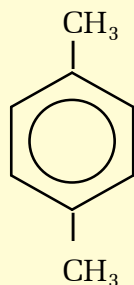
a)



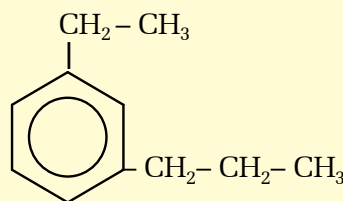
b)



c)



d)



2.2 Funciones oxigenadas

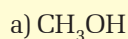
Las funciones oxigenadas son las que contienen, además de átomos de carbono y de hidrógeno, átomos de oxígeno.

Alcoholes ($R - OH$)

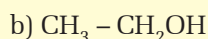
Para nombrar los alcoholes se considera que se ha sustituido un H de un hidrocarburo por un grupo hidroxilo $-OH$. El alcohol se nombra añadiendo la terminación $-ol$ al hidrocarburo de referencia, numerando la cadena de forma que los localizadores de los grupos alcohol sean lo más bajos posible. Si hay más de un grupo $-OH$ se utilizan los términos $-diol$, $-trio$, etc, según el número de grupos hidroxilo presentes. Ejemplo:



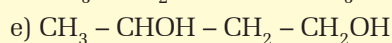
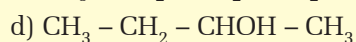
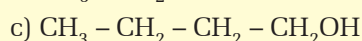
A.22.- Nombra:



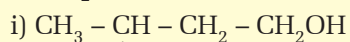
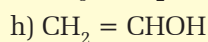
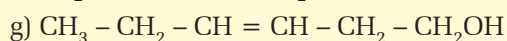
alcohol de madera, de quemar



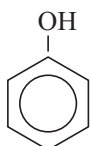
alcohol de vino



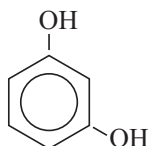
glicerina



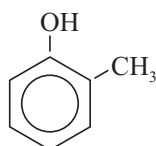
Los fenoles son compuestos que se obtienen al sustituir uno o más hidrógenos de un anillo aromático (benceno) por el grupo $-OH$. Por lo general, se nombran como derivados del fenol.



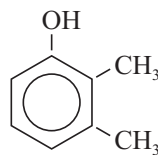
fenol



m-hidroxifenol



o-metilfenol



2,3-dimetilfenol

Éteres (R - O - R')

Los éteres se nombran añadiendo a los nombres de los radicales unidos al oxígeno, escritos en orden alfabético, la palabra **éter**.

Si se repite el radical, el nombre de éste va precedido del prefijo **di-**.

Ejemplos:

$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	etilmetiléter
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	dietiléter
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} - \text{CH}_3$	fenilmetiléter
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$	difeniléter
$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$	dimetiléter
$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	metilpropiléter

Otra forma de nombrar los éteres:

Se nombra primero el radical más sencillo seguido de **-oxi-** y después el nombre del hidrocarburo del que se derive el radical más complejo.

Ejemplos:

$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	metoxietano
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	etoxietano
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} - \text{CH}_3$	metoxibenceno
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$	feniloxibenceno
$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$	metoximetano
$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	metoxipropano

Aldehídos (R - C = O)



Se nombran con la terminación **-al**. Ejemplo: $\text{CH}_3\text{-CHO}$ se nombra etanal.

A.23.- Nombra:

a) HCHO formol

b) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$

c) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$

d) $\text{CHO} - \text{CH}_2 - \text{CHO}$

e) $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CHO}$
|
 CH_3

f) $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CHO}$
|
 CH_3

Cetonas (R - C(=O) - R')

Se nombran con la terminación **-ona**, numerando la cadena de forma que los localizadores de los grupos cetona sean lo más bajos posibles.

Ejemplo: $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ se nombra propanona (acetona).

A.24.- Nombra:

- a) $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
b) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$
c) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
d) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
e) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3$
f) $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$
g) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

A.25.- Formula:

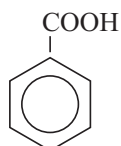
- a) Hexan-2-ona.
b) Pentanal.
c) Hexan-2-ol.
d) Hexano-2,5-diona.
e) Etanol.
f) Butanodial.
g) 3-metilpentanodial.

Ácidos carboxílicos ($\text{R} - \text{C} - \text{OH}$)

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \end{array}$$

Se nombran con la terminación *-oico*. Ejemplos:

CH_3COOH se nombra ácido etanoico (ácido acético).



se nombra ácido benzoico

A.26.- Nombra:

- a) HCOOH ácido fórmico
b) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ ácido propiónico
c) $\text{COOH} - \text{COOH}$ ácido oxálico
d) $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
e) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
f) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
g) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$.
h) $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{COOH}$

Ésteres ($R-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-R'$)

Se nombran según el esquema: «nombre del ácido del que deriva con la terminación *-ato*» de «nombre del radical que sustituye al hidrógeno con la terminación *-ilo*». Ejemplo: $\text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}_3$ se nombra etanoato de metilo (acetato de metilo).

A.27.- Nombra:

- $\text{HCOO}-\text{CH}_3$
- $\text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- $\text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COO}-\text{CH}_3$
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

A.28.- Formula:

- Ácido etanodioico.
- Ácido hex-4-enoico.
- Metanoato de etilo.
- Ácido pent-2-enodioico.
- Acetato de propilo.
- Metanal.
- Propanona.
- Metanol.

Cuando en la cadena hay más de un grupo funcional se ha convenido un orden de preferencia para la elección del grupo principal. A continuación se da una lista reducida (las indicadas en **negrita** son las funciones estudiadas hasta aquí):

- 1) **ácido**
- 2) **éster**
- 3) amida
- 4) nitrilo
- 5) **aldehído**
- 6) **cetona**
- 7) **alcohol**
- 8) amina

Los grupos que aparecen con otro que goza de preferencia se nombran como radicales con los siguientes nombres:

<u>Grupo</u>	<u>Nombre como radical</u>
aldehído	formil
cetona	oxo
alcohol	hidroxi
amina	amino

Ejemplo: $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ se nombra 3-hidroxipropanal.

A.29.- Nombra:

- a) $\text{CHO} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CHO}$
- b) $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$
- c) $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
- d) $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
- e) $\text{CHO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
- f) $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CHO}$

A.30. Formula:

- a) Hepta-1,5-dien-3-ol.
- b) Pent-4-en-1,2,3-triol.
- c) 2,5-dimetilhexan-3-ona.
- d) 4-hidroxibutan-2-ona.
- e) Butanal.
- f) Oct-3-en-6-inal.
- g) Etano-1,2-diol.
- h) 3,4-dihidroxibutanona.
- i) Butinodial.
- j) Ácido 4-oxopentanoico.
- k) Ácido formiletanoico.
- l) Acetato de etilo.
- m) Ácido 3-oxopentanodioico.
- n) Acetato de butilo.
- ñ) Metano.

2.3 Funciones nitrogenadas

Aminas ($R - \text{NH}_2$, $R - \text{NH} - R'$, $R - \underset{\substack{| \\ R'}}{\text{N}} - R''$)

Las aminas pueden considerarse como derivadas del amoníaco, NH_3 , donde se sustituyen hidrógenos por radicales. Tendremos aminas primarias si se sustituye uno sólo, secundarias, si son dos y terciarias si se sustituyen los tres hidrógenos.

Para nombrar a las aminas primarias se añade al nombre del hidrocarburo que corresponda, la terminación *-amina*, anteponiéndole el número más bajo posible para el localizador, si es necesario. Ejemplo: $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CH}_3$ se nombra propan-2-amina.

Para las aminas secundarias y terciarias se escoge el sustituyente principal como si fuese una amina primaria y los demás sustituyentes se anteponen al nombre utilizando como localizador la letra *N*-. Ejemplo: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_3$ se nombra *N*-metilpropan-1-amina.

Otra forma de nombrar a las más sencillas, consiste en nombrar los sustituyentes como radicales por orden alfabético y la terminación *-amina*.

Ejemplo: $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ se nombra etilmetilamina.

A.31.- Nombra:

- a) $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$
- b) $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_3$
- c) $\text{CH}_3 - \underset{\substack{| \\ \text{CH}_3}}{\text{N}} - \text{CH}_3$
- d) $\text{CH}_3 - \underset{\substack{| \\ \text{CH}_3}}{\text{N}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
- e) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$
- f) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
- g) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2$
- h) $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
- i) $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH} = \text{CH}_2$
- j) $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$

Nitrilos ($R - C \equiv N$)

Una forma de nombrar los nitrilos consiste en añadir la terminación *-nitrilo* al nombre del hidrocarburo correspondiente. Ejemplo: $CH_3 - C \equiv N$ se nombra etanonitrilo.

A.32.- Nombra:

- a) $CH_3 - CH_2 - C \equiv N$
- b) $CH_3 - \underset{\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}}{CH} - CH_2 - CH_2 - C \equiv N$
- c) $HC \equiv N$ (ácido cianhídrico)
- d) $N \equiv C - CH_2 - C \equiv N$

Amidas ($R - \underset{\begin{array}{c} || \\ O \end{array}}{C} - NH_2$)

Se nombran cambiando la terminación *-o* del hidrocarburo correspondiente por la terminación *-amida*. Ejemplo: $CH_3 - CO - NH_2$ se nombra etanamida.

A.33.- Nombra:

- a) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CO - NH_2$
- b) $CH_3 - \underset{\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}}{CH} - CO - NH_2$
- c) $CH_2 = CH - CH_2 - CO - NH_2$

Nitroderivados ($R - \underset{\begin{array}{c} || \\ O \end{array}}{N} = O$)

Se designan mediante el prefijo *nitro-*. Ejemplo: $CH_3 - NO_2$ se nombra nitrometano.

A.34.- Nombra:

- a) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - NO_2$
- b) $C_6H_5 - NO_2$
- c) $CH_3 - \underset{\begin{array}{c} | \\ NO_2 \end{array}}{CH} - CH_2 - CH_3$

A.35.- Formula:

- a) Butanodinitrilo.
- b) Trietilamina.
- c) Metilpropanamida.
- d) Propenonitrilo.
- e) Dimetilpropilamina.
- f) Propenamida.

2.4 Derivados halogenados (R – X)

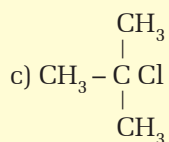
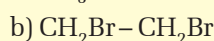
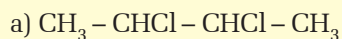
Derivados halogenados son los hidrocarburos que contienen en su molécula átomos de halógenos.

A.36.- Escribe todos los posibles derivados clorados del metano.

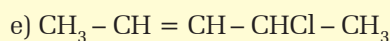
Una forma de nombrar los derivados halogenados consiste en citar el nombre del halógeno precediendo al del hidrocarburo correspondiente.

Ejemplo: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$ se nombra 1-cloropropano.

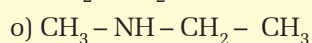
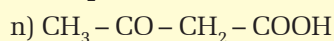
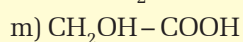
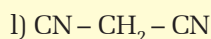
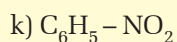
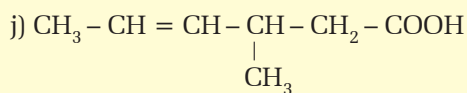
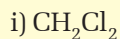
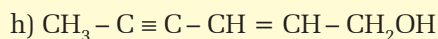
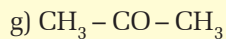
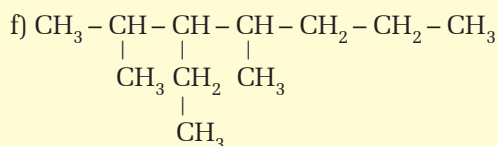
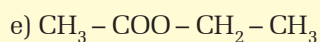
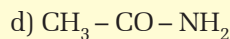
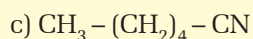
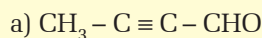
A.37.- Nombra:



Cloroformo



A.38.- Nombra:



A.39.- Formula:

- a) 1-cloro-2-metilbutano.
- b) But-3-en-2-ol.
- c) Hex-4-en-2-ona.
- d) Nitroetano.
- e) Ciclopentano.
- f) Octa-1,7-dien-3-ino.
- g) Propano-1,2,3-triol.
- h) 5-etenildeca-3,6-dien-1-ino.
- i) Propanodial.
- j) Ácido propanoico.
- k) 3-metil-5-oxohexanal.
- l) Acetato de metilo.
- m) *N*-metilmetanamina.
- n) Ácido 3-aminopropanoico.
- o) Propanamida.
- p) Ácido 3-hidroxipropanoico.
- q) Butanona.
- r) Metilbenceno (tolueno).

3

ISOMERÍA. SUS TIPOS

Ya hemos visto que **isómeros** son compuestos diferentes que, teniendo igual fórmula molecular, poseen **distinta estructura** y, por tanto, distinta fórmula estructural.

La isomería puede ser **plana** y del **espacio**. La primera puede explicarse con fórmulas planas, y, para comprender la segunda, hemos de tener en cuenta que las moléculas son tridimensionales. Por eso también se la llama **estereoisomería**.

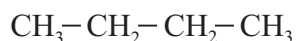
Hay diversos tipos, de una u otra, que se dan en el siguiente cuadro:

Isomería	Estructural o plana	a) de cadena b) de posición c) de función
	Estereoisomería	a) geométrica b) óptica

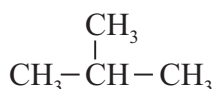
3.1 Isomería estructural o plana

a) Isomería de cadena

Los isómeros de cadena poseen el mismo grupo funcional, pero la estructura de la cadena es diferente, pudiendo ser lineal o ramificada. Por ejemplo:



butano



metilpropano (isobutano)

Los dos son alcanos. El primero es de cadena lineal; el segundo, de cadena ramificada. Ambos responden a la fórmula molecular C_4H_{10} .

b) Isomería de posición

Presentan este tipo de isomería los compuestos que tienen el mismo grupo funcional, colocado en posición diferente, en una misma cadena carbonada.



pentan-2-ona



pentan-3-ona

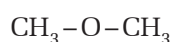
Fórmula molecular: $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$

c) Isomería de función

Se da entre moléculas que presentan distintos grupos funcionales.



etanol



dimetiléter

Fórmula molecular: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

A.40.- Escribe:

- Un isómero de cadena de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
- Un isómero de función de $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$
- Un isómero de posición de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$

A.41.- Da la fórmula empírica, la molecular y la fórmula estructural de los isómeros del pentano.

A.42.- a) Indica qué se entiende por isómeros, los distintos tipos de isomería estructural que conoces y en qué consiste cada uno.

b) ¿Qué tipo de isomería estructural presenta cada una de las siguientes parejas de compuestos?: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ y $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$
 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$

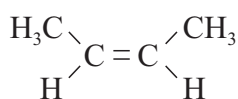
3.2 Isomería del espacio o estereoisomería

a) Isomería geométrica

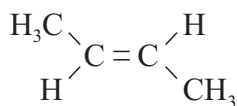
Suele presentarse habitualmente en los alquenos, y en cualquier otro compuesto que tenga un doble enlace, debido a que no hay libre rotación en torno al doble enlace.

Así, por ejemplo, el but-2-eno presenta dos isómeros, uno de ellos con los dos

grupos metilo al mismo lado (isómero *cis*), y el otro, en lados opuestos (isómero *trans*) del doble enlace.



*cis*but-2-eno



*trans*but-2-eno

Si el enlace fuera sencillo, las dos formas serían intercambiables debido a que habría un libre giro y no se podría dar la isomería *cis-trans*.

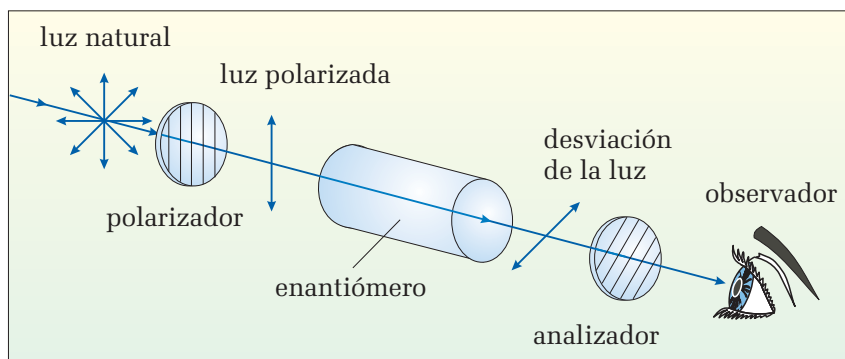
Este tipo de isomería se puede presentar en cualquier compuesto que tenga un doble enlace.

A.43.- ¿Cuál(es) de los siguientes compuestos tiene(n) isomería *cis-trans*?

- a) $\text{BrCH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$.
- b) ClCH=CHCl .
- c) BrCH=CCl_2 .

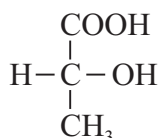
b) Isomería óptica

En esta isomería los isómeros presentan idénticas propiedades, tanto físicas como químicas, diferenciándose únicamente en el distinto comportamiento frente a la luz polarizada. Un isómero desvía el plano de polarización de la luz hacia la derecha (isómero **dextro** o (+)), y el otro, hacia la izquierda (isómero **levo** o (-)) en igual magnitud.



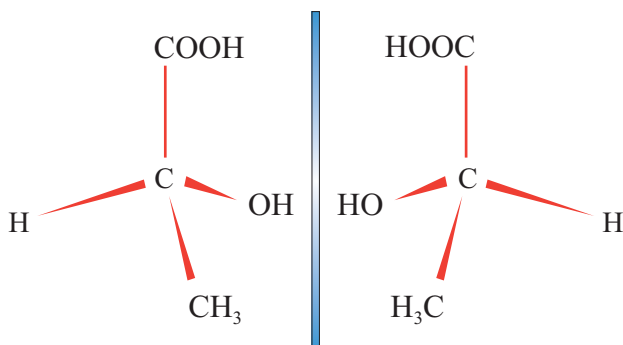
Las vibraciones de la luz natural se producen en todas direcciones. En la luz polarizada, sólo se producen en una dirección. Cuando atraviesa un recipiente de cristal que contiene una disolución de la sustancia ópticamente activa, la luz polarizada desvía su plano de vibración, lo que se mide con un analizador.

Se produce cuando en la molécula existe un **carbono asimétrico**, es decir, un carbono unido a cuatro grupos distintos. Es el caso del ácido láctico, $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$, cuyo segundo carbono (o C2) es asimétrico, como se aprecia en la fórmula desarrollada:



ácido láctico o 2-hidroxiopropanoico

El ácido láctico tendrá, pues, dos **isómeros ópticos o enantiómeros**, el **dextro** y el **levo**, siendo uno como la **imagen** en un espejo del otro.



Isomería óptica. Configuración de los ácidos dextro y levo lácticos. Obsérvese que, si giramos la molécula de la derecha sobre un eje vertical que pase por el enlace con $-\text{COOH}$, en ningún momento coincidirán los tres grupos restantes. Es decir, son dos compuestos diferentes.

A.44.- Dados los siguientes compuestos: $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, CH_3CONH_2 y $\text{CH}_3\text{CHOHCHO}$.

- Identifica los grupos funcionales presentes en cada uno de ellos.
- ¿Alguno posee átomos de carbono asimétricos? Razona la respuesta.

A.45.- Dados los compuestos: butan-2-ol y 3-metilbutan-1-ol, responde, razonadamente, a las siguientes cuestiones:

- ¿Son isómeros entre sí?
- ¿Presenta alguno de ellos isomería óptica?

A.46.- Escribe:

- Dos hidrocarburos saturados que sean isómeros de cadena entre sí.
- dos alcoholes que sean entre sí isómeros de posición.
- Un aldehído que muestre isomería óptica.

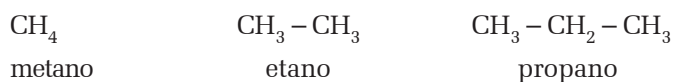
A.47.- Escribe la fórmula semidesarrollada y el nombre de todos los alquenos isómeros de fórmula C_5H_{10} .

4 HIDROCARBUROS

4.1 Alcanos

Los **alcanos** o **hidrocarburos saturados** constituyen un grupo importante y numeroso. Se caracterizan porque todos sus enlaces son sencillos, y, como consecuencia, responden a la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Los primeros términos de la serie son:



En cuanto a la geometría molecular, ya sabemos que el carbono dispone sus enlaces sencillos **tetraédricamente**, por lo que las cadenas hidrocarbonadas tienen una configuración en **zig-zag**.

Propiedades físicas

Los alcanos, y en general todos los hidrocarburos, son compuestos prácticamente **apolares** y, por ello, son **insolubles** en agua. Así, la solubilidad del octano, C_8H_{18} uno de los componentes de la gasolina, es de 0,0012 mol/L.

Los **puntos de fusión y ebullición** se incrementan, en general, con el **tamaño de la cadena**, debido al aumento de las fuerzas de Van der Waals entre ellas, ya que así la molécula es más polarizable.

Nombre	Fórmula	P.f. (°C)	P.e. (°C)
Metano	CH_4	-183	-162
Etano	C_2H_6	-172	-89
Propano	C_3H_8	-188	-42
n-butano	C_4H_{10}	-138	0
n-pentano	C_5H_{12}	-130	36
n-hexano	C_6H_{14}	-95	69
n-decano	$C_{10}H_{22}$	-30	174
Eteno	$CH_2=CH_2$	-169	-102
Propeno	$CH_2=CHCH_3$	-185	-48
Etino	$CH\equiv CH$	-82	-75
Propino	$CH\equiv CCH_3$	-101,5	-23
Benceno	C_6H_6	5,5	80
Isobutano	$(CH_3)_3CH$	-159	-12
Isopentano	$CH_3CH_2CH(CH_3)_2$	-160	28
Neopentano	$(CH_3)_4C$	-17	9,5

Tabla 3. Puntos de fusión y ebullición de algunos hidrocarburos

De este modo, los cuatro primeros términos, del metano al butano, son **gaseosos** en condiciones ordinarias; del C_5 al C_{16} (entre los que están los componentes de la gasolina) son **líquidos**, y de ahí en adelante, **sólidos** de aspecto céreo. La cera de parafina no es más que una mezcla de hidrocarburos saturados de cadena larga (C_{26} - C_{30}).

Si existe ramificación, los puntos de fusión y de ebullición descienden en relación con el hidrocarburo lineal correspondiente (p. ej., isobutano, isopentano), ya que las ramificaciones impiden el acercamiento y, por tanto, una buena interacción entre las moléculas vecinas. Pero si la ramificación es simétrica (p. ej., el dimetilpropano o neopentano), el empaquetamiento en estado sólido es mejor, y ello incrementa el punto de fusión.

Es lo que ocurre con otros hidrocarburos que tienen moléculas planas, como el benceno, C_6H_6 , y el eteno, $H_2C=CH_2$, o lineales, como el etino, $HC\equiv CH$.

Propiedades químicas

En cuanto a las propiedades químicas, los alcanos son compuestos **poco reactivos**. No reaccionan con H_2SO_4 (conc.), HNO_3 (conc.), $NaOH$ (conc.), ni $KMnO_4$. Ello se debe a la fortaleza de los enlaces C-C y C-H, y a no disponer el átomo de C ni de pares de electrones no enlazantes, como el N, ni de orbitales de valencia vacíos, como el B, lo que sería causa de reactividad.

Como consecuencia, los alcanos sólo reaccionan en condiciones enérgicas, es decir, a altas temperaturas, que permiten la ruptura de los enlaces.

4.2 Alquenos y alquinos

Ambos son hidrocarburos insaturados. Los **alquenos** tienen un doble enlace carbono-carbono, $C=C$, y responden a la fórmula general C_nH_{2n} . Los **alquinos** tienen un triple enlace, $C\equiv C$, y muestran una fórmula general de C_nH_{2n-2} . Los primeros, términos de cada serie son:

Nº C	Alquenos	Alquinos
2	$H_2C=CH_2$ eteno	$HC\equiv CH$ etino
3	$H_2C=CH-CH_3$ propeno	$HC\equiv C-CH_3$ propino

La molécula $H_2C=CH_2$ es plana, y esta misma disposición geométrica es propia del doble enlace. El libre giro, típico del enlace sencillo, está impedido en el caso del enlace doble. Como consecuencia, pueden aparecer **isómeros geométricos**.

Otro efecto de la rigidez del doble enlace es que las moléculas de alqueno son menos flexibles que las de los alcanos correspondientes, y no pueden empaquetarse con la misma efectividad. Por ello, y con la excepción de los primeros términos, tienen puntos de fusión más bajos. Con los alquinos ocurre lo mismo.

A diferencia de los alcanos, los alquenos y los alquinos son **reactivos**. Como vimos, en el doble enlace cada C adopta una hibridación sp^2 , y en el triple enlace una sp . El doble enlace está constituido por un enlace σ y otro π , y el triple enlace, por uno σ y dos π .

Los valores de la tabla 4 indican que la energía de un enlace doble **no** es dos veces la de uno sencillo, de lo que se deduce que el enlace π es más **débil** que el σ ($598 - 347 = 251$ kJ/mol, para el enlace π , frente a los 347 kJ/mol del σ). Y más deficitario aún es el segundo enlace π del triple enlace. La reactividad de alquenos y alquinos se debe precisamente a la **debilidad** del enlace π .

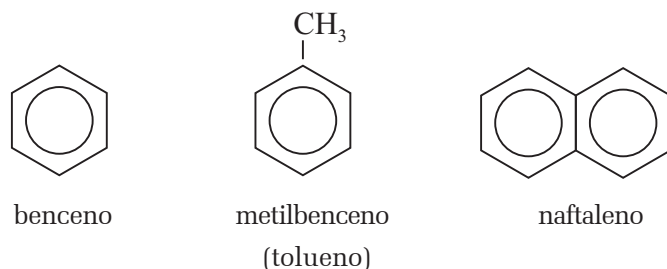
Compuesto	Enlace	Distancia (pm)	Energía (kJ/mol)
CH_3-CH_3	$C-C$	154	347
$H_2C=CH_2$	$C=C$	134	598
$HC\equiv CH$	$C\equiv C$	120	811

Tabla 4. Características de los enlaces carbono carbono

A.48A.- Ordena los puntos de fusión y ebullición del eteno, el 1-hexeno, el propeno, el 2-metil-1-penteno. Razona la respuesta.

4.3 Hidrocarburos aromáticos. Benceno

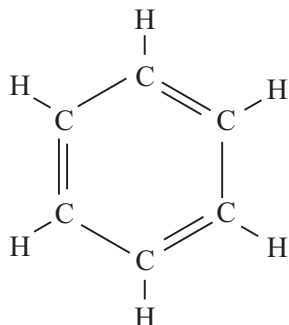
Otro grupo importante de hidrocarburos lo constituyen los hidrocarburos aromáticos o arenos. El principal, y más sencillo, es el benceno. Los restantes pueden considerarse como derivados de éste. Por ejemplo:



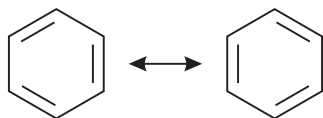
Desde su descubrimiento, hecho por Faraday en 1825, la estructura del benceno ocasionó no pocos quebraderos de cabeza a los químicos del siglo XIX, que trataron de

hacer compatible la fórmula C_6H_6 con una valencia de 4 para el carbono y de 1 para el hidrógeno.

En un principio (Kekulé 1865), se propuso para el benceno una estructura cíclica con tres dobles enlaces alternados:



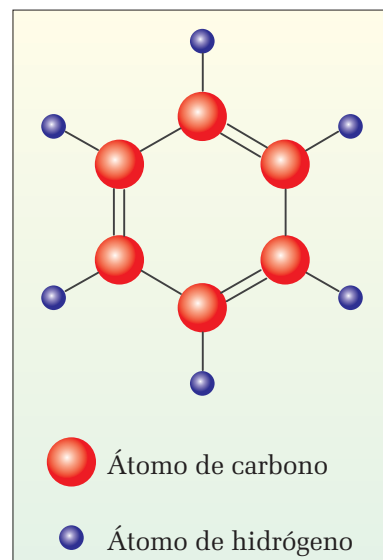
Pero los datos experimentales demuestran que: 1) los enlaces son todos iguales, con longitud intermedia entre uno doble y uno sencillo; 2) el benceno no da las reacciones típicas del doble enlace. Esto se ha explicado tradicionalmente con el concepto de resonancia, considerando que el benceno posee una estructura intermedia entre las dos siguientes:



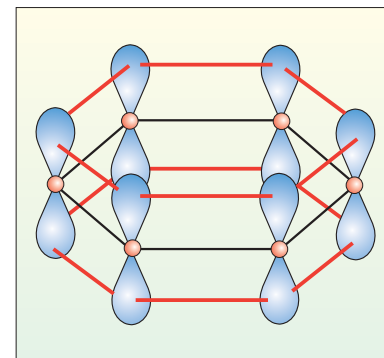
En la actualidad se explica la estructura del benceno suponiendo que sus átomos de C adoptan hibridación sp^2 . Forman, por tanto, un anillo plano hexagonal, cuyo esqueleto lo constituyen los enlaces σ .

Pero cada C tiene un electrón en el orbital p perpendicular al plano del anillo, con lo que se pueden formar tres enlaces π . Si se establecieran alternativamente entre los carbonos, tendríamos la estructura de Kekulé antes mostrada. Sin embargo, como cada electrón p no tiene preferencia para formar el doble enlace con uno u otro vecino, es de suponer que los tres enlaces π estén **deslocalizados** entre los seis átomos de C.

Globalmente es como si estuvieran fundidos en un enlace continuo, mitad por encima y mitad por debajo del plano de la molécula. De ahí que el benceno se represente por un hexágono que contiene un círculo en su interior. Esta disposición da al anillo bencénico una gran **estabilidad**. Por ello el benceno y todos los hidrocarburos aromáticos son menos reactivos que los alquenos y los alquinos.



Modelo molecular del benceno



Molécula de benceno mostrando los enlaces π

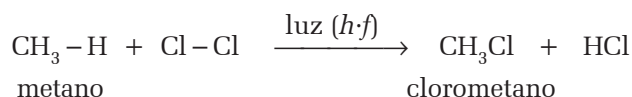
5

REACCIONES DE HIDROCARBUROS

5.1 Reacciones de sustitución

Alcanos

Los alcanos, calentados o expuestos a la luz solar, reaccionan con los halógenos: reacción de halogenación, que es una reacción de **sustitución** (los átomos del halógeno sustituyen a los de hidrógeno):



La reacción prosigue por lo que al final se obtiene una mezcla de clorometano, diclorometano, triclorometano y tetraclorometano.

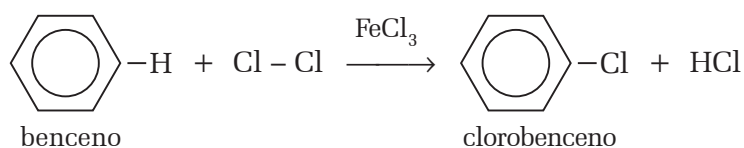
Ésta es una reacción que se verifica violentamente con el flúor o el cloro. La reactividad disminuye en el orden siguiente: $F_2 > Cl_2 > Br_2$ (el I_2 no reacciona).

En el caso de otros alcanos, por ejemplo, propano, el proceso nos lleva a la obtención de más de un isómero de posición en función del hidrógeno que se sustituya.

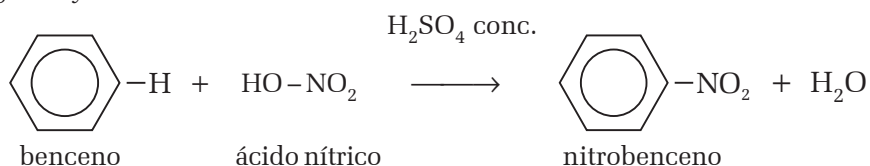
Arenos

La gran fortaleza del anillo bencénico explica que, en sus reacciones habituales, no se altere, y se produzca la sustitución de algún átomo de hidrógeno. Aún así, suelen precisarse catalizadores ($FeBr_3$, $AlCl_3$) para que se verifique la reacción.

Un ejemplo representativo de sustitución es la reacción de halogenación del benceno:



Otras reacciones de sustitución son la **sulfonación y la nitración**. Los productos que se obtienen en estas reacciones son de gran interés en la industria de explosivos, detergentes y colorantes.



5.2 Reacciones de adición

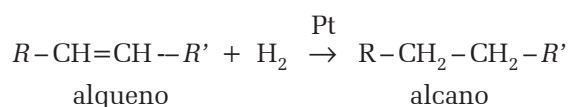
Alquenos y alquinos

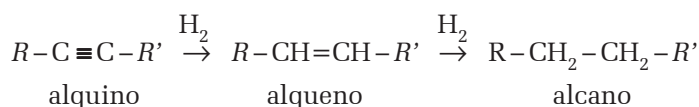
Los alquenos y alquinos son más reactivos que los alcanos, debido a la acumulación de densidad electrónica asociada al enlace π entre dos átomos de carbono;

El enlace π es mucho más débil que el enlace σ y por ello es muy frecuente su ruptura con la formación de dos nuevos enlaces σ mucho más fuertes.

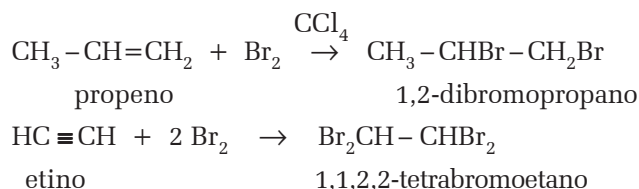
Por tanto, los alquenos y alquinos experimentan reacciones de **adición** en las que una molécula insaturada y un reactivo se combinan para dar un compuesto saturado. Cada doble enlace adiciona una molécula de reactivo; por el contrario, el triple enlace puede adicionar dos.

- **Hidrogenación**. En presencia de catalizadores (Pt, Ni) pueden adicionar hidrógeno. El producto final es un alcano, aunque en el caso del triple enlace, y controlando la cantidad de H_2 , la reacción puede detenerse en un alqueno.

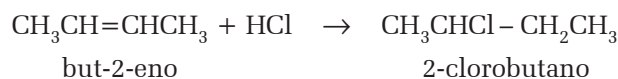




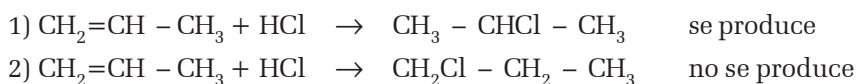
- **Halogenación.** Más fácil es la adición de halógenos, por ejemplo la adición de bromo al propeno da 1,2-dibromopropano:



- **Adición de haluros de hidrógeno:**

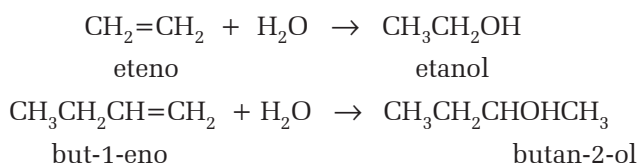


En el caso de alquenos con el C=C en posición asimétrica, como el CH₂=CH-CH₃, surge un problema, ya que caben dos posibilidades:



Ante casos como éste se aplica la **regla de Markovnikov** que indica que el hidrógeno se adiciona al átomo de carbono más hidrogenado. De ahí que la reacción siga el camino 1), y no el 2).

- **Adición de agua.** Es una reacción que dan los alquenos bajos, produciendo alcoholes.



(Obsérvese cómo en este último caso se cumple la regla de Markovnikov: el H del agua se une al C más hidrogenado del doble enlace).

Los alquenos dan otro tipo de reacciones de gran importancia industrial: las reacciones de **polimerización**, que conducen a la formación de plásticos.

A.49A. - ¿Cómo podría obtenerse un alcohol a partir del 1-penteno? Escribir la ecuación de la reacción.

A.50A. - Escribir el nombre y la fórmula de los compuestos A y B sabiendo que:

- a) $A + H_2O \rightarrow$ butan-2-ol.
 b) propeno + Br₂ → B

A.51A. - Escribir la reacción del 2-metilbut-2-eno con HCl.

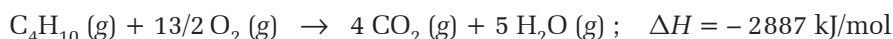
A.52A. - Escribir las reacciones del propeno con:

- a) Cloro. b) Hidrógeno. c) Cloruro de hidrógeno.

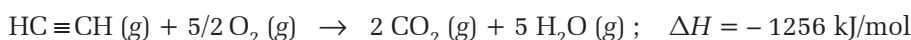
5.3 Reacciones de oxidación (combustión)

Los hidrocarburos se utilizan como **combustibles** por la facilidad con que reaccionan con el oxígeno y por la gran cantidad de energía desprendida. A fin de iniciar la reacción, es necesario aportar energía suficiente (llama de una cerilla, chispa de una bujía) para superar la energía de activación. Los productos son dióxido de carbono y agua, siempre que haya oxígeno suficiente. Ejemplos de reacciones de combustión son:

- Combustión del butano.

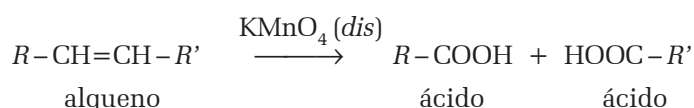


- Combustión del etino o acetileno.



El metano tiene un calor de combustión de 890 kJ/mol, y este va aumentando de modo regular al recorrer la serie de los alcanos a razón de unos 660 kJ/mol por cada grupo $-\text{CH}_2-$.

Los hidrocarburos insaturados pueden oxidarse fácilmente por una disolución diluida de permanganato de potasio, rompiéndose la molécula por el doble o el triple enlace, y produciendo ácidos:



Si el doble enlace está al principio o final de la cadena, con este carbono se formará CO_2 . También se pueden formar cetonas si el carbono del doble enlace lleva un grupo alquílico. Esta reacción también sirve como prueba de insaturación, pues la disolución de KMnO_4 se decolora.

A.53A.- Escribe las reacciones de oxidación (con KMnO_4) del but-1-eno y 2-metilbut-1-eno.

A.54*.- Completa las siguientes reacciones e indica el tipo al que pertenecen:

- $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{luz}(h\nu)}$
- $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow$
- $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{HI} \rightarrow$

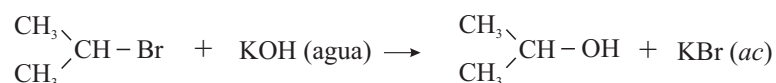
6

REACCIONES DE DERIVADOS HALOGENADOS

El rasgo más característico de los derivados halogenados es la presencia de un enlace C-X fuertemente polarizado hacia el átomo de halógeno.

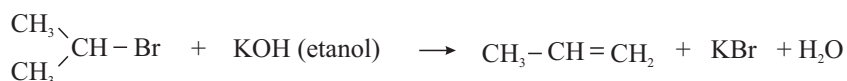
a) **Reacciones de sustitución.**

Tienen lugar cuando el reactivo es una base, por ejemplo, KOH o NaOH, y está disuelto en un **disolvente de alta polaridad** como puede ser el agua. Por ejemplo:



b) **Reacciones de eliminación.**

Cuando el reactivo es una base fuerte disuelto en un **disolvente de baja polaridad**, por ejemplo, un alcohol, ocurre preferentemente la reacción de eliminación.

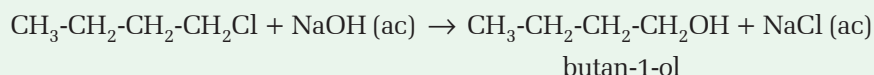


EJEMPLO 1A

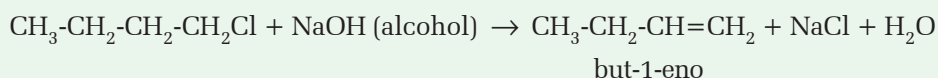
Nombra y formula los compuestos que pueden obtenerse por tratamiento del 1-clorobutano con hidróxido de sodio.

La reacción de un derivado halogenado conduce a un producto de sustitución o a uno de eliminación en función de las condiciones en las que se lleve a cabo el proceso.

Cuando el derivado halogenado se calienta en disolución acuosa de una base, por ejemplo, NaOH, tienen lugar preferentemente la reacción de sustitución del átomo de halógeno por el grupo -OH, obteniéndose un alcohol; en este caso concreto, el butan-1-ol:



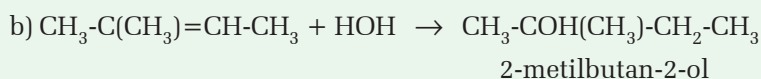
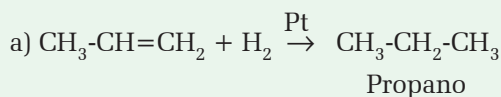
Pero si la reacción transcurre en medio alcohólico, es decir, la base disuelta en alcohol, el proceso que tiene lugar preferentemente es el de eliminación, originándose un alqueno, el but-1-eno, según:



En cualquiera de los dos casos, es inevitable que se forme una mezcla de ambas sustancias, en mayor o menor proporción, según el medio.

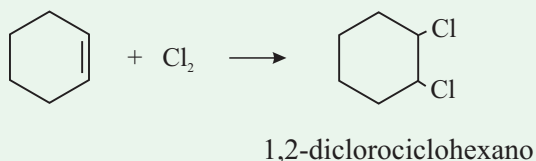
EJEMPLO 2A

Indica qué se obtendría en cada una de las siguientes reacciones químicas, formulando o nombrando todos los productos que intervergan en ellas: a) propeno + H₂ (Pt); b) 2-metilbut-2-eno + H₂O; c) ciclohexeno + Cl₂; d) benceno + HNO₃ (H₂SO₄ conc.).

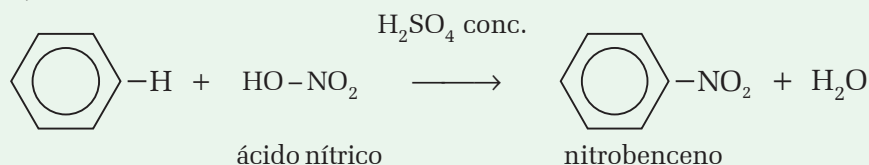


La adición de agua (en medio ácido) sigue la regla de Markovnikov.

c)



d)



Es una reacción de sustitución.

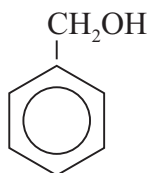
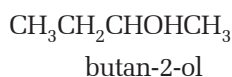
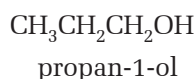
7

CARACTERÍSTICAS DE LAS FUNCIONES OXIGENADAS

7.1 Alcoholes, fenoles y éteres

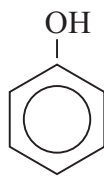
El grupo hidroxilo, $-OH$, es propio de alcoholes y fenoles. Cuando está unido a un carbono alifático, el compuesto es un alcohol, $R-OH$. En cambio, si está ligado a un carbono aromático, el compuesto es un fenol, $Ar-OH$. Así, por ejemplo:

Alcoholes:

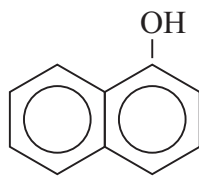


alcohol bencílico

Fenoles:



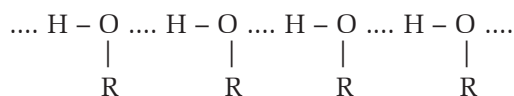
fenol



1-naftol (α -naftol)

Propiedades físicas

Sus moléculas pueden formar enlace de hidrógeno entre ellas:



De este modo, nos encontramos con puntos de fusión y de ebullición muy incrementados respecto a los correspondientes alcanos. Así, mientras el etano es un gas de punto de ebullición $-88,5\text{ }^\circ\text{C}$, el etanol es un líquido que hierve a $76\text{ }^\circ\text{C}$ (ningún alcohol es gaseoso a temperatura ambiente).

Igualmente, forman con facilidad enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua. Esto no quiere decir que todos los alcoholes sean solubles en ella, ya que hay que tener también en cuenta la longitud de la cadena hidrocarbonada. Así, los tres primeros alcoholes son totalmente solubles; pero, a partir de C_5 , la solubilidad es casi nula, a menos que haya más grupos OH (por ejemplo, el $CH_3CHOHCHOHCH_2CH_2CH_3$ es completamente soluble).

En general, en cualquier serie que tenga un grupo funcional capaz de formar enlace de hidrógeno con las moléculas de agua (**grupo hidrófilo**), hay que considerar el tamaño de la cadena hidrocarbonada, que tiene carácter contrario (**hidrófobo o lipófilo**).

Hidrófobo, etimológicamente, «que huye del agua»; lipófilo, «que tiende a las grasas».

Nombre	Masa molecular	P.f. (°C)	P.e. (°C)	Solubilidad (g/100 g agua)
Metano	16	-183	-162	Insoluble
Etano	30	-172	-89	«
Propano	44	-188	-42	«
n-butano	58	-138	0	«
Benceno	78	5,5	80	«
Bromoetano	109	-119	38	0,9
Metanol	32	-97	64,5	Muy soluble
Etanol	46	-115	76	«
1-hexanol	102	-52	156,5	0,6
Fenol	94	41	182	9,3
Éter etílico	74	-116	34,5	7,5
Formaldehído	30	-92	-21	Muy soluble
Acetaldehído	44	-121	20	«
Butanal	72	-99	76	7
Acetona	58	-94	56	Muy soluble
Butanona	72	-86	80	26
Metilamina	31	-92	-7,5	Muy soluble
Anilina	93	-6	184	3,7

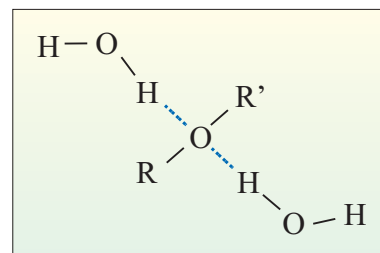
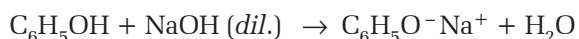
Tabla 1. Propiedades físicas de diversos compuestos orgánicos

Cuanto mayor sea el tamaño, menos soluble será el compuesto en agua, aunque más soluble en disolventes orgánicos.

Por otra parte, los **éteres**, que no pueden formar enlaces de hidrógeno entre sus moléculas, sí pueden hacerlo con las moléculas de agua a través de su átomo de oxígeno. Como consecuencia, podremos esperar puntos de fusión y de ebullición bajos y solubilidades en agua de los primeros términos de la serie.

Propiedades químicas

En cuanto a la reactividad química del grupo hidroxilo, ésta se debe a la polaridad de los enlaces del átomo de oxígeno, tanto O–H como C–OH. En unas reacciones interviene el enlace O–H y en otras se producirá la ruptura del enlace C–OH. Los alcoholes son anfipróticos, es decir, dan lugar a los dos tipos de reacciones, comportándose como ácidos y bases de Brønsted (aunque muy débiles). Los fenoles no dan el último tipo de reacciones (ruptura del enlace C–OH), pues el enlace C–OH está fortalecido por su interacción con los electrones π del anillo. Así se explica también que el fenol posea carácter ácido (débil), pues, a consecuencia de este efecto, se incrementa la polaridad del enlace O–H y, por tanto, la salida del H^+ . Así pues:



Enlace de hidrógeno de un éter con las moléculas de agua

7.2 Aldehídos y cetonas

Los aldehídos y cetonas tienen en común el grupo carbonilo, >C=O . En los aldehídos, el grupo carbonilo está unido a un radical hidrocarbonado y a un hidrógeno (excepto en el HCHO). En las cetonas, en cambio, se encuentra unido a dos radicales hidrocarbonados.



Así pues, en los aldehídos el grupo CO está siempre en un extremo de la cadena; en las cetonas en medio.

La estructura del grupo carbonilo $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ es análoga a la del doble enlace $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}=\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$, es decir, está formado por un enlace σ y otro π ; pero la diferencia que lo separa de éste es que, por la gran electronegatividad del oxígeno, está **polarizado permanentemente**:



Propiedades físicas

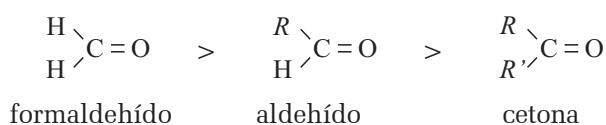
La polaridad del grupo CO produce una mayor atracción entre las moléculas, y, por este motivo, los **puntos de fusión y de ebullición** de aldehídos y cetonas son superiores a los de los hidrocarburos correspondientes (sólo el HCHO y el CH₃CHO son gases). En cuanto a la **solubilidad en agua**, como el grupo CO puede formar enlace de hidrógeno con las moléculas H₂O (igual que los éteres), muestran una solubilidad intermedia entre hidrocarburos y alcoholes (tabla 1). La solubilidad en disolventes polares y no polares de la acetona la hace un disolvente muy útil.

Propiedades químicas

Tal y como es de suponer por su analogía con el doble enlace carbono carbono, las reacciones más características del grupo carbonilo son las de **adición**.

Además, las cadenas hidrocarbonadas tienen un efecto de repulsión de la nube electrónica hacia el grupo al que están unidas. A este fenómeno se le llama efecto inductivo positivo ($I+$), y es tanto más intenso cuanto mayor sea el tamaño de la cadena hidrocarbonada. La consecuencia, en este caso, es una cierta neutralización de la carga parcial positiva ($\delta+$) del C del grupo CO, es decir, una disminución de la polaridad del CO.

Por eso, los **aldehídos son más reactivos que las cetonas**. El orden de reactividad es:

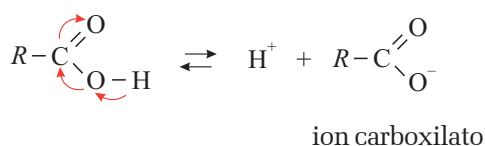


7.3 Ácidos y ésteres

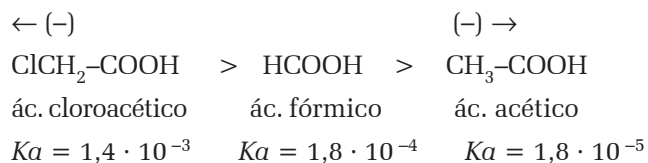
Los **ácidos orgánicos** se caracterizan por tener en su molécula el **grupo carboxilo**

$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$. Como los O, muy electronegativos, desplazan la nube electrónica desde el H

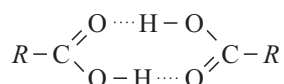
hasta el =O, la polaridad del enlace O-H se incrementa, lo que provoca la salida del H⁺ más fácilmente. Así se explica el carácter ácido del grupo carboxilo:



Los sustituyentes influyen en la acidez. Sustituyentes que atraigan los electrones la aumentarán (por ejemplo, Cl), y en caso contrario, los sustituyentes que cedan electrones (por ejemplo las cadenas hidrocarbonadas, *R*), la disminuirán. Así, tenemos que la acidez aumenta:



Los enlaces de hidrógeno entre moléculas de ácidos son los más fuertes, pues el OH está muy polarizado y además se une con el O altamente negativo del CO de una molécula vecina, lo cual da lugar a la formación de un dímero:

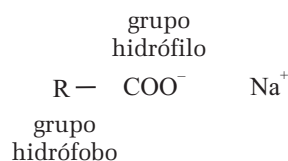


Estas estructuras persisten incluso en estado de vapor. Por ello, los puntos de fusión y de ebullición de los ácidos carboxílicos son mayores que los de los alcoholes de parecida masa molecular. Por ejemplo, mientras el $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ hierve a 76°C , el HCOOH lo hace a 101°C .

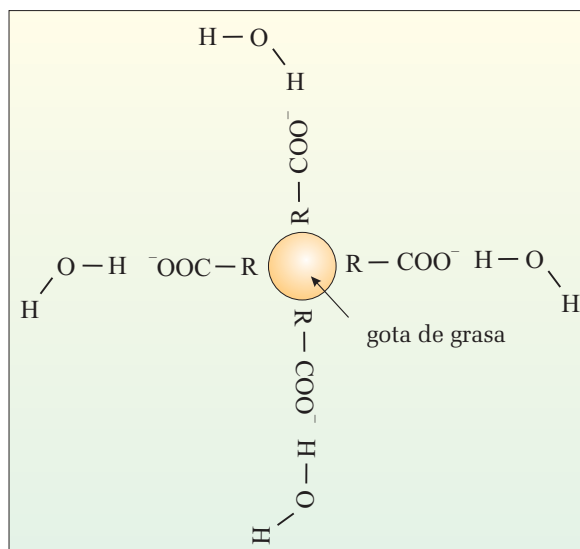
En cuanto a los **ésteres**, al no disponer ya de grupo OH y no poder formar enlace de hidrógeno entre sí, muestran puntos de fusión y de ebullición más bajos que los ácidos de parecida masa molecular. Incluso los primeros términos son líquidos (el $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ se emplea como disolvente).

Los tres primeros ácidos se disuelven en agua en todas las proporciones, ya que la molécula es polar y puede formar puentes de hidrógeno con el agua, pero, a partir del C_8 , cuando las propiedades **hidrófobas** de la cadena adquieren mayor influencia, son prácticamente insolubles.

Como ejemplo de actuación de los grupos hidrófobos y hidrófilos vamos a estudiar la acción limpiadora del jabón. El jabón ordinario es fundamentalmente una sal alcalina de un ácido de cadena larga, $\text{R-COO}^- \text{Na}^+$. Los aniones del jabón están constituidos por una larga cadena hidrocarbonada **hidrófoba** (y lipófila), uno de cuyos extremos es **hidrófilo** ($-\text{COO}^-$).



El poder detergente del jabón se debe a este doble carácter: 1) la cadena hidrocarbonada, lipófila, disuelve las gotitas de grasa, responsables de la suciedad y 2) el ion carboxilato, hidrófilo, solubiliza el conjunto en agua, arrancándolo del tejido.



Acción limpiadora del jabón

A.55A.- Determina el orden de los puntos de fusión y de ebullición de las siguientes sustancias: acetato de metilo, ácido propanoico (propiónico), etilmetiléter, acetona. (Escribe las fórmulas).

A.56A.- Escribe los siguientes compuestos, ordenados por su solubilidad creciente en agua: butanal, octan-1-ol, octano, etano-1,2-diol (etilenglicol). (Escribe las fórmulas).

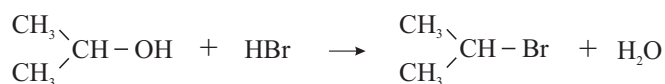
8

REACCIONES DE LAS FUNCIONES OXIGENADAS

8.1 Sustitución

Alcoholes

En los alcoholes, se puede romper el enlace C–OH y sustituir el grupo OH por un halógeno, produciendo un derivado halogenado. La reacción la dan mejor los alcoholes secundarios y, sobre todo, los terciarios.



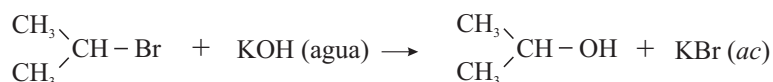
propan-2-ol

2-bromopropano

(alcohol isopropílico)

Se lleva a cabo tratando de eliminar el agua de la mezcla reactiva o añadiendo un exceso de HBr, ya que la reacción inversa también es posible (principio de Le Châtelier).

Si se quiere realizar dicha reacción inversa, lo mejor es calentar en disolución acuosa básica. Así, el derivado halogenado produce alcohol.



Ácidos

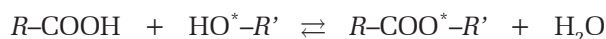
Ya hemos visto que también el enlace C–OH del grupo ácido puede romperse fácilmente. Las reacciones más importantes de este tipo son las **reacciones de esterificación**. No son, pues, reacciones ácido-base.

Cuando un ácido reacciona con un alcohol, se produce un éster y agua. El proceso es lento y reversible. Se lleva a cabo con mayor facilidad en el caso de los alcoholes primarios y utilizando un poco de ácido fuerte (H₂SO₄) como catalizador.

esterificación



hidrólisis



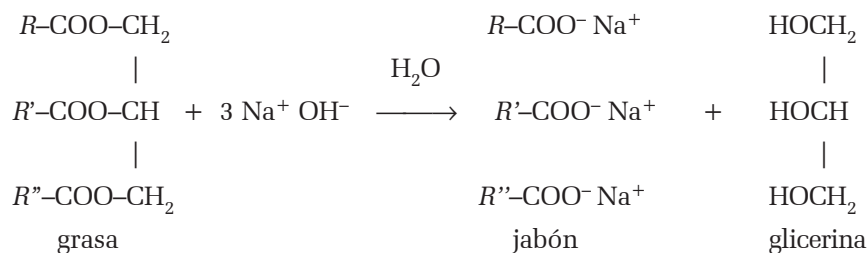
éster

La prueba de que sale el OH del **ácido** y no del alcohol se consigue marcando algunas moléculas de alcohol con oxígeno-18, radiactivo. La radiactividad aparece tras la reacción en el éster, no en el agua.

Inversamente, al calentar un éster en, medio acuoso acidulado (H⁺), se produce la reacción de **hidrólisis**, originándose el ácido y el alcohol correspondiente.

Las grasas y aceites, los lípidos más comunes, son ésteres naturales de la glicerina y de algunos ácidos orgánicos de cadena larga (ácidos grasos). Las primeras, que están formadas por ácidos grasos saturados, son **sólidas**, mientras que los aceites son **líquidos** y contienen ácidos insaturados.

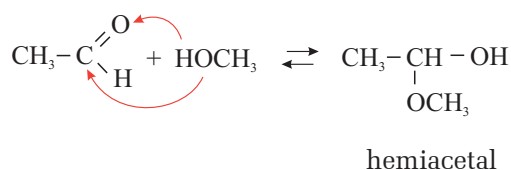
Cuando un aceite o grasa se calienta con una disolución acuosa alcalina, el grupo éster sufre una reacción de hidrólisis que, en este caso, se llama **saponificación**, por obtenerse jabones, es decir, sales alcalinas de los ácidos grasos, junto con glicerina.



8.2 Adición

Aldehídos y cetonas

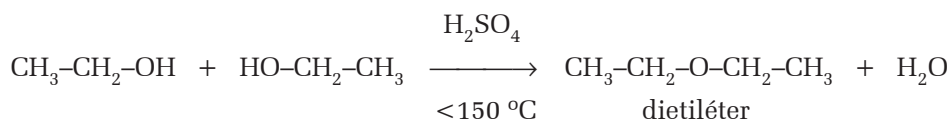
Como el doble enlace $\overset{\delta^+}{\text{C}}=\overset{\delta^-}{\text{O}}$ está polarizado, en estas reacciones, primero se une al C la parte negativa del reactivo, y a continuación lo hace al O la parte positiva (que suele ser un átomo de H). Tras la adición, el doble enlace se convierte en uno sencillo y se forma un -OH. Así, la adición de alcoholes produce **hemiacetales**.



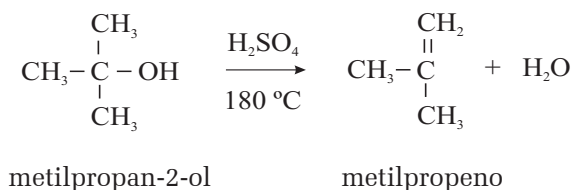
8.3 Eliminación

Alcoholes

Cuando un alcohol se trata con un ácido fuerte, como el ácido sulfúrico concentrado, a temperaturas moderadamente altas (<150 °C), se produce una **eliminación intermolecular** de agua y la formación de éteres.



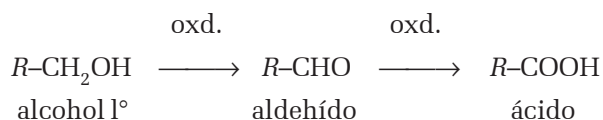
Sin embargo, a temperaturas más elevadas (180 °C) se produce una **eliminación intramolecular** de una molécula de agua y la formación de un alqueno. Las eliminaciones las dan siempre mejor los alcoholes terciarios.



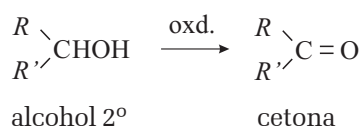
8.4 Oxidación-reducción

Alcoholes, aldehídos y cetonas

Estas reacciones pueden utilizarse, en un principio, para distinguir los alcoholes primarios de los secundarios y de los terciarios. Cuando un alcohol primario se oxida (con $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, etc.), produce un aldehído que, a su vez, puede oxidarse a ácido.

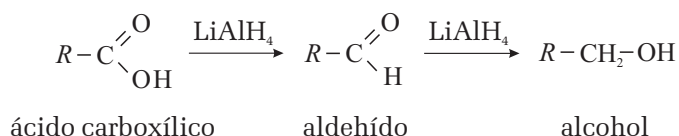


Los alcoholes secundarios dan lugar a cetonas:



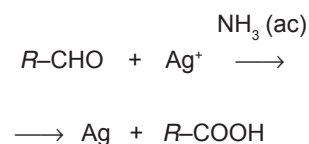
Sin embargo, los alcoholes terciarios y las cetonas son difíciles de oxidar, puesto que su oxidación supone la ruptura de enlaces carbono-carbono de la cadena.

La reducción de ácidos carboxílicos a aldehídos, y posteriormente a alcoholes, requiere la utilización de reductores como el hidruro de litio y aluminio:



Reconocimiento de aldehídos.

La oxidación de los aldehídos se puede llevar a cabo con oxidantes suaves como el ion plata Ag^+ en medio amoniacal (reactivo de Tollens). En la reacción, el ion Ag^+ se reduce a plata metálica formando un espejo de plata. Este ensayo es un test para la identificación de aldehídos:



A.57A. Completar las siguientes reacciones:

- $CH_3CH_2CHOHCH_3 \xrightarrow{KMnO_4}$
- $CH_3CH_2CH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{H^+}$
- $CH_3COOH + CH_3CH_2CH_2CH_2OH \longrightarrow$
- $CH_3CHO + H_2 \xrightarrow{Pd}$
- $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl + OH^- (\text{ac}) \longrightarrow$
- $CH_3COOCH_3 + H_2O \xrightarrow{NaOH}$

A.58A.- ¿Cómo podría obtenerse el compuesto 1,2-dibromobutano a partir de butan-1-ol?

A.59*.- a) El etanol y el 1,2-dibromoetano pueden obtenerse a partir del mismo compuesto. Indicar de qué compuesto se trata y las reacciones que nos llevan a la obtención de esos compuestos químicos.

b) Formular la reacción que se produce al calentar propanoato de etilo en medio acuoso acidulado, nombrando los productos obtenidos. ¿Por qué se utiliza el medio ácido?

A.60*.- Escribir las siguientes reacciones orgánicas, nombrando el producto principal de cada uno de ellas e indicando a qué tipo de reacciones pertenecen:

- Ácido propanoico con el butan-2-ol.
- But-2-eno con hidrógeno en presencia de platino como catalizador.

A.61*.- Escribir, nombrando reactivos y productos, las ecuaciones correspondientes a las siguientes reacciones:

- Adición de un halógeno a un alqueno.
- Oxidación suave de un alcohol secundario.
- Esterificación.

A.62*.- Escribir las reacciones y nombrar los productos obtenidos a partir del 1-butanol:

- Por combustión.
- Por oxidación suave.
- Por deshidratación.
- Por reacción con el ácido metanoico.

9

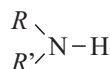
CARACTERÍSTICAS DE LAS FUNCIONES NITROGENADAS

9.1 Aminas

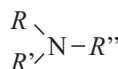
Podemos suponer las aminas como derivados del amoníaco, sustituyendo uno, dos o los tres átomos de hidrógeno por radicales hidrocarbonados. Existen, así, tres clases de aminas: **primarias, secundarias y terciarias**, respectivamente.



amina primaria



amina secundaria



amina terciaria

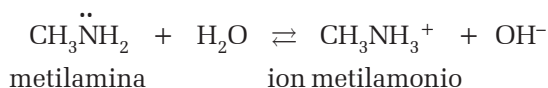
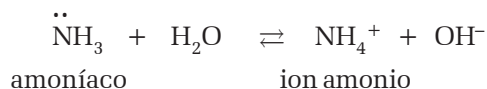
La metilamina, CH_3-NH_2 , es la más sencilla de las aminas alifáticas, tiene un olor parecido al amoníaco, y se encuentra en el pescado y en algunos vegetales. La amina aromática más sencilla es la fenilamina (anilina), $C_6H_5-NH_2$, producto de partida para la preparación de diversos colorantes.

Las moléculas de las aminas están unidas entre sí por enlace de hidrógeno con el átomo de nitrógeno. Estos enlaces no son tan fuertes como los que presentan otros compuestos, como, por ejemplo, los alcoholes.

Las aminas terciarias, al no poder formar enlace de hidrógeno entre sus moléculas (no tienen H unido a N), muestran puntos de ebullición parecidos a los hidrocarburos correspondientes.

Por otro lado, forman enlace de hidrógeno con las moléculas de agua, lo que explica la alta solubilidad de los primeros términos.

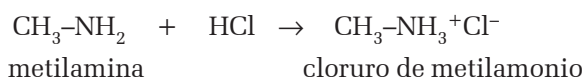
El comportamiento químico de las aminas está relacionado con el carácter básico que les confiere la presencia de un par de electrones no enlazante en el átomo de nitrógeno. El par de electrones no enlazante del átomo de nitrógeno, igual que en el amoníaco, les da capacidad para captar H^+ . Poseen, pues, carácter **básico**.



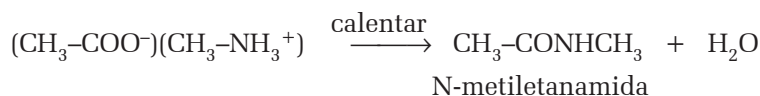
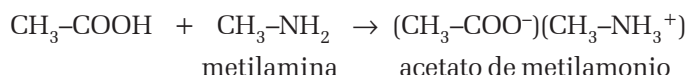
Sus disoluciones acuosas tienen, por tanto, carácter básico débil:

La fuerza básica de las aminas alifáticas es comparable a la del amoníaco, mientras que las aminas aromáticas son bases mucho más débiles.

Las aminas, lo mismo que el amoníaco, reacciona con ácidos, tanto inorgánicos como orgánicos, dando sales de amonio:



Cuando una amina, o el amoníaco, reaccionan con un ácido orgánico se forma inicialmente una sal que posteriormente se puede deshidratar a alta temperatura para dar la amida correspondiente:

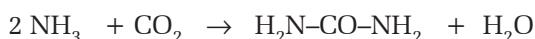


9.2 Amidas

Las **amidas** son mucho menos básicas que las aminas y mucho menos reactivas

que los ácidos carboxílicos. El grupo amida $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{N} \\ | \end{array}$ forma parte de moléculas muy importantes como las proteínas o algunos polímeros sintéticos de gran importancia industrial denominados precisamente **poliamidas**. Algunos antibióticos, como la penicilina, contiene también el grupo amida.

Una amida importante es la urea, que se encuentra en la orina de los mamíferos, y se obtuvo por primera vez en el laboratorio en 1828 por el químico alemán Friedrich Wöhler (1800-1882) por calentamiento de cianato de amonio, un compuesto inorgánico. Se prepara industrialmente a partir de amoníaco y dióxido de carbono a una presión de entre 200 400 atm y una temperatura de 200 °C.



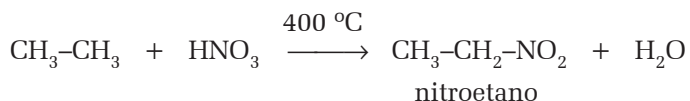
La urea se utiliza como fertilizante debido a su alto contenido en nitrógeno, y también en la fabricación de plásticos y adhesivos.

9.3 Nitrocompuestos y nitrilos

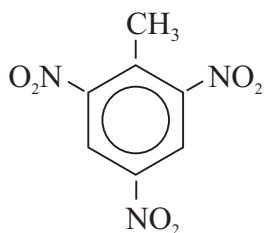
Los nitrocompuestos son derivados que poseen el grupo funcional nitro, $-\text{NO}_2$, unido a un radical que puede ser alifático o aromático. Los nitrilos son compuestos orgánicos nitrogenados que se caracterizan por tener el grupo funcional denominado ciano, $-\text{C} \equiv \text{N}$.

Los nitrocompuestos, en general son líquidos a temperatura ambiente, de olor agradable y poco solubles en agua. Los derivados aromáticos que poseen varios grupos nitro en la molécula se caracterizan por ser bastante inestables termodinámicamente, por lo que se utilizan como explosivos.

Los nitrocompuestos alifáticos, nitroalcanos, se pueden preparar por reacción de hidrocarburos con ácido nítrico a temperatura elevada; como por ejemplo el nitroetano:



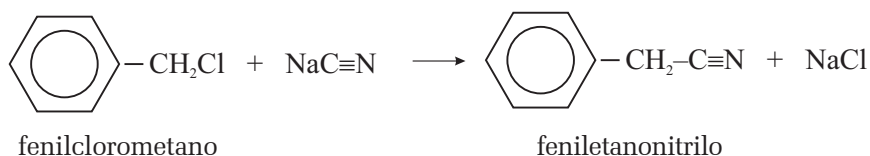
Los nitrocompuestos aromáticos generalmente se preparan por nitración directa del anillo aromático con ácido nítrico (**sustitución electrofílica**); como por ejemplo, el 2,4,6-trinitrotolueno que es un poderoso explosivo conocido como TNT.



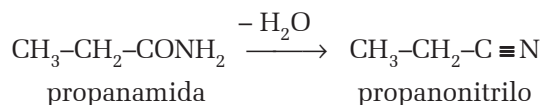
2,4,6,-trinitrotolueno

Los nitrilos presentan un marcado carácter polar debido a la polaridad del enlace $C \equiv N$, por lo que generalmente son líquidos que presentan puntos de ebullición relativamente elevados.

Los nitrilos se pueden preparar por reacción de derivados halogenados de los hidrocarburos con cianuro de sodio:



Otro procedimiento de obtención de nitrilos es la deshidratación de amidas no sustituidas en presencia de agentes químicos deshidratantes (P_2O_5):



10 POLÍMEROS SINTÉTICOS

Como hemos visto anteriormente, las reacciones orgánicas de *polimerización* consisten en la combinación química de un cierto número de moléculas simples, denominadas *monómeros*, para formar una sola molécula de gran tamaño, el *polímero*. Su masa molecular suele oscilar entre 10000 y varios millones.

Estas sustancias pueden ser de *origen natural*, como los polisacáridos, las proteínas o los ácidos nucleicos, o de *origen artificial*, como por ejemplo, las que consideramos a continuación.

Las **propiedades físicas y químicas** de los *polímeros sintéticos* son claramente diferentes de las propiedades de las sustancias de partida. En general, poseen elasticidad, cierta resistencia al ataque químico, buena resistencia mecánica, térmica y eléctrica, y baja densidad.

Estas propiedades confieren una gran utilidad para numerosas aplicaciones prácticas, dada su facilidad para el moldeo, el hilado en fibras o la producción de láminas muy finas. Su repercusión en el modo de vida de la sociedad humana actual es evidente.

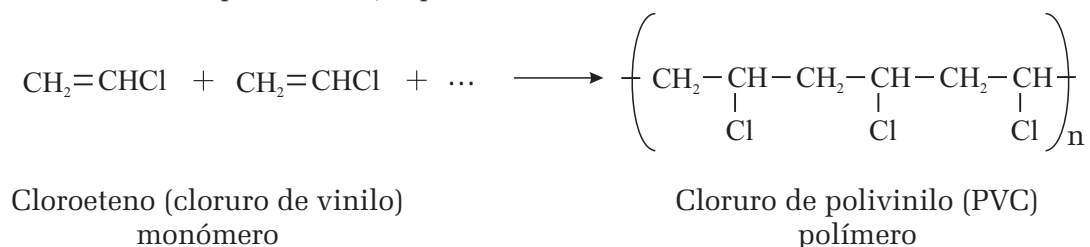
Hay que tener en cuenta que, además de los enlaces covalentes que mantienen unidas las moléculas de los monómeros, suelen estar presentes otras interacciones intermoleculares e intramoleculares que influyen notablemente en las propiedades físicas del polímero.

10.1 Clasificación

Los polímeros se clasifican de acuerdo con distintos criterios: la forma de preparación, su composición, las propiedades físicas y las aplicaciones, etc.

Según el tipo de reacción que produce la polimerización, pueden ser *polímeros de adición* o *polímeros de condensación*.

• En los **polímeros de adición** la fórmula empírica o mínima es la misma que la del monómero de partida. Por ejemplo:

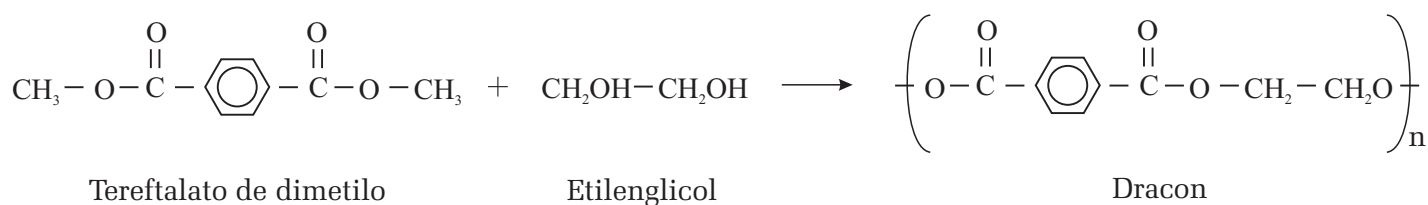


Este proceso es una *polimerización por reacción en cadena* y tiene lugar con intervención de radicales libres por acción de catalizadores. Se produce por yuxtaposición de unidades de monómero con algún enlace múltiple sin liberación de otras moléculas simples, como H_2O , NH_3 , etc.

Son polímeros de adición el *cloruro de polivinilo (PVC)*, el *polietileno*, el *poliestireno*, etc.

• Los **polímeros de condensación** se forman mediante combinación de las unidades de monómeros y eliminación de moléculas sencillas entre cada dos unidades.

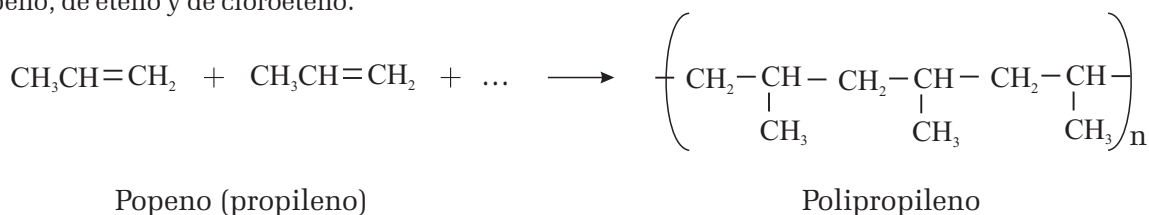
El proceso se denomina *polimerización por pasos*, ya que tiene lugar paso a paso en los dos extremos de la cadena mediante reacciones sucesivas. Por ejemplo:



Son polímeros de condensación el *dacrón*, la *baquelita*, las poliamidas, etc.

Según la naturaleza de los monómeros, los polímeros pueden ser *homopolímeros* y *copolímeros*.

• Los **homopolímeros** están formados por un solo tipo de monómero. Así, el *polipropileno*, el *polietileno* y el *PVC* están formados, respectivamente, por unidades de propeno, de eteno y de cloroeteno.



• Los **copolímeros** se forman por unión de dos o más clases de monómeros diferentes, como el *dacrón*, las *resinas de fenolformaldehído*, etc.

Por sus propiedades y su utilización, los polímeros se clasifican en *elastómeros*, *fibras* y *plásticos*.

- Los **elastómeros** se caracterizan por su elasticidad y resistencia a los agentes químicos y al calor. Las fuerzas intermoleculares suelen ser débiles. Por su semejanza estructural con el caucho natural, se denominan *cauchos sintéticos*.

- Las **fibras**, utilizadas como material textil reemplazando o complementando a las fibras naturales, como algodón, lana o seda, se caracterizan por sus buenas propiedades, que mejoran las de las fibras naturales: gran resistencia a la tracción, a la formación de arrugas y al desgaste, ligereza, poca absorción de la humedad, planchado permanente, etc.

Las fibras se preparan por *extrusión* de material fundido a través de pequeños orificios. Una vez enfriadas, pueden alargarse hasta cuatro veces más que la longitud inicial.

El llamado *punto de fusión cristalino*, es decir, la temperatura a la que el sólido se transforma en líquido, debe ser superior a los 200 °C para que no funda la fibra con el planchado. La *temperatura de transición vítrea*, a la que el polímero se reblandece, debe ser superior a la temperatura ambiente, de modo que el tejido no se arrugue pero retenga las dobleces.

Pertenecen a este grupo el *nailon*, el *dacrón*, las *fibras acrílicas*, etc.

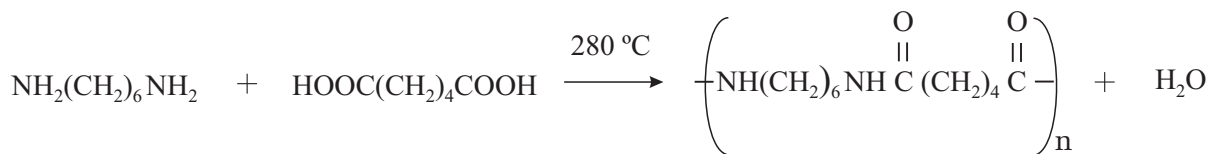
- Los **plásticos** constituyen un grupo heterogéneo de polímeros de propiedades estructurales y físicas muy variadas, y con aplicaciones muy diversas, como aislantes eléctricos, cubiertas protectoras de aparatos, láminas transparentes, etc.

Los plásticos **termoestables**, como la *baquelita*, no pueden ablandarse ni moldearse mediante recalentamiento, mientras que los **termoplásticos** pueden ablandarse y moldearse por acción del calor y vuelven a endurecer al ser enfriados; el proceso es reversible y normalmente no implica cambios químicos. De este último tipo son el *PVC*, el *poliestireno*, el *polimetacrilato de metilo*, etc.

10.2 Polímeros de uso común

Entre los **polímeros de condensación** más importantes destacan: el *nailon*, el *dacrón*, las *resinas alquídicas* y la *baquelita*.

- **Nailon**. Perteneció al grupo de las poliamidas. Se trata de copolímeros de diaminas y ácidos dicarboxílicos mediante enlaces amida.



Hexametildiamina

Ácido adíptico

Nailon 66

Es una de las fibras más importantes. Se usa en la fabricación de tejidos, telas de paracaídas, cuerdas, alfombras, medias y muchos otros artículos.

- **Dacrón**. Es un polímero del grupo de los poliésteres. Se obtiene por polimerización del tereftalato de dimetilo con etilenglicol mediante enlaces éster.

Se comercializa con nombres diversos: *terylene*, *tergal*, *terlenka*... Solo o mezclado con otras fibras es muy útil para la fabricación de prendas de vestir que no se arrugan.

- **Resinas alquídicas**. Son polímeros termoestables en forma de red que se obtienen a partir de anhídrido ftálico y glicerol.

Se usan en la fabricación de cascos para embarcaciones, carrocerías de automóviles, aparatos domésticos e industriales, etc.

- Baquelita. Es un polímero termoestable formado mediante condensación de fenol y metanal (formaldehído). Sus aplicaciones son muy variadas, dada su facilidad de moldeado, para la fabricación de objetos diversos. Frecuentemente se le añaden materiales de relleno.

Polímeros de adición importantes son: el *polietileno*, el *poliestireno*, el *cloruro de polivinilo*, el *polimetacrilato de metilo*, el *poliacrilonitrilo* y el *teflón*.

- Polietileno. Polímero termoplástico de aspecto céreo. El polietileno de baja presión tiene alta densidad, es más cristalino y de estructura menos ramificada que el de alta presión, lo que da a aquél una solidez y dureza elevadas.

Es uno de los polímeros más inertes a los reactivos químicos, resulta flexible y es muy buen aislante eléctrico y térmico. Se usa en la fabricación de aislamientos eléctricos, tuberías, botellas y recipientes de todo tipo, láminas transparentes para invernaderos y túneles de cultivos, persianas, envolturas, juguetes, etc.

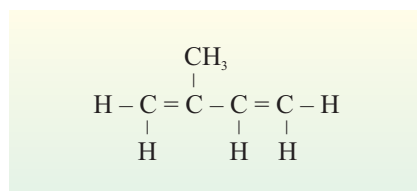
- Poliestireno. Termoplástico muy usado en la fabricación de gran variedad de objetos moldeables y recipientes. El poliestireno expandido se utiliza como material protector y como aislante acústico y térmico.

- Cloruro de polivinilo (PVC). Se obtiene por polimerización del cloroetano o cloruro de vinilo. Es un material termoplástico duro y resistente que se usa como aislante de cables eléctricos, en tuberías, cortinas, platos, envases, bandejas, juguetes, discos fonográficos, telas impermeables, suelos, elementos de construcción etc.

- Polimetacrilato de metilo (plexiglás o lucita). Es un plástico incoloro, transparente y fácilmente moldeable en caliente. Con frecuencia sustituye al vidrio ordinario en lentes y equipos ópticos, mobiliario, vidrios de seguridad, etc., por lo que se le denomina *vidrio orgánico*.

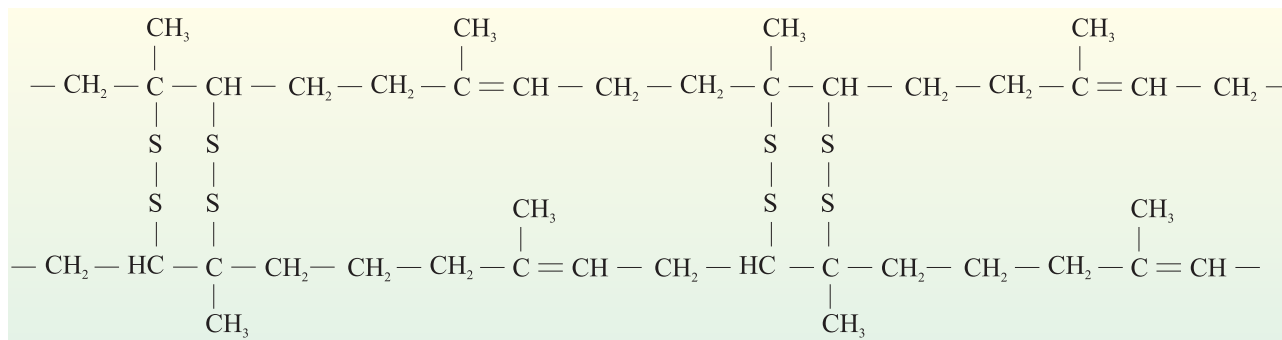
El caucho, eslabón entre lo natural y lo sintético

El caucho natural, es un hidrocarburo que se encuentra en el látex de ciertos árboles de la zona tropical, como el *Hevea Brasiliensis*. Es un producto viscoso y pegajoso, blando en caliente y duro y quebradizo en frío; cuando se estira no vuelve a adquirir su forma primitiva.



Monómero del caucho
2-metilbuta-1,3-dieno

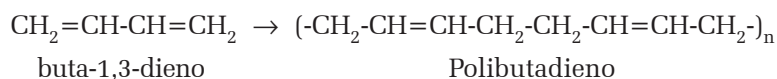
Charles Goodyear, descubrió en 1839, que haciendo reaccionar el caucho natural con azufre se obtiene un producto con unas propiedades más útiles que el caucho natural: no se deforma con el calor, no es quebradizo en frío, no es pegajoso y si se estira recupera después su forma primitiva. El proceso recibe el nombre de vulcanización. La estructura del caucho vulcanizado es:



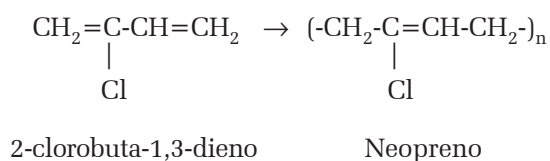
Con el caucho vulcanizado comenzó el gran desarrollo de la industria de neumáticos para vehículos de motor.

Los **cauchos sintéticos** forman un grupo de gran aplicación industrial. Son, en general, menos elásticos que el caucho natural pero más resistentes que éste al calor y la oxidación. Veamos algún ejemplo.

- Caucho buna. Se obtiene por polimerización del butadieno.



- El neopreno se obtiene por polimerización del cloropreno:



10.3 Polímeros de origen natural

Las células que forman los organismos vivos están constituidas por una serie de compuestos químicos básicos: glúcidos o hidratos de carbono, lípidos y proteínas. Junto a éstas también juegan un papel importante los ácidos nucleicos. Todas estas sustancias, con la excepción de los lípidos, están constituidas por moléculas gigantes o biopolímeros.

Entre los hidratos de carbono cabe mencionar el **almidón*** y el **glucógeno** que constituyen la reserva alimenticia de plantas y animales respectivamente.

Otro hidrato de carbono es la **celulosa*** que se encuentra en las partes leñosas de las plantas constituyendo tejidos de sostén. Tiene gran importancia industrial, pues constituye la parte fundamental de las fibras vegetales de algodón, lino, cáñamo, etc., y es la base para la fabricación industrial del papel, las nitrocelulosas y el rayón o seda artificial.

Las proteínas son macromoléculas formadas por la unión de otras sustancias más sencillas, los aminoácidos. Las proteínas son específicas: cada especie animal o vegetal fabrica las suyas, diferentes a las de otras especies e incluso distintas de unos individuos a otros de la misma especie; esta es una de las causas de rechazo en los trasplantes de órganos y en las transfusiones de sangre. Ejemplos de proteínas son la albúmina de la clara de huevo, la caseína de la leche, la hemoglobina de la sangre que sirve para transportar el oxígeno a las células y la insulina, cuya carencia provoca la diabetes.

Los ácidos nucleicos son biopolímeros que juegan un papel fundamental en los seres vivos. Uno de ellos es el ácido desoxirribonucleico (ADN), en cuya molécula está almacenado el código genético. Las moléculas de esta sustancia tienen una estructura semejante para todos los seres vivos, pero también notables diferencias de unas especies a otras, e incluso entre individuos diferentes de una misma especie.



Los tubérculos de algunas plantas como la patata, están formados, fundamentalmente, por almidón.

* El almidón y la celulosa son polímeros de la glucosa, de fórmula molecular $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, que se diferencian entre sí en el tamaño y forma de las cadenas.

ACTIVIDADES DE RECAPITULACIÓN

1. Escribir y nombrar todos los isómeros estructurales de fórmula C_4H_9Cl .

2. Escribir las siguientes reacciones y nombrar los productos:

- metilpropeno + cloro.
- But-2-ino + agua.
- But-2-eno + cloruro de hidrógeno.
- 4-metilpent-2-eno + hidrógeno.
- etileno + agua.

3. Formular y nombrar los tres hidrocarburos con doble enlace, que, mediante la adición de hidrógeno, dan 3-metilpentano.

4. Un hidrocarburo no ramificado, *A*, tiene de fórmula C_6H_{12} . Puede decolorar una disolución de bromo en tetracloruro de carbono y obtenerse a partir de un hidrocarburo *B* por adición de hidrógeno. La molécula de *B* tiene un enlace múltiple en el extremo de su cadena.

- Escribir las fórmulas de *A* y *B*.
- Existe un hidrocarburo saturado no ramificado isómero de *A*. ¿Cuál es?
- Dar las fórmulas de dos hidrocarburos no ramificados isómeros de *A*.

5. Dadas las siguientes fórmulas moleculares, indicar si cada uno de los compuestos podría ser un alcohol, un éter, un aldehído, una cetona o un ácido (escribir las fórmulas estructurales).

- CH_4O
- C_2H_6O
- $C_2H_4O_2$
- C_3H_6O
- CH_2O

6. Hay dos alcoholes y un éter con la misma fórmula molecular: C_3H_8O . ¿Cuáles son? Escribir sus fórmulas.

7. El éter dietílico y el butan-1-ol son dos compuestos que presentan la misma fórmula empírica, pero sus puntos de ebullición son, respectivamente, 34,5 °C y 117 °C. ¿Cómo se explica esta diferencia?

APÉNDICE

FORMULACIÓN
Y
NOMENCLATURA
QUÍMICA

1

FORMULACIÓN Y NOMENCLATURA QUÍMICA INORGÁNICA



1

SUSTANCIAS SIMPLES

Se llaman sustancias simples a las que están constituidas por una sola clase de átomos.

Podemos clasificarlas en dos grupos según su estructura molecular:

a) **Estructura o fórmula molecular definida.** Están constituidas por moléculas discretas, de pocos átomos, aunque todos de la misma clase. Se utilizan prefijos (mono, di, tri...) para indicar el número de átomos que forman la molécula. El prefijo *mono* se usa sólo si la sustancia no se presenta en la naturaleza formada por moléculas monoatómicas.

Fórmula	Nombre sistemático	Nombre alternativo aceptado
H ₂	dihidrógeno	
F ₂	diflúor	
Cl ₂	dicloro	
Br ₂	dibromo	
I ₂	diyodo	
N ₂	dinitrógeno	
O	monooxígeno	
O ₂	dioxígeno	oxígeno
O ₃	trioxígeno	ozono
P ₄	tetrafósforo	fósforo blanco
S ₆	hexaazufre	
He	helio	
Ne	neón	
Ar	argón	

Tradicionalmente se han usado los nombres de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, flúor, cloro, bromo y yodo para indicar las sustancias formadas por moléculas diatómicas ya que así se encuentran en su estado natural. Aunque sólo se admite el nombre de oxígeno, los demás son muy utilizados.

b) **Estructura o fórmula molecular indefinida.** En éstas podemos incluir las sustancias simples reticulares o de red covalente y los metales. Su nombre coincide con el del elemento correspondiente y usaremos como fórmula su símbolo.

Sustancias simples reticulares: C (diamante), Si (silicio)...

Metales: Fe (hierro), Au (oro), Na (sodio), Zn (cinc)...

Nº	Prefijo multiplicador	Prefijo alternativo
1	mono	
2	di	bis
3	tri	tris
4	tetra	tetrakis
5	penta	pentakis
6	hexa	hexakis
7	hepta	heptakis
8	octa	octakis
9	nona	nonakis
10	deca	decakis
11	undeca	undecakis
12	dodeca	dodecakis
20	icosa	icosakis

Prefijos multiplicadores

2

CATIONES

Denominamos **iones** a especies mono o poliatómicas que tienen carga eléctrica neta distinta de cero. Los llamamos **cationes** si la carga eléctrica es positiva y **aniones** si es negativa.

Formulación de cationes

Si son monoatómicos, se formulan con el símbolo del elemento y como superíndice, el **número de carga** (número de electrones que ha perdido seguido del símbolo

+ para los cationes) y se nombran con el nombre del elemento seguido del número de carga entre paréntesis, sin dejar espacio: Ca^{2+} , catión calcio(2+); Fe^{3+} , catión hierro(3+). Se puede prescindir del número de carga si sólo hay un valor para un catión.

Números de oxidación

Se trata de un número que se utiliza en las reacciones redox para reconocerlas. El número de oxidación se obtiene mediante un conjunto de reglas que estudiaremos cuando las vayamos a usar. En el caso de los cationes monoatómicos coincide con el número de carga.

Otra forma de nombrar los cationes es sustituir el número de carga por el número de oxidación que se escribirá con números romanos prescindiendo del signo +. Si un elemento sólo tiene un número de oxidación, no es necesario ponerlo.

También existe la posibilidad de que las cargas positivas correspondan a grupos de átomos. En tal caso hablamos de **iones poliatómicos**. Para los cationes homopoliatómicos (sólo un elemento), la IUPAC recomienda usar el número de carga por ser menos ambiguo que el número de oxidación. En ningún caso se utilizarán números de oxidación fraccionarios.

Fórmula	Nombre	
	Con nº de carga	Con nº de oxidación
H^+	catión hidrógeno(1+)	catión hidrógeno
Na^+	catión sodio(1+)	catión sodio
Mg^{2+}	catión magnesio(2+)	catión magnesio
Cu^+	catión cobre(1+)	catión cobre(I)
Cu^{2+}	catión cobre(2+)	catión cobre(II)
Au^+	catión oro(1+)	catión oro(I)
Au^{3+}	catión oro(3+)	catión oro(III)
Hg^{2+}	catión mercurio(2+)	catión mercurio(II)
Hg_2^{2+}	catión dimercurio(2+)	catión dimercurio(I)

Otra posibilidad es la de cationes heteroatómicos, con más de un elemento. En este curso sólo estudiamos dos casos:

Fórmula	Nombre	
	Sistemático	Alternativo aceptado
H_3O^+	catión oxidonio	catión oxonio
NH_4^+	catión azanio	catión amonio

3

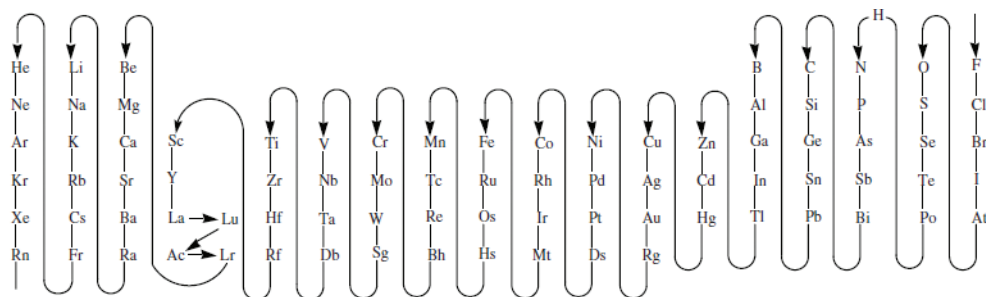
COMPUESTOS BINARIOS

Son compuestos formados por dos elementos diferentes.

Formulación

Se escribe siempre en primer lugar el símbolo del elemento menos electronegativo (lo llamaremos elemento electropositivo), y a continuación el del elemento más electronegativo, indicando mediante subíndices la proporción entre ambos.

Para determinar cuál es el elemento más electronegativo se ha tomado por convenio el orden expresado en la siguiente figura siguiendo la flecha desde el flúor hasta el radón, que coincide aproximadamente con los valores de electronegatividad. En la figura puede observarse que se toman los grupos en orden descendente y hacia abajo, dejando el hidrógeno entre los grupos 16 y 15.



Nomenclatura

El elemento más electronegativo (según el convenio citado) se nombra primero y terminado en **-uro**. El otro elemento se nombra después sin cambiar el nombre. Si el elemento más electronegativo es el oxígeno, el compuesto recibe el nombre de óxido.

Por tanto los compuestos binarios se nombran en orden inverso a como aparecen en la fórmula.

Para conocer las proporciones de cada elemento en la fórmula usamos prefijos que indican el número de cada cual. El prefijo *mono* se omite, salvo en el caso de que exista más de un compuesto con los mismos elementos, donde se podrá usar para las combinaciones 1:1, para evitar ambigüedades: CO, monóxido de carbono. Por la misma razón, se puede prescindir de los prefijos si sólo hay un tipo de compuesto con dos elementos determinados: Mg_3P_2 , difosfuro de trimagnesio o fosfuro de magnesio.

Alternativamente, podemos nombrarlos sin prefijos, usando los números de carga o de oxidación. Para ello, se intercambian estos números, colocándolos como subíndices del otro elemento y simplificándolos si es posible.

3.1 Hidruros

Son las combinaciones del hidrógeno con los demás elementos. El número de oxidación del hidrógeno es por definición 1, positivo cuando combina con elementos de los grupos 16 o 17 y negativo en los demás casos. El de los demás elementos depende del grupo de la tabla al que pertenece:

Se formulan escribiendo para los grupos 16 y 17, primero el H con un subíndice igual al número de carga o de oxidación del otro elemento, luego éste. Al contrario para el resto. Así se sigue la regla general de formulación que indica que se escribirá siempre a la izquierda el elemento menos electronegativo (cargado positivamente) y a la derecha el más electronegativo (cargado negativamente).

Se nombran al contrario de como se escriben, terminando siempre el primer elemento con el sufijo **-uro**. En algunos casos se sigue utilizando su nombre tradicional.

Fórmula	Nombre con prefijos	Nombre con n ^{os} de oxidación	Disuelto en agua
NaH	hidruro de sodio	hidruro de sodio	
CaH ₂	(di)hidruro de calcio	hidruro de calcio	
FeH ₂	dihidruro de hierro	hidruro de hierro(II)	
FeH ₃	trihidruro de hierro	hidruro de hierro(III)	
BH ₃	trihidruro de boro	hidruro de boro(III)	
SiH ₄	tetrahidruro de silicio	hidruro de silicio(IV)	
PH ₃	trihidruro de fósforo	hidruro de fósforo(III)	
H ₂ S	sulfuro de (di)hidrógeno	sulfuro de hidrógeno	ácido sulfhídrico
H ₂ Se	selenuro de (di)hidrógeno	selenuro de hidrógeno	ácido selenhídrico
H ₂ Te	teluro de (di)hidrógeno	teluro de hidrógeno	ácido telurhídrico
HF	fluoruro de hidrógeno	fluoruro de hidrógeno	ácido fluorhídrico
HCl	cloruro de hidrógeno	cloruro de hidrógeno	ácido clorhídrico
HBr	bromuro de hidrógeno	bromuro de hidrógeno	ácido bromhídrico
HI	yoduro de hidrógeno	yoduro de hidrógeno	ácido yodhídrico

Los paréntesis sobre los prefijos indican que se pueden omitir, no que entre en el nombre.

Otra forma de nombrar los hidruros es con la nomenclatura de sustitución basada en los hidruros progenitores. Por sustitución de los hidrógenos se obtienen otras moléculas cuyo nombre deriva del correspondiente hidruro. Se utiliza mucho en orgánica.

En la siguiente tabla tienes los hidruros progenitores que se utilizan en esta nomenclatura y debes memorizar los sombreados.

Grupo 13	Grupo 14	Grupo 15	Grupo 16	Grupo 17
BH ₃ borano	CH ₄ metano	NH ₃ azano o amoniaco	H ₂ O oxidano o agua	HF fluorano
AlH ₃ alumano	SiH ₄ silano	PH ₃ fosfano	H ₂ S sulfano	HCl clorano
GaH ₃ galano	GeH ₄ germano	AsH ₃ arsano	H ₂ Se selano	HBr bromano
InH ₃ indigano	SnH ₄ estannano	SbH ₃ estibano	H ₂ Te telano	HI yodano
TlH ₃ talano	PbH ₄ plumbano	BiH ₃ bismutano	H ₂ Po polano	HAt astano

Agua y amoniaco

Los hidruros de nitrógeno, NH₃, y oxígeno, H₂O, se siguen llamando amoniaco y agua respectivamente.

Los nombres de azano y oxidano sólo se usan para compuestos derivados de estas estructuras. en la llamada nomenclatura de sustitución.

A.1.- Escribe la fórmula o el nombre de los siguientes compuestos:

hidruro de rubidio	HgH ₂	arsano	HBr
octoazufre	BH ₃	argón	P ₄
ácido telurhídrico	NaH	estibano	CuH ₂
yoduro de hidrógeno	UH ₃	tetrahidruro de germanio	CH ₄

3.2 Óxidos

Son las combinaciones binarias del oxígeno con otros elementos, exceptuando los halógenos. El número de oxidación del oxígeno o el de carga, en su caso, es 2 negativo. Los de los otros elementos vienen definidos por el grupo a que pertenecen en la tabla periódica, y pueden tomar más de un valor ya que algunos elementos forman varios óxidos distintos.

Al ser el oxígeno el elemento más electronegativo, después del flúor, tiene tendencia a captar dos electrones totalmente, por lo que la mayoría de los óxidos son compuestos bastante iónicos.

Se nombran con la palabra óxido seguida del elemento que acompaña al oxígeno. Cuando este elemento forma varios óxidos existen dos formas de diferenciarlos:

- **Con prefijos** que indican el número de átomos que se representan en la fórmula. El prefijo «mono» sólo se utiliza si hay un átomo de cada clase: CO, monóxido de carbono y diferenciarlo de otros óxidos formados por el mismo elemento. Si un elemento sólo puede formar un óxido se puede prescindir de ponerle prefijos.

- **Con los números de carga o de oxidación:** indicando los del elemento que acompaña al oxígeno.

Se formulan escribiendo primero el elemento con el subíndice 2, que es el número de oxidación o carga del oxígeno, y seguidamente el oxígeno con un subíndice correspondiente al del otro elemento. Si éste es par se simplifican ambas subíndices dividiendo por dos.

Fórmula	Nombre con prefijos	Nombre con n ^{os} de oxidación	Nombre con n ^{os} de carga
Na ₂ O	óxido de (di)sodio	óxido de sodio	óxido de sodio
MgO	óxido de magnesio	óxido de magnesio	óxido de magnesio
Al ₂ O ₃	(tri)óxido de (di)aluminio	óxido de aluminio	óxido de aluminio
FeO	monóxido de hierro	óxido de hierro(II)	óxido de hierro(2+)
Fe ₂ O ₃	trióxido de dihierro	óxido de hierro(III)	óxido de hierro(3+)
HgO	monóxido de mercurio	óxido de mercurio(II)	óxido de mercurio(2+)
Hg ₂ O	óxido de dimercurio	óxido de dimercurio(I)	óxido de dimercurio(2+)
MnO ₂	dióxido de manganeso	óxido de manganeso(IV)	
CO	monóxido de carbono	óxido de carbono(II)	
CO ₂	dióxido de carbono	óxido de carbono(IV)	
SiO ₂	dióxido de silicio	óxido de silicio(IV)	
N ₂ O	óxido de dinitrógeno	óxido de nitrógeno(I)	
NO	monóxido de nitrógeno	óxido de nitrógeno(II)	
N ₂ O ₃	trióxido de dinitrógeno	óxido de nitrógeno(III)	
NO ₂	dióxido de nitrógeno	óxido de nitrógeno(IV)	
N ₂ O ₅	pentaóxido de dinitrógeno	óxido de nitrógeno(V)	
SO ₂	dióxido de azufre	óxido de azufre(IV)	
SO ₃	trióxido de azufre	óxido de azufre(VI)	

Los números de carga sólo se utilizan cuando las sustancias son iónicas, es decir, en las que existen cationes y aniones. Por ello, en la última columna sólo se recogen este tipo de sustancias.

Peróxidos

El grupo característico de estos compuestos es el ion peróxido O_2^{2-} , cuyo número de carga es 2- y el número de oxidación del oxígeno es en este caso particular -1.

Se nombran con la palabra peróxido seguida del nombre del elemento y su número de carga o el de oxidación, o bien, como óxidos con los prefijos multiplicadores o con los números de carga o los números de oxidación.

Se formulan escribiendo primero el símbolo del elemento con el subíndice 2 y a continuación el símbolo del oxígeno con otro subíndice correspondiente al producto del número de carga o de oxidación del elemento por dos (número de carga del grupo peróxido); sólo se puede simplificar si permanece el grupo O_2 .

Fórmula	Nombre con prefijos	Nombre con n ^{os} de carga	Alternativo aceptado
Na_2O_2	dióxido de sodio	dióxido(2-) de sodio	peróxido de sodio
CaO_2	dióxido de calcio	dióxido(2-) de calcio	peróxido de calcio
ZnO_2	dióxido de cinc	dióxido(2-) de cinc	peróxido de cinc
CuO_2	dióxido de cobre	dióxido(2-) de cobre(2+)	peróxido de cobre(2+)
H_2O_2	dióxido de hidrógeno		peróxido de hidrógeno o agua oxigenada

Si se quiere usar la nomenclatura sistemática con números de oxidación, el grupo peróxido se nombrará dióxido(-I).

A.2.- Escribe la fórmula o el nombre de los siguientes compuestos:

óxido de calcio	Li_2O	óxido de dinitrógeno	CO
óxido de cobalto(III)	CdO	óxido de potasio	PbO
dióxido de magnesio	B_2O_3	peróxido de hierro(2+)	Au_2O
óxido de hierro(II)	SeO_3	dióxido de manganeso	PtO_2
tetraóxido de dinitrógeno	SrO	dióxido de silicio	BaO_2
óxido de cobalto(II)	Al_2O_3	óxido de cobre(II)	TiO_2

3.3 Otros compuestos binarios

En este apartado veremos estos compuestos excepto los ya estudiados, hidruros y óxidos. El elemento electronegativo actúa normalmente con un sólo número de oxidación o de carga negativo, como queda reflejado en la siguiente tabla:

Grupo	13	14	15	16	17
Nº de oxidación	-3	-4	-3	-2	-1

Se nombran con el elemento electronegativo terminado en **-uro** seguido del otro elemento y los prefijos que se han aplicado a los óxidos según las distintas nomenclaturas.

Se formulan siguiendo la regla general, primero el elemento electropositivo y después el electronegativo, intercambiando sus números de carga u oxidación.

Fórmula	Nombre con prefijos	Nombre con n ^{os} de oxidación	Nombre con n ^{os} de carga
MgF ₂	(di)fluoruro de magnesio	fluoruro de magnesio	fluoruro de magnesio
CuBr	monobromuro de cobre	bromuro de cobre(I)	bromuro de cobre(1+)
CuCl ₂	dicloruro de cobre	cloruro de cobre(II)	cloruro de cobre(2+)
MnS	monosulfuro de manganeso	sulfuro de manganeso(II)	sulfuro de manganeso(2+)
Mn ₂ S ₃	trisulfuro de dimanganeso	sulfuro de manganeso(III)	sulfuro de manganeso(3+)
CoSe	monoselenuro de cobalto	selenuro de cobalto(II)	selenuro de cobalto(2+)
Ca ₃ N ₂	(di)nitruro de (tri)calcio	nitruro de calcio	nitruro de calcio
CrB	monoboruro de cromo	boruro de cromo(III)	boruro de cromo(3+)
BrF	monofluoruro de bromo	fluoruro de bromo(I)	
IF ₇	heptafluoruro de yodo	fluoruro de yodo(VII)	
SF ₆	hexafluoruro de azufre	fluoruro de azufre(VI)	
Sb ₂ S ₃	trisulfuro de diantimonio	sulfuro de antimonio(III)	
CS ₂	(di)sulfuro de carbono	sulfuro de carbono	
BP	fosfuro de boro	fosfuro de boro	
O ₃ I ₂	diyoduro de trioxígeno		
OF ₂	difluoruro de oxígeno		

A.3.- Escribe la fórmula o el nombre de los siguientes compuestos:

bromuro de potasio	FeP	pentafluoruro de bromo	CCl ₄
sulfuro de sodio	PtF ₄	tricloruro de yodo	PBr ₃
arsenuro de cinc	PbI ₂	disulfuro de silicio	Sb ₂ S ₃
selenuro de plomo(IV)	Au ₂ S	mononitruro de fósforo	ICl
dicloruro de dimercurio(I)	Na ₃ Sb	hexafluoruro de azufre	NF ₃
difosfuro de trihierro	SnCl ₄	pentabromuro de fósforo	IF ₅
fluoruro de calcio	CoBr ₂	tetrayoduro de azufre	SeI ₆
tribromuro de oro	CaSe	dibromuro de heptaoxígeno	OCl ₂

Puede observarse en las últimas fórmulas de la actividad anterior o en la tabla, que las combinaciones binarias del oxígeno con los halógenos ya no se denominan óxidos, dado que el orden que se ha aceptado por convenio (ver tabla de secuencia de elementos) sitúa como elementos más electronegativos a los halógenos, antes que al oxígeno, aunque en realidad, sólo el flúor lo es. Para ellos usaremos únicamente los prefijos multiplicadores.

4 HIDRÓXIDOS

Son combinaciones de cationes con el anión hidróxido, OH⁻, cuyo número de carga es 1-.

Se nombran como hidróxidos del catión que acompaña. Se utilizan las nomenclaturas que ya hemos usado para los binarios.

Se formulan colocando primero el catión, sin la carga, y luego tantos grupos OH como número de carga tenga el catión.

Fórmula	Nombre con prefijos	Nombre con n ^{os} de oxidación	Nombre con n ^{os} de carga
NaOH	hidróxido de sodio	hidróxido de sodio	hidróxido de sodio
Ca(OH) ₂	(di)hidróxido de calcio	hidróxido de calcio	hidróxido de calcio
Fe(OH) ₃	trihidróxido de hierro	hidróxido de hierro(III)	hidróxido de hierro(3+)
Fe(OH) ₂	dihidróxido de hierro	hidróxido de hierro(II)	hidróxido de hierro(2+)
NH ₄ OH	hidróxido de amonio	hidróxido de amonio	hidróxido de amonio

A.4.- Escribe la fórmula o el nombre de los siguientes compuestos:

hidróxido de litio	hidróxido de cromo(III)	KOH	Co(OH) ₂
dihidróxido de cobre	hidróxido de amonio	Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂

5

ÁCIDOS Y ANIONES DERIVADOS

Los ácidos son sustancias en las que casi siempre participa el hidrógeno. Distinguiamos dos grandes grupos de ácidos: los hidrácidos, que son combinaciones del hidrógeno con un no metal y los oxoácidos, que son combinaciones del hidrógeno con el oxígeno y otro elemento, generalmente un no metal.

En las tablas que siguen, y a la derecha, hemos reflejado los aniones que proceden de cada ácido al perder protones (iones H⁺). Fíjate en que por cada protón perdido por el ácido, el anión adquiere una carga negativa. De esta forma conociendo los ácidos podrás formular sin dificultad tanto los aniones que pueden formar, como las sales que, a su vez, forman con los cationes.

5.1 Hidrácidos

Son los hidruros de los grupos 16 y 17, que ya conocemos. Se les llama ácidos porque sus disoluciones en agua presentan propiedades ácidas.

Se nombran:

- Usando la **nomenclatura sistemática**, colocando el sufijo **-uro** al nombre del no metal seguido de la expresión **de hidrógeno**. Se puede usar el prefijo multiplicador para el hidrógeno aunque no suele ponerse.

- La **nomenclatura tradicional** no está admitida por la IUPAC, pero aún se utiliza con frecuencia cuando estos hidruros están disueltos en agua. Según esta nomenclatura se nombran del siguiente modo: **ácido + nombre del no metal + -hídrico**

Fórmula	Nombre con prefijos	Nombre vulgar en disoluciones	Aniones	
HF	fluoruro de hidrógeno	ácido fluorhídrico	F ⁻	fluoruro
HCl	cloruro de hidrógeno	“ clorhídrico	Cl ⁻	cloruro
HBr	bromuro de hidrógeno	“ bromhídrico	Br ⁻	bromuro
HI	yoduro de hidrógeno	“ yodhídrico	I ⁻	yoduro
H ₂ S	sulfuro de (di)hidrógeno	“ sulfhídrico	HS ⁻	hidrogenosulfuro
			S ²⁻	sulfuro
H ₂ Se	selenuro de (di)hidrógeno	“ selenhídrico	HSe ⁻	hidrogenoselenuro
			Se ²⁻	selenuro
H ₂ Te	telururo de (di)hidrógeno	“ telurhídrico	HTe ⁻	hidrogenotelururo
			Te ²⁻	telururo

5.2 Oxoácidos

En este caso, siempre hay hidrógeno, un no metal (el átomo central) y oxígeno.

Fórmula general: $H_aX_bO_c$.

Se nombran:

- **Nomenclatura tradicional:** la palabra ácido va seguida del nombre del no metal y por los prefijos o sufijos que están en la tabla de la derecha, que se añaden según el número de oxidación del no metal. Los aniones derivados se nombran cambiando la terminación *oso* por *ito* o *ico* por *ato*.

Nº oxidación	Prefijo	Sufijo	Sufijo anión
Menor	hipo-	-oso	-ito
		-oso	-ito
		-ico	-ato
Mayor	per-	-ico	-ato

- **Nomenclatura de hidrógeno:** es una de las nomenclaturas sistemáticas de la IUPAC. El nombre comienza con *hidrogeno* y el prefijo que indique su número en la fórmula, después, sin dejar espacios y entre paréntesis, óxido y el nombre del átomo central terminado en *ato*, ambos con los prefijos que indicarán el número de cada uno (si el número de cualquiera de ellos es uno, no se pone). Para los aniones se elimina el término y se coloca al final el número de carga del ion que será igual que el número de átomos de hidrógeno que ha perdido el ácido.

Grupo 17

Fórmula	Nombre tradicional aceptado	Nombre de hidrógeno	Anión	Tradicional	Nombre de hidrógeno
HClO	ácido hipocloroso	hidrogeno(oxidoclorato)	ClO ⁻	hipoclorito	oxidoclorato(1-)
HClO ₂	ácido cloroso	hidrogeno(dioxidoclorato)	ClO ₂ ⁻	clorito	dioxidoclorato(1-)
HClO ₃	ácido clórico	hidrogeno(trioxidoclorato)	ClO ₃ ⁻	clorato	trioxidoclorato(1-)
HClO ₄	ácido perclórico	hidrogeno(tetraoxidoclorato)	ClO ₄ ⁻	perclorato	tetraoxidoclorato(1-)

Con el bromo y el yodo se forman las mismas sustancias, aunque de algunas no se tienen pruebas claras de que existan: el ácido perbrómico y el anión perbromato o los ácidos bromoso y yodoso.

Grupo 16

Fórmula	Nombre tradicional aceptado	Nombre de hidrógeno	Anión	Tradicional	Nombre de hidrógeno
H ₂ SO ₃	ácido sulfuroso	dihidrogeno(trioxidosulfato)	SO ₃ ²⁻	sulfito	trioxidosulfato(2-)
H ₂ SO ₄	ácido sulfúrico	dihidrogeno(tetraoxidosulfato)	SO ₄ ²⁻	sulfato	tetraoxidosulfato(2-)

Si el ácido puede perder más de un protón, si no los pierde todos formará aniones con menos carga que se nombran con el sufijo *hidrogeno* delante del nombre. La IUPAC admite una nomenclatura simplificada como se ve a continuación.

Fórmula Anión	Nombre de hidrógeno simplificado aceptado	Nombre de hidrógeno
HSO ₃ ⁻	hidrogenosulfito	hidrogeno(trioxidosulfato)(1-)
HSO ₄ ⁻	hidrogenosulfato	hidrogeno(tetraoxidosulfato)(1-)

El azufre puede formar muchos otros oxoácidos, pero los principales son los anteriores. El selenio y el telurio forman los mismos ácidos y aniones que el azufre: ácidos selénico, selenoso, telúrico y teluroso, selenato, selenito, telurato y telurito.

Grupo 15

Fórmula	Nombre tradicional aceptado	Nombre de hidrógeno	Anión	tradicional	Anión de hidrógeno
HNO ₂	ácido nitroso	hidrogeno(dioxidonitrato)	NO ₂ ⁻	nitrito	dioxidonitrato(1-)
HNO ₃	ácido nítrico	hidrogeno(trioxidonitrato)	NO ₃ ⁻	nitrato	trioxidonitrato(1-)
H ₃ PO ₃	ácido fosforoso	trihidrogeno(trioxidofosfato)	PO ₃ ³⁻	fosfito	trioxidofosfato(3-)
H ₃ PO ₄	ácido fosfórico	trihidrogeno(tetraoxidofosfato)	PO ₄ ³⁻	fosfato	tetraoxidofosfato(3-)

Fórmula	Nombre de hidrógeno simplificado aceptado	Nombre de hidrógeno
H ₂ PO ₄ ⁻	dihidrogenofosfato	dihidrogeno(tetraoxidofosfato)(1-)
HPO ₄ ²⁻	hidrogenofosfato	hidrogeno(tetraoxidofosfato)(2-)

El arsénico y el antimonio forma los mismos ácidos y aniones que el fósforo.

Grupo 14

Fórmula	Nombre tradicional aceptado	Nombre de hidrógeno	Anión	Tradicional	Anión de hidrógeno
H ₂ CO ₃	ácido carbónico ¹	dihidrogeno(trioxidocarbonato)	CO ₃ ²⁻	carbonato	trioxidocarbonato(2-)
H ₄ SiO ₄	ácido silícico ¹	tetrahidrogeno(tetraoxidosilicato)	SiO ₄ ⁴⁻	silicato	tetraoxidosilicato(4-)

Fórmula	Nombre de hidrógeno simplificado aceptado	Nombre de hidrógeno
HCO ₃ ⁻	hidrogenocarbonato	hidrogeno(trioxidocarbonato)(1-)
H ₃ SiO ₄ ⁻	trihidrogenosilicato	trihidrogeno(tetraoxidosilicato)(1-)

Grupo 13

Fórmula	Nombre tradicional aceptado	Nombre de hidrógeno	Anión	Tradicional	Anión de hidrógeno
H ₃ BO ₃	ácido bórico	trihidrogeno(trioxidoborato)	BO ₃ ³⁻	borato	trioxidoborato(3-)

Fórmula	Nombre de hidrógeno simplificado aceptado	Nombre de hidrógeno
H ₂ BO ₃ ⁻	dihidrogenoborato	dihidrogeno(trioxidoborato)(1-)
HBO ₃ ²⁻	hidrogenoborato	hidrogeno(trioxidoborato)(2-)

Otros

Existen otros oxoácidos cuyo átomo central es un metal, pero la IUPAC ya no acepta sus nombres tradicionales. Aún así, incluimos algunos en la siguiente tabla y mantenemos los nombres tradicionales que aún se siguen usando con frecuencia.

Fórmula	Nombre tradicional	Nombre de hidrógeno	Anión	Tradicional	Anión de hidrógeno
HMnO_4	ácido permangánico	hidrogeno(tetraoxidomanganato)	MnO_4^-	permanganato	tetraoxidomanganato(1-)
H_2MnO_4	ácido mangánico ¹	dihidrogeno(tetraoxidomanganato)	MnO_4^{2-}	manganato	tetraoxidomanganato(2-)
H_2CrO_4	ácido crómico ¹	dihidrogeno(tetraoxidocromato)	CrO_4^{2-}	cromato	tetraoxidocromato(2-)
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	ácido dicrómico ¹	dihidrogeno(heptaoxidodicromato)	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	dicromato	heptaoxidodicromato(2-)

¹ De estos ácidos no se conocen pruebas de su existencia, pero sí de sus aniones y sales correspondientes.

A.5.- Escribe la fórmula o el nombre de las siguientes especies químicas:

ácido nítrico	HClO_2	anión fosfato	HClO_4
ácido fosfórico	H_2CO_3	anión nitrato	IO_4^-
ácido sulfúrico	HBrO_3	ácido selénico	HPO_4^{2-}
anión permanganato	H_4SiO_4	hidrogenocarbonato	HSO_3^-
ácido hipocloroso	HNO_2	trihidrogeno(tetraoxidofosfato)	BrO_2^-
ácido bórico	SO_4^{2-}	ácido peryódico	Se^{2-}
ácido permangánico	H_2TeO_4	ácido clorhídrico	H_2SeO_3
hidrogeno(dioxidonitrato)	Br^-	dihidrogeno(trioxidosulfato)	NO_2^-
dihidrogenoarsenato	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	hidrogenoborato	HPO_3^{2-}

6 SALES

Son compuestos formados por la unión de cationes y aniones. **Se nombran** con la denominación del anión seguida de la del catión. **Se formulan** escribiendo primero el catión y después el anión, con los subíndices (números de carga intercambiados) correspondientes para que sean eléctricamente neutras.

La nomenclatura de las sales binarias formadas a partir de los aniones de los hidrácidos ya la conocemos. Así, por ejemplo, para el CuCl_2 , podemos usar la nomenclatura sistemática con prefijos multiplicadores: dicloruro de cobre; o utilizar los números de carga o de oxidación: cloruro de cobre(II) o cloruro de cobre(2+).

Para las oxisales, con aniones que provienen de oxiácidos, usaremos la nomenclatura tradicional aceptada en la mayoría de los casos y la sistemática con nombres de hidrógeno.

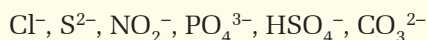
Fórmula	Nombre tradicional aceptado	Nombre sistemático
KClO	hipoclorito de potasio	oxidoclorato de potasio
NH_4ClO_2	clorito de amonio	dioxidoclorato de amonio
$\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2$	clorato de cobre(II)	bis(trioxidoclorato) de cobre
$\text{Pt}(\text{ClO}_4)_4$	perclorato de platino(IV)	tetrakis(tetraoxidoclorato) de platino
$\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$	sulfito de aluminio	tris(trioxidosulfato) de dialuminio
KMnO_4	permanganato de potasio	tetraoxidomanganato de potasio
KHS	hidrogenosulfuro de potasio	hidrogenosulfuro de potasio

Fórmula	Nombre tradicional aceptado	Nombre sistemático
NaHCO ₃	hidrogenocarbonato de sodio	hidrogeno(trioxidocarbonato) de sodio
KH ₂ PO ₄	dihidrogenofosfato de potasio	dihidrogeno(tetraoxidofosfato) de potasio
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	dihidrogenofosfato de calcio	bis[dihidrogeno(tetraoxidofosfato)] de calcio
K ₂ HPO ₄	hidrogenofosfato de potasio	hidrogeno(tetraoxidofosfato) de dipotasio
K ₂ SO ₃	sulfito de potasio	trioxidosulfato de dipotasio
LiNO ₂	nitrito de litio	dioxidonitrato de litio
Ag ₃ PO ₃	fosfito de plata	trioxidofosfato de triplata

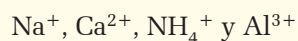
Puedes ver en los ejemplos como usamos los prefijos alternativos (bis, tris...) para indicar el número de aniones en las fórmulas y evitar confusiones con el número de hidrógenos y oxígenos a los que les ponemos los prefijos normales.

Si se desea, se pueden utilizar los números de carga en lugar de los de oxidación.

A.6.- Formula y nombra las sales formadas por los aniones:



con los cationes:



A.7.- Escribe la fórmula o el nombre de los siguientes compuestos:

cromato de plata	sulfito de sodio	Fe ₃ (PO ₄) ₂	PbSO ₃
sulfuro de cobre(II)	permanganato de amonio	Mg(HSO ₃) ₂	CdHPO ₄
hidrogenosulfato de radio	nitrito de cromo(III)	NaNO ₂	BaCr ₂ O ₇
hidrogenosulfuro de amonio	dicromato de potasio	CuCO ₃	Ca(ClO ₃) ₂
hidrogenocarbonato de plata	sulfato de bismuto(III)	BaHPO ₄	Mn(HSO ₄) ₂

ACTIVIDADES DE RECAPITULACIÓN

Formula o nombra los siguientes compuestos:

- 1.- Óxido de calcio
- 2.- $\text{Al}(\text{HS})_3$
- 3.- Trifluoruro de boro
- 4.- KMnO_4
- 5.- Ácido selenhídrico
- 6.- $\text{Ni}(\text{OH})_3$
- 7.- Bis(trioxidobromato) de hierro
- 8.- NaNO_3
- 9.- Dióxido de silicio
- 10.- Na_2O_2
- 11.- Bromuro de potasio
- 12.- NiCl_3
- 13.- Agua
- 14.- $\text{Hg}_2(\text{HSO}_4)_2$
- 15.- Dicromato de potasio
- 16.- $\text{Zn}(\text{ClO})_2$
- 17.- Peróxido de cesio
- 18.- HNO_2
- 19.- Dihidrogenofosfato de cobre(II)
- 20.- NH_4NO_3
- 21.- Perclorato de cobalto(III)
- 22.- $\text{Sn}(\text{OH})_2$
- 23.- Dicromato de hierro(II)
- 24.- SnCl_4
- 25.- Hipoyodito de rubidio
- 26.- HClO_2
- 27.- Tetracloruro de carbono
- 28.- NaHCO_3
- 29.- Tetraoxidoselenato de hierro
- 30.- $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- 31.- Ácido nítrico
- 32.- CS_2
- 33.- Ácido clorhídrico
- 34.- SrCO_3
- 35.- Fosfano
- 36.- Ca_2SiO_4
- 37.- Carbonato de litio
- 38.- BH_3
- 39.- Ácido fluorhídrico
- 40.- P_2O_3
- 41.- Dioxidonitrato de amonio
- 42.- N_2O_3
- 43.- Peróxido de bario
- 43.- $\text{Fe}_2(\text{SO}_3)_3$
- 44.- Carbonato de calcio
- 45.- CdO_2
- 46.- Fosfato de cinc
- 47.- O_5I_2
- 48.- Dicromato de sodio
- 49.- AgNO_2

- 50.- Trihidrogeno(trioxidoborato)
- 51.- Li_2MnO_4
- 52.- Sulfato de magnesio
- 53.- AlPO_4
- 54.- Hidrogenosulfito de níquel(III)
- 55.- SO_2
- 56.- Óxido de hierro(III)
- 57.- $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- 58.- Dibromuro de heptaoxígeno
- 59.- N_2O_5
- 60.- Perbromato de amonio
- 61.- Ca_3N_2
- 62.- Cloruro de berilio
- 63.- $\text{Zn}(\text{HCO}_3)_2$
- 64.- Cromato de calcio
- 65.- NaOH
- 66.- Sulfato de aluminio
- 67.- AgNO_3
- 68.- Sulfuro de níquel(III)
- 69.- MnO_2
- 70.- Clorato de potasio
- 71.- SiH_4
- 72.- Sulfato de berilio
- 73.- HIO_4
- 74.- Dicloruro de oxígeno
- 75.- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
- 76.- Ácido selenoso
- 77.- $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$
- 78.- Trihidruro de antimonio
- 79.- PCl_5
- 80.- Hidruro de oro(I)
- 81.- SF_4
- 82.- Ácido fosfórico
- 83.- BeSO_3
- 84.- Hidrogenosulfuro de litio
- 85.- H_2S
- 86.- Amoniac
- 87.- Hg_2Cl_2
- 88.- Sulfato de cobre(II)
- 89.- H_2SO_4
- 90.- Óxido de cinc
- 91.- NI_3
- 92.- Nitruro de litio
- 93.- BeO_2
- 94.- Fosfato de rubidio
- 95.- MgCO_3
- 96.- Clorito de bario
- 97.- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
- 98.- Clorato de aluminio
- 99.- CaCl_2
- 100.- Cloruro de amonio

FORMULACIÓN Y NOMENCALTURA DE QUÍMICA ORGÁNICA



1

INTRODUCCIÓN

1.1 Representación de las moléculas orgánicas

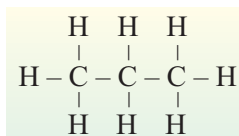
En química orgánica no suelen emplearse las fórmulas moleculares (p. ej., $C_{20}H_{42}$), puesto que es frecuente encontrar muchas sustancias que responden a una misma fórmula (isómeros).

En su lugar, se utilizan las fórmulas estructurales, ya sean desarrolladas o semidesarrolladas, que indican la clase de átomos y los tipos de enlace que intervienen en la molécula. Así, para el propano, C_3H_8 , tendremos:

Fórmula molecular: C_3H_8

Fórmula semidesarrollada: $CH_3 - CH_2 - CH_3$

Fórmula desarrollada:



1.2 Grupos funcionales

En los compuestos orgánicos, el carbono forma enlaces de tipo **covalente**, ya que la diferencia de electronegatividad con los otros elementos no es muy grande. La reactividad del compuesto puede proceder de algún enlace de polaridad más o menos acusada, o bien de que posea algún enlace múltiple.

Los compuestos orgánicos más sencillos son los **hidrocarburos**, que están constituidos por carbono e hidrógeno. Dentro de este grupo, los hidrocarburos **saturados** son las sustancias orgánicas más **inertes**, pues sus enlaces son sencillos y de polaridad nula (C - C) o muy baja (C - H).

El resto de los compuestos orgánicos está constituido, fundamentalmente, por una cadena hidrocarbonada y un **grupo funcional** del que **depende la conducta química del compuesto**.

Grupo funcional es una agrupación característica de átomos, con enlaces polares o múltiples, que introduce un punto reactivo en la molécula, responsable del comportamiento químico de ésta.

Por ejemplo, los alcoholes (R - OH) están formados por una cadena hidrocarbonada R- y el grupo funcional hidroxilo -OH. El grupo R- se caracteriza por su poca reactividad química, pero el grupo -OH confiere al compuesto una serie de propiedades físicas y químicas específicas. Generalmente todos los compuestos con el mismo grupo funcional presentan un comportamiento químico similar.

Así, tomando como ejemplo el butan-1-ol, $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$, es conveniente considerarlo compuesto de dos partes: de la cadena hidrocarbonada que es el grupo butilo, $CH_3CH_2CH_2CH_2-$, que permanece inalterado en las reacciones, y del grupo hidroxilo, -OH, que, al ser el **grupo funcional**, es él que reacciona.

De esta forma podemos agrupar los compuestos orgánicos en grupos de sustancias que presentan idénticas propiedades químicas que se llaman **funciones** y que reciben nombres relacionados con su grupo funcional.

FUNCIÓN Y GRUPO FUNCIONAL

Un conjunto de sustancias con propiedades físicas y químicas parecidas, ligadas a la presencia de una agrupación particular de átomos en sus moléculas, recibe el nombre de **función**, y el grupo atómico correspondiente recibe el nombre de **grupo funcional**.

Grupo funcional	Nombre grupo funcional	Fórmula general	Función (clase de compuestos)	Ejemplo	Nombre
$\diagup \text{C} = \text{C} \diagdown$	Alqueno	$\text{R} - \text{CH} = \text{CH} - \text{R}'$	Alquenos u olefinas	$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$	Propeno
$-\text{C} \equiv \text{C}-$	Alquino	$\text{R} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{R}'$	Alquinos	$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CH}$	Propino
$-\text{X}$	Haluro	$\text{R} - \text{X}$	Derivados halogenados	CH_3Cl	Clorometano
$-\text{OH}$	Hidroxilo	$\text{R} - \text{OH}$	Alcoholes	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Etanol
$-\text{O}-$	Oxi	$\text{R} - \text{O} - \text{R}'$	Éteres	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Etilmetiléter
$-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$	Carbonilo	$\text{R} - \text{CHO}$	Aldehídos	CH_3CHO	Etanal
$\diagup \text{C} = \text{O}$	Carbonilo	$\text{R} - \text{CO} - \text{R}'$	Cetonas	CH_3COCH_3	Propanona
$-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$	Carboxilo	$\text{R} - \text{COOH}$	Ácidos	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Ácido propanoico
$-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O}- \end{array}$	Éster	$\text{R} - \text{COO} - \text{R}'$	Ésteres	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	Propanoato de metilo
$-\text{N} \diagdown$	Amino	$\text{R} - \text{NH}_2$	Aminas	CH_3NH_2	Metilamina
$-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{N}- \\ \\ \text{H} \end{array}$	Amido	$\text{R} - \text{CO} - \text{NH}_2$	Amidas	CH_3CONH_2	Etanamida
$-\text{C} \equiv \text{N}$	Nitrilo (Ciano)	$\text{R} - \text{CN}$	Nitrilos	CH_3CN	Etanonitrilo
$-\text{NO}_2$	Nitro	$\text{R} - \text{NO}_2$	Nitrocompuestos	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	Nitroetano

El concepto de grupo funcional va asociado al de **serie homóloga**, que es un conjunto de compuestos orgánicos que contienen un mismo grupo funcional y difieren sólo en la longitud de la cadena, es decir, en el número de $-\text{CH}_2-$.

Gracias al agrupamiento de las sustancias según sus grupos funcionales puede reducirse el estudio de los millones de compuestos orgánicos a unos pocos tipos de comportamiento químico similar.

A.1.- Clasifica por grupos funcionales los siguientes compuestos:

- $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
- $\text{CH}_3 - \text{OH}$
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$
- $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Br}$

2

FORMULACIÓN Y NOMENCLATURA QUÍMICA ORGÁNICA

2.1 Hidrocarburos

A.2.- Escribe las fórmulas desarrolladas de todos los hidrocarburos posibles con cuatro átomos de carbono. Dibuja la geometría de las moléculas y constrúyelas utilizando modelos.

Hidrocarburos saturados (alcanos)

Los hidrocarburos con sólo enlaces simples entre los átomos de carbono se llaman **saturados o alcanos**. Como se puede ver en la A.2 se pueden clasificar en: saturados de cadena lineal, saturados de cadena ramificada y alicíclicos.

Alcanos alifáticos de cadena lineal

Se nombran con la terminación *-ano* y un prefijo que indica el número de átomos de carbono:

CH_4	metano	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}_3$	hexano
$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	etano	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}_3$	heptano
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	propano	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_6 - \text{CH}_3$	octano
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	butano	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}_3$	nonano
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3$	pentano	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_8 - \text{CH}_3$	decano, etc.

A.3.- Deduce la fórmula molecular general C_xH_y de los hidrocarburos alifáticos.

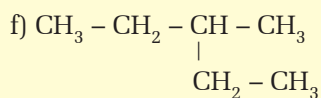
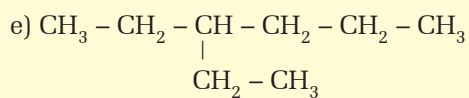
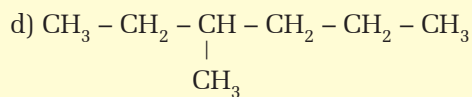
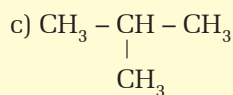
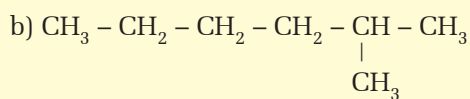
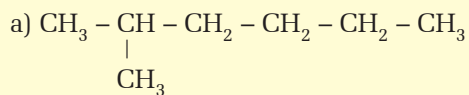
Alcanos alifáticos ramificados

Se llaman *radicales* a los agregados de átomos que resultan de la pérdida de un átomo de hidrógeno en un hidrocarburo y se nombran cambiando la terminación *-ano* del hidrocarburo por *-ilo*. Por ejemplo, CH_3- es el radical metilo.

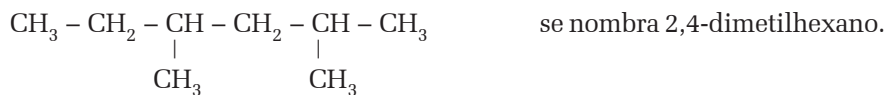
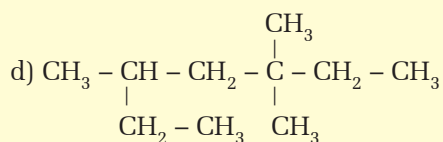
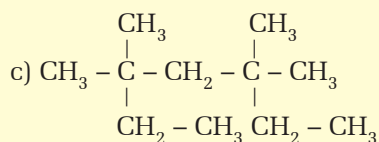
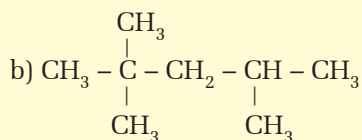
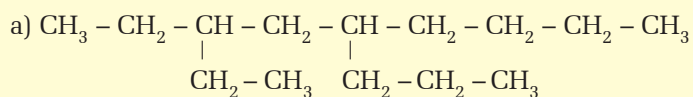
A.4.- Nombra:

- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 -$
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
- $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 -$

Los alcanos de cadena ramificada se nombran del siguiente modo: se numera la cadena más larga comenzando por el extremo más próximo al radical y se escribe y nombra el número correspondiente a la posición del radical («localizador») delante del nombre. Ejemplo: $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ es el 2-metilpentano.

A.5.- Nombra:

Si hay varios radicales iguales, el nombre del radical va precedido de un prefijo que indica el número de radicales (di-, tri-, tetra-, penta-, etc.). Los radicales distintos se nombran en orden alfabético, comenzando a numerar por el extremo más próximo a una ramificación. Ejemplo:

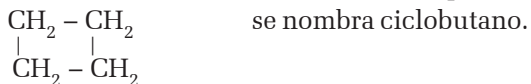
**A.6.- Nombra:**

A.7. Formula:

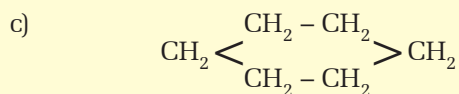
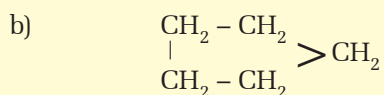
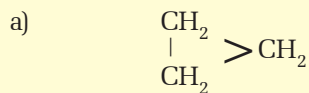
- a) 2-metilheptano.
- b) 3,5-dimetilheptano.
- c) 5-propilnonano.
- d) Metilpropano.
- e) 2,2-dimetilbutano.
- f) 3-etil-2-metilpentano.

Cicloalcanos

Se nombran anteponiendo el prefijo *ciclo-* al nombre del alcano correspondiente de cadena abierta. Ejemplo:



A.8.- Nombra:



A.9.- Formula:

- a) Cicloheptano.
- b) Metilciclopropano.
- e) Ciclododecano.
- d) Metilciclopentano.
- e) Etilciclopentano.

Alquenos

Los hidrocarburos en los que existen enlaces dobles se llaman **alquenos**. Aquellos que sólo tienen un doble enlace se nombran cambiando la terminación *-ano*, por *-eno*, indicando con un localizador la posición del doble enlace (empezando a contar por el extremo más próximo al doble enlace). Ejemplo:



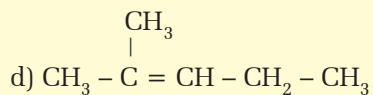
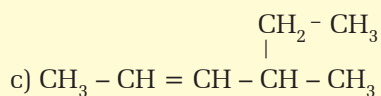
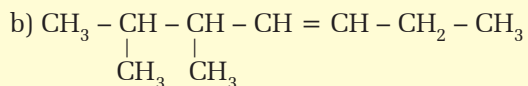
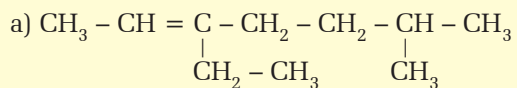
A.10.- Nombra:

- a) $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$
- b) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$
- c) $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$
- d) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$

Deduce la fórmula molecular general de los alquenos con un solo doble enlace.

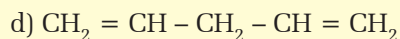
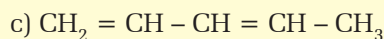
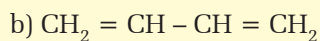
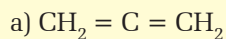
Si hay ramificaciones se toma como cadena principal (se numera) la cadena más larga de las que contienen el doble enlace y se da primacía al doble enlace en el momento de numerar. Ejemplo: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3$ se nombra 4-metilpent-1-eno.

A.11.- Nombra:



Cuando un hidrocarburo contiene más de un doble enlace el sufijo es *-dieno*, *-trieno*, *-tetraeno*, etc. Ejemplo: $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ se nombra penta-1,2-dieno.

A.12.- Nombra:



A.13.- Formula:

a) 6-metil-3-propilhept-1-eno.

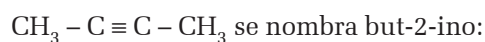
b) Hexa-1,4-dieno.

c) Metilpropeno.

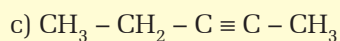
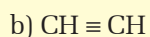
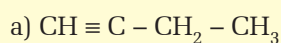
d) 6-metil-6-pentilnona-2,4,7-trieno.

Alquinos

Los hidrocarburos con un solo triple enlace se nombran con la terminación *-ino* en lugar de *-ano*, con los localizadores correspondientes. Ejemplo:

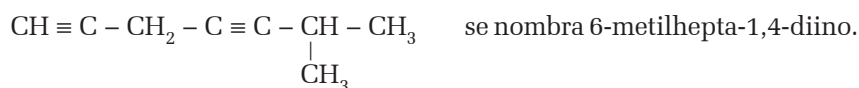


A.14.- Nombra:

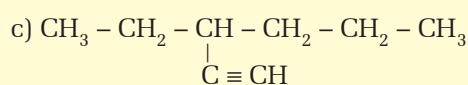
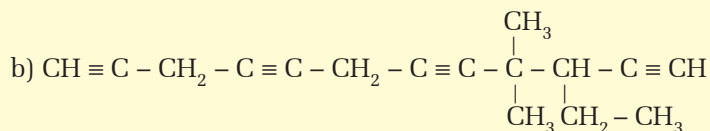
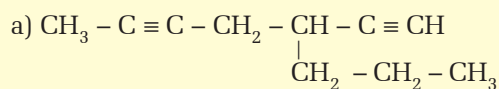


Deduce la fórmula molecular general de los hidrocarburos con un solo triple enlace.

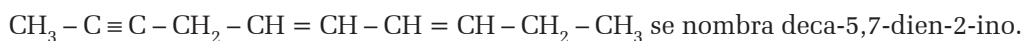
Si hay ramificaciones y/o más de un triple enlace, la nomenclatura es análoga a la de los alquenos. Ejemplo:



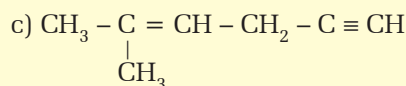
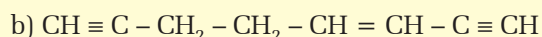
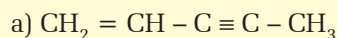
A.15.- Nombra:



Si hay dobles y triples enlaces se nombran en el orden *-eno*, *-ino*, con los localizadores correspondientes, procurando que éstos sean lo más bajos posible independientemente de que las insaturaciones sean dobles o triples. Ejemplo:

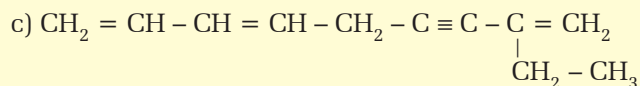
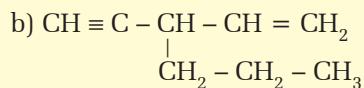
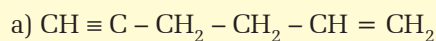


A.16.- Nombra:



En el caso que coincidan los localizadores, se empiece por un extremo u otro, se da preferencia al doble enlace. Ejemplo: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{CH}$ se nombra but-1-en-3-ino.

A.17.- Nombra:



A.18.- Formula:

a) But-1-ino.

b) 3-propilhepta-1,5-diino.

c) Deca-5,7-dien-2-ino.

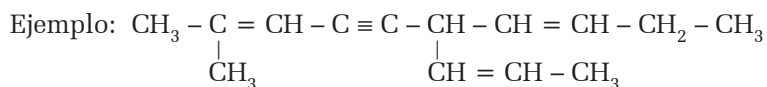
d) Butenino.

e) Penta-1,3-dieno.

f) Metilpropeno.

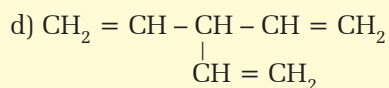
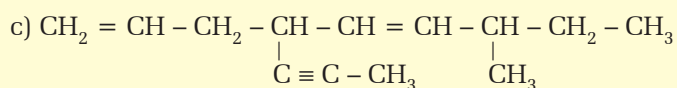
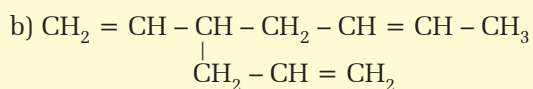
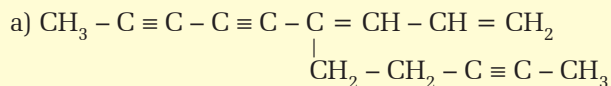
Cuando en un hidrocarburo no saturado hay también dobles y/o triples enlaces en las ramificaciones, se elige la cadena principal con los siguientes criterios:

1. Aquélla que tiene mayor número de enlaces no sencillos.
2. Aquélla que tiene mayor número de átomos de carbono.
3. Aquélla que tiene mayor número de dobles enlaces.



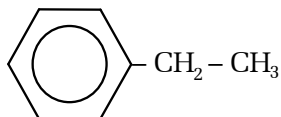
se nombra 2-metil-6-(prop-1-enil)deca-2,7-dien-4-ino.

A.19.- Nombra:



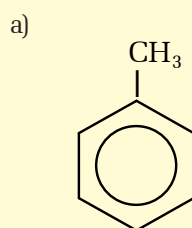
Hidrocarburos aromáticos (arenos)

Los sustituyentes que puede haber en un anillo bencénico se nombran como radicales posponiéndoles la palabra «benceno». Ejemplo:

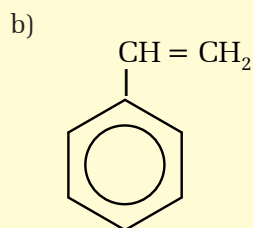


se nombra etilbenceno.

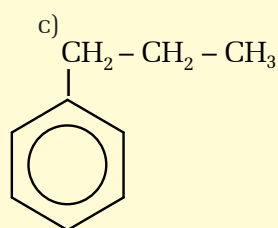
A.20.- Nombra:



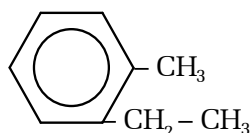
tolueno



estireno



Si hay dos sustituyentes, su posición relativa se puede indicar mediante localizadores 1-2, 1-3 ó 1-4 (o mediante los prefijos *o*-(orto), *m*- (meta) o *p*- (para), respectivamente), en orden alfabético. Ejemplo:



se nombra 1-etil-2-metilbenceno.

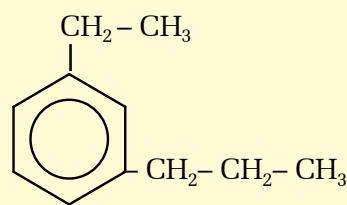
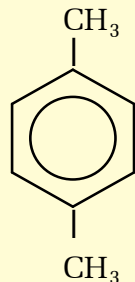
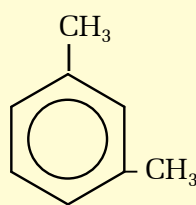
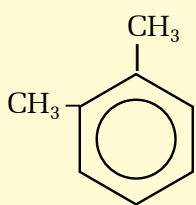
A.21.- Nombra:

a)

b)

c)

d)



2.2 Funciones oxigenadas

Las funciones oxigenadas son las que contienen, además de átomos de carbono y de hidrógeno, átomos de oxígeno.

Alcoholes (R - OH)

Para nombrar los alcoholes se considera que se ha sustituido un H de un hidrocarburo por un grupo hidroxilo -OH. El alcohol se nombra añadiendo la terminación *-ol* al hidrocarburo de referencia, numerando la cadena de forma que los localizadores de los grupos alcohol sean lo más bajos posible. Si hay más de un grupo -OH se utilizan los términos *-diol*, *-triol*, etc, según el número de grupos hidroxilo presentes. Ejemplo:



A.22.- Nombra:

a) CH_3OH

alcohol de madera, de quemar

b) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$

alcohol de vino

c) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$

d) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$

e) $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$

f) $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$

glicerina

g) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$

h) $\text{CH}_2 = \text{CHOH}$

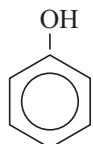
i) $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$



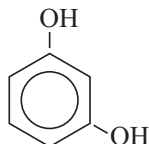
j) $\text{CH}_3 - \text{COH} - \text{CH}_3$



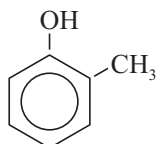
Los fenoles son compuestos que se obtienen al sustituir uno o más hidrógenos de un anillo aromático (benceno) por el grupo -OH. Por lo general, se nombran como derivados del fenol.



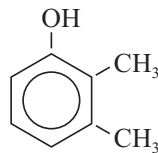
fenol



m-hidroxifenol



o-metilfenol



2,3-dimetilfenol

Éteres (R – O – R')

Los éteres se nombran añadiendo a los nombres de los radicales unidos al oxígeno, escritos en orden alfabético, la palabra **éter**.

Si se repite el radical, el nombre de éste va precedido del prefijo **di-**.

Ejemplos:

$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	etilmetiléter
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	dietiléter
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} - \text{CH}_3$	fenilmetiléter
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$	difeniléter
$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$	dimetiléter
$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	metilpropiléter

Otra forma de nombrar los éteres:

Se nombra primero el radical más sencillo seguido de **-oxi-** y después el nombre del hidrocarburo del que se derive el radical más complejo.

Ejemplos:

$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	metoxietano
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	etoxietano
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} - \text{CH}_3$	metoxibenceno
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$	feniloxibenceno
$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$	metoximetano
$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	metoxipropano

Aldehídos (R – C = O) | H

Se nombran con la terminación **-al**. Ejemplo: $\text{CH}_3\text{-CHO}$ se nombra etanal.

A.23.- Nombra:

a) HCHO formol

b) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$

c) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$

d) $\text{CHO} - \text{CH}_2 - \text{CHO}$

e) $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CHO}$
|
 CH_3

f) $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CHO}$
|
 CH_3

Cetonas (R – C – R') || O

Se nombran con la terminación **-ona**, numerando la cadena de forma que los localizadores de los grupos cetona sean lo más bajos posibles.

Ejemplo: $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ se nombra propanona (acetona).

A.24.- Nombra:

- a) $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
b) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$
c) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
d) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
e) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3$
f) $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$
g) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

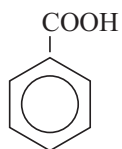
A.25.- Formula:

- a) Hexan-2-ona.
b) Pentanal.
c) Hexan-2-ol.
d) Hexano-2,5-diona.
e) Etanol.
f) Butanodial.
g) 3-metilpentanodial.

Ácidos carboxílicos ($\text{R} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{OH}$)

Se nombran con la terminación *-oico*. Ejemplos:

CH_3COOH se nombra ácido etanoico (ácido acético).



se nombra ácido benzoico

A.26.- Nombra:

- a) HCOOH ácido fórmico
b) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ ácido propiónico
c) $\text{COOH} - \text{COOH}$ ácido oxálico
d) $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
e) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
f) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
g) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$.
h) $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{COOH}$

Ésteres ($R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-R'$)

Se nombran según el esquema: «nombre del ácido del que deriva con la terminación *-ato*» de «nombre del radical que sustituye al hidrógeno con la terminación *-ilo*».
Ejemplo: $\text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}_3$ se nombra etanoato de metilo (acetato de metilo).

A.27.- Nombra:

- $\text{HCOO}-\text{CH}_3$
- $\text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- $\text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COO}-\text{CH}_3$
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

A.28.- Formula:

- Ácido etanodioico.
- Ácido hex-4-enoico.
- Metanoato de etilo.
- Ácido pent-2-enodioico.
- Acetato de propilo.
- Metanal.
- Propanona.
- Metanol.

Cuando en la cadena hay más de un grupo funcional se ha convenido un orden de preferencia para la elección del grupo principal. A continuación se da una lista reducida (las indicadas en **negrita** son las funciones estudiadas hasta aquí):

- 1) **ácido**
- 2) **éster**
- 3) amida
- 4) nitrilo
- 5) **aldehído**
- 6) **cetona**
- 7) **alcohol**
- 8) amina

Los grupos que aparecen con otro que goza de preferencia se nombran como radicales con los siguientes nombres:

<u>Grupo</u>	<u>Nombre como radical</u>
aldehído	formil
cetona	oxo
alcohol	hidroxi
amina	amino

Ejemplo: $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ se nombra 3-hidroxipropanal.

A.29.- Nombra:

- a) $\text{CHO} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CHO}$
- b) $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$
- c) $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
- d) $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
- e) $\text{CHO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
- f) $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CHO}$

A.30. Formula:

- a) Hepta-1,5-dien-3-ol.
- b) Pent-4-en-1,2,3-triol.
- c) 2,5-dimetilhexan-3-ona.
- d) 4-hidroxibutan-2-ona.
- e) Butanal.
- f) Oct-3-en-6-inal.
- g) Etano-1,2-diol.
- h) 3,4-dihidroxibutanona.
- i) Butinodial.
- j) Ácido 4-oxopentanoico.
- k) Ácido formiletanoico.
- l) Acetato de etilo.
- m) Ácido 3-oxopentanodioico.
- n) Acetato de butilo.
- ñ) Metano.

2.3 Funciones nitrogenadas

Aminas ($R - \text{NH}_2$, $R - \text{NH} - R'$, $R - \text{N} - R''$)



Las aminas pueden considerarse como derivadas del amoníaco, NH_3 , donde se sustituyen hidrógenos por radicales. Tendremos aminas primarias si se sustituye uno sólo, secundarias, si son dos y terciarias si se sustituyen los tres hidrógenos.

Para nombrar a las aminas primarias se añade al nombre del hidrocarburo que corresponda, la terminación *-amina*, anteponiéndole el número más bajo posible para el localizador, si es necesario. Ejemplo: $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CH}_3$ se nombra propan-2-amina.

Para las aminas secundarias y terciarias se escoge el sustituyente principal como si fuese una amina primaria y los demás sustituyentes se anteponen al nombre utilizando como localizador la letra *N*-. Ejemplo: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_3$ se nombra *N*-metilpropan-1-amina.

Otra forma de nombrar a las más sencillas, consiste en nombrar los sustituyentes como radicales por orden alfabético y la terminación *-amina*.

Ejemplo: $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ se nombra etilmetilamina.

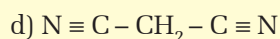
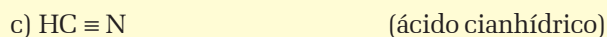
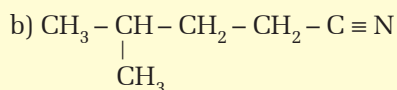
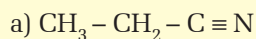
A.31.- Nombra:

- a) $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$
- b) $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_3$
- c) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
- d) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
- e) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$
- f) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
- g) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2$
- h) $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
- i) $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH} = \text{CH}_2$
- j) $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$

Nitrilos ($R - C \equiv N$)

Una forma de nombrar los nitrilos consiste en añadir la terminación *-nitrilo* al nombre del hidrocarburo correspondiente. Ejemplo: $CH_3 - C \equiv N$ se nombra etanonitrilo.

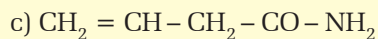
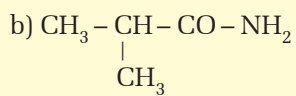
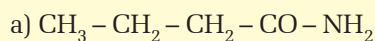
A.32.- Nombra:



Amidas ($R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - NH_2$)

Se nombran cambiando la terminación *-o* del hidrocarburo correspondiente por la terminación *-amida*. Ejemplo: $CH_3 - CO - NH_2$ se nombra etanamida.

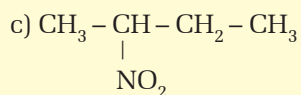
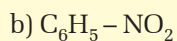
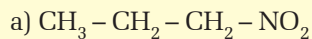
A.33.- Nombra:



Nitroderivados ($R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{N} = O$)

Se designan mediante el prefijo *nitro-*. Ejemplo: $CH_3 - NO_2$ se nombra nitrometano.

A.34.- Nombra:



A.35.- Formula:

a) Butanodinitrilo.

b) Trietilamina.

c) Metilpropanamida.

d) Propenonitrilo.

e) Dimetilpropilamina.

f) Propenamida.

2.4 Derivados halogenados (R-X)

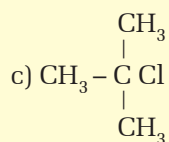
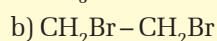
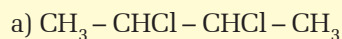
Derivados halogenados son los hidrocarburos que contienen en su molécula átomos de halógenos.

A.36.- Escribe todos los posibles derivados clorados del metano.

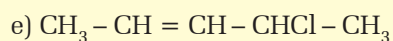
Una forma de nombrar los derivados halogenados consiste en citar el nombre del halógeno precediendo al del hidrocarburo correspondiente.

Ejemplo: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$ se nombra 1-cloropropano.

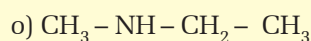
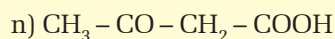
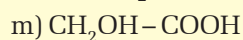
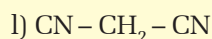
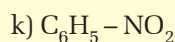
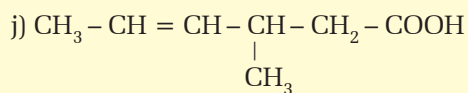
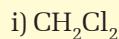
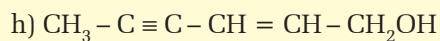
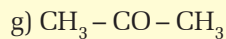
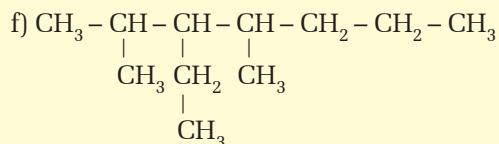
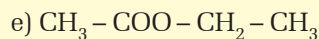
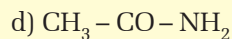
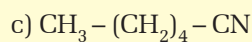
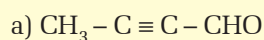
A.37.- Nombra:



Cloroformo



A.38.- Nombra:



A.39.- Formula:

- a) 1-cloro-2-metilbutano.
- b) But-3-en-2-ol.
- c) Hex-4-en-2-ona.
- d) Nitroetano.
- e) Ciclopentano.
- f) Octa-1,7-dien-3-ino.
- g) Propano-1,2,3-triol.
- h) 5-etenildeca-3,6-dien-1-ino.
- i) Propanodial.
- j) Ácido propanoico.
- k) 3-metil-5-oxohexanal.
- l) Acetato de metilo.
- m) *N*-metilmetanamina.
- n) Ácido 3-aminopropanoico.
- ti) Propanamida.
- o) Ácido 3-hidroxiopropanoico.
- p) Butanona.
- q) Metilbenceno (tolueno).