

Tema 0. Fundamentos de Química

El modelo de partículas de la materia

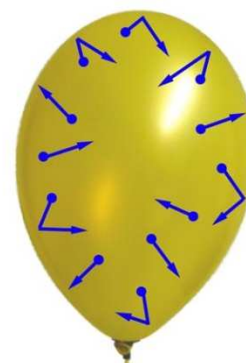
La idea de que la materia está formada por partículas muy pequeñas es consecuencia de la simple observación experimental: como un trozo de hierro se puede pulverizar y obtener así trozos de hierro más pequeños, es posible imaginar que, por sucesivas divisiones, puedes llegar a tener un trozo extraordinariamente pequeño, pero que sigue siendo de hierro; es decir, una **partícula** de hierro.

Esas partículas que constituyen la materia se mueven desordenadamente, tal y como descubrió Brown en 1827, por lo que su movimiento se llama **browniano**. Existen muchas pruebas de que ese planteamiento es correcto, observables sobre todo en sustancias gaseosas o líquidas. En el vídeo se ven partículas en el humo de un cigarrillo.

Las partículas que constituyen la materia se mueven desordenadamente, tal y como descubrió Brown en 1827, por lo que su movimiento se llama **browniano**.

Aspectos clave del modelo de partículas

- La materia está formada por partículas, muy pequeñas e iguales entre sí para cada sustancia.
- Hay grandes espacios vacíos entre ellas, por el que se mueven desordenadamente, con velocidades que dependen del estado físico (mayores en el gaseoso y pequeñas en el sólido).
- La temperatura es la manifestación macroscópica del movimiento de las partículas: al aumentar la temperatura, también lo hace la velocidad de las partículas.
- El choque de las partículas de un gas con las paredes del recipiente que las contiene es la causa de la presión generada. Si las partículas son grandes su velocidad es menor, y si son pequeñas, mayor.



1. La teoría atómica de Dalton

Leyes experimentales en masa

A finales del siglo XVIII, el trabajo experimental de Lavoisier, que explicaba la naturaleza de la materia sobre la base de datos obtenidos en el laboratorio, terminó con mil años de alquimia en busca de la piedra filosofal y la transmutación de los metales en oro.

En 1789 Lavoisier, el padre de la Química moderna, publicó su "Tratado elemental de Química", en el que detalló que había medido las masas de las sustancias que intervenían en una reacción química, y comprobado que aunque cambiaba la masa de cada una de ellas, la masa total no lo hacía, permaneciendo constante. Es decir, **la masa que desaparece de reactivos es la misma que se forma de productos**.

Entre 1794 y 1804, Proust comprobó que cuando dos sustancias se combinan entre sí para formar una tercera, la **proporción de combinación en masas entre ellas siempre tiene el mismo valor**.

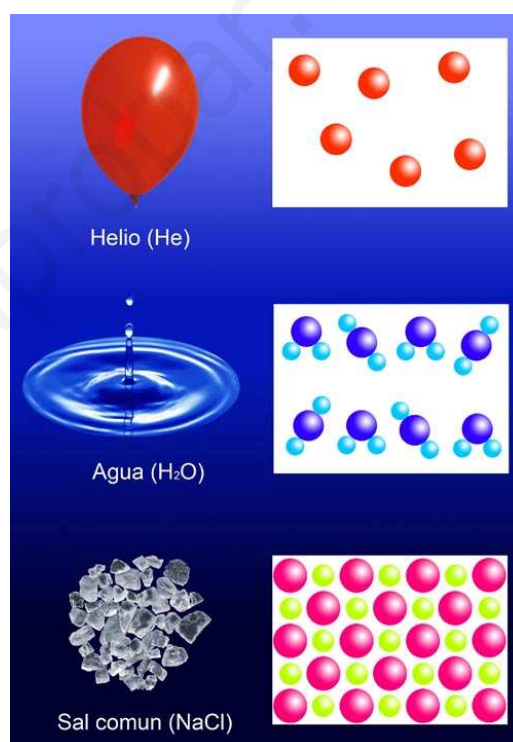
Como los elementos se combinan en una proporción constante, la composición de cada sustancia es fija, y el porcentaje en masa que hay en ella de cada elemento (su **composición centesimal**) también.

Teoría atómica de Dalton

Dalton retomó el concepto de átomo de la Grecia clásica e hizo una serie de suposiciones sobre la estructura y composición de la materia con el fin de explicar las leyes ponderales. La teoría atómica de Dalton, publicada en 1808, indica que:

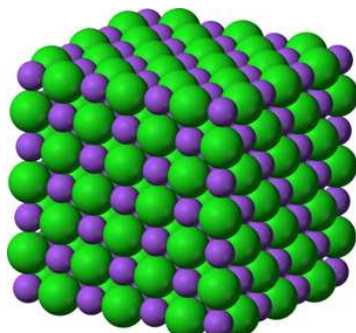
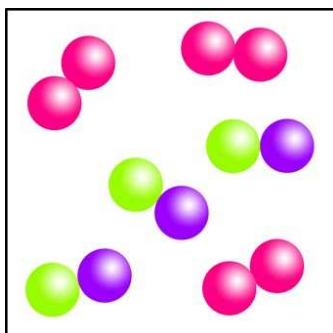
- Las sustancias están formadas por partículas indivisibles y muy pequeñas llamadas **átomos**.
- Todos los átomos de una sustancia simple son iguales entre sí; en particular, tienen la misma masa.
- Los átomos se unen entre sí, formando **sustancias simples** si se unen átomos iguales o **compuestas** si se unen átomos distintos, pero siempre en una proporción fija para cada sustancia.
- En las reacciones químicas los átomos no cambian: simplemente, se unen de forma diferente en los reactivos y en los productos, pero el número de cada tipo de átomos no se modifica.

En la imagen puedes ver tres sustancias diferentes. Arriba, el helio, que se encuentra en estado gaseoso y está formada por átomos; en el centro, agua en estado líquido, formada por moléculas en las que están unidos un átomo de oxígeno y dos de hidrógeno, y por último, sal común, sustancia sólida en la que los iones sodio y cloruro se ordenan dando lugar a una estructura gigante.



Elementos y sustancias simples

No es lo mismo elemento que sustancia simple: un elemento es un tipo de átomos, caracterizado por tener un número determinado de protones en el núcleo (un átomo es de cloro por tener 17 protones en el núcleo). Pero los átomos de un elemento pueden unirse entre sí dando lugar a diferentes sustancias simples: por ejemplo, el grafito y el diamante están formados exclusivamente por átomos de carbono, aunque las propiedades de esas sustancias son muy diferentes, y lo mismo sucede con el oxígeno del aire (O₂) y el ozono (O₃), formados por átomos de oxígeno.



Tipos de partículas

Hay tres tipos de partículas:

- **Átomos** libres (He) o formando estructuras gigantes (Fe).
- **Moléculas** (H₂O).
- **Iones** (Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻) que forman estructuras gigantes.

2. La cantidad de sustancia

¿Cuántos átomos de cobre hay en el trozo de cobre nativo que se ve en la imagen? Puedes medir la masa de cobre, pero ¿puedes contar el número de átomos?

¿Cuántos átomos de cobre hay?



Se define la magnitud cantidad de sustancia para poder relacionar masas o volúmenes de sustancias, que se pueden medir a escala macroscópica, con el número de partículas que hay en esa cantidad. Eso es lo que interesa saber desde el punto de vista de las reacciones químicas y que, debido a su tamaño extraordinariamente pequeño, no es posible contar.

Su unidad es el **mol**, que se define como "**la cantidad de sustancia de un sistema que contiene tantas entidades elementales como átomos de carbono hay en 0,012 kg de carbono-12**" (IUPAC 1967, BOE de 3-11-1989). El término entidad elemental se refiere a partículas, que pueden ser átomos, moléculas o iones.

La **magnitud cantidad de sustancia** se simboliza por **n**, mientras que su **unidad mol** no tiene abreviatura, y se escribe mol. De esta forma, se escribe **n(agua)= 2 mol**, que significa que **la cantidad de sustancia de agua es de 2 mol** (ó 2 moles).

¿Para qué se utiliza la cantidad de sustancia?

Para relacionar la masa o el volumen de sustancia, que se pueden medir experimentalmente, con el número de partículas que hay en ellas, cuya medida es imposible, pero que es fundamental para entender cómo se producen las reacciones químicas.

masa o volumen ↔ **cantidad de sustancia** ↔ número de partículas

¿El número de moles?

Es incorrecto decir que el número de moles es 2. Por ejemplo, cuando se mide la longitud de una mesa se escribe $l(\text{mesa})= 1,5 \text{ m}$, que significa que la longitud de la mesa es de 1,5 m, no que el número de metros de la mesa sea 1,5. Sin embargo, es muy frecuente encontrar la expresión "el número de moles es" en lugar de "la cantidad de sustancia es", por lo que hay que saber lo que se pretende decir, aunque la terminología utilizada no sea correcta.

2.1 El número de Avogadro

El número de partículas que hay en un mol se llama **número de Avogadro, N_A** , y es **$6,023 \cdot 10^{23}$ partículas por mol**. ¿Por qué se ha elegido ese valor y no otro más sencillo, como 10^{20} por ejemplo?



$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$$

La **masa relativa** de una partícula indica cuántas veces es mayor su masa que la que se toma como referencia (la doceavaparte de la masa atómica del isótopo 12 del carbono). Es el dato que aparece en la tabla periódica para los átomos, y que se usa para determinar la masa de partículas poliatómicas.

Por ejemplo, $m_r(\text{H}_2\text{O}) = 18$ significa que una molécula de agua tiene una masa 18 veces mayor que la masa unidad. Mientras no se sepa cuál es el valor de esa masa unidad, no hay forma de saber la masa de la molécula de agua, que se indica como 18 u, donde u es la masa real de la unidad de masa atómica.

Pero como la masa unidad es de $1,667 \cdot 10^{-24}$ g, la **masa real** de la molécula de agua es de $18 \cdot 1,667 \cdot 10^{-24}$ g. Este número no tiene ninguna utilidad en Química desde el punto de vista práctico, porque no se puede disponer de moléculas de agua aisladas.

Si en un vaso echas el número de Avogadro de moléculas de agua, ¿qué masa de agua tienes? Evidentemente, será la **masa molar**, es decir, la masa de una molécula multiplicada por el número de moléculas que hay en un mol de sustancia:

$$18 \cdot 1,669 \cdot 10^{-24} \text{ g/molécula} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas/mol} = 18 \text{ g/mol}$$

Fíjate en que el resultado numérico es 18. Es decir, el número de la masa relativa se mantiene en la masa real y en la masa molar, aunque tiene significados diferentes en los tres casos.

$$m_r(\text{H}_2\text{O}) = 18 \quad m(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ u} \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g/mol}$$

¿Por qué el número de Avogadro es $6,023 \cdot 10^{23}$?

Para mantener el mismo número para la masa relativa, la masa real y la masa de un mol (masa molar, M), aunque el significado de las tres magnitudes es diferente.

Para calcular masas y números de partículas

$$n = \frac{m}{M}; N = nN_A$$

n=cantidad de sustancia
m=masa de sustancia
M=masa molar
N=número de partículas
 N_A =número de Avogadro

Debes tener mucho cuidado a la hora de aplicar estas fórmulas, porque si no tienes las ideas claras, puedes confundirte fácilmente: fíjate en que los símbolos de las magnitudes son letras *ene* y *eme*, mayúsculas o minúsculas, y hasta con subíndices.

Es más recomendable utilizar factores de conversión para determinar las magnitudes que necesites. En todo caso, y dado que hay que deberás calcular con mucha frecuencia la cantidad de sustancia sabiendo la masa o al revés, la primera fórmula te puede resultar útil.

Errores terminológicos

Fíjate en las expresiones siguientes, porque son incorrectas:

$$1 \text{ mol } (\text{O}_2) = 32 \text{ g} \quad 1 \text{ mol } (\text{O}_2) = N_A \text{ moléculas}$$

¡Estás igualando magnitudes diferentes: cantidad de sustancia con masa o con número de partículas! Eso sí, te estás refiriendo en todos los casos a la misma cantidad de oxígeno.

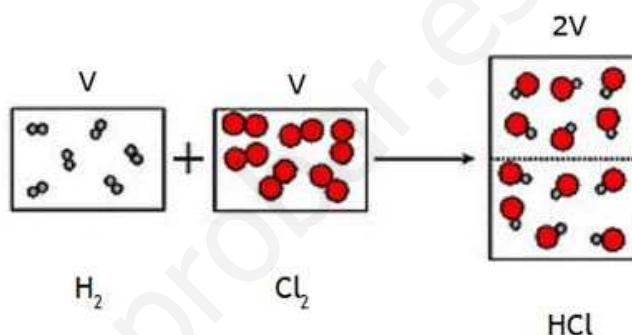
Las expresiones siguientes son correctas:

$$n (\text{O}_2) = 1 \text{ mol} \quad m (\text{O}_2) = 32 \text{ g} \quad N (\text{O}_2) = N_A \text{ moléculas}$$

3. El estado gaseoso

La hipótesis de Avogadro

La presión que genera un gas no depende del tipo de gas: si dos recipientes contienen gas en las mismas condiciones de presión, volumen y temperatura, el número de partículas es el mismo, aunque los gases sean diferentes. Se justifica utilizando el modelo de partículas de la materia.



Para definir el estado de un gas es necesario conocer los valores de tres de entre las cuatro magnitudes siguientes: la **cantidad de sustancia** de gas, la **temperatura** a la que se encuentra, el **volumen** que ocupa y la **presión** que genera, ya que están relacionadas en la ecuación:

$$\frac{PV}{T} = cte = nR$$

obtenida mediante el estudio de las leyes experimentales de los gases. En las simulaciones puedes ver lo que le sucede a un gas cuando se calienta (el globo se hincha) y cómo se interpreta utilizando el modelo de partículas de la materia (las partículas se mueven más deprisa, etc).

La constante de la ecuación de los gases es nR , donde n es la cantidad de sustancia de gas y R la constante de los gases, que es $8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ si las unidades son las del Sistema Internacional (S.I.) -presión en pascuales (Pa ó N/m^2) y volumen en m^3 - y $0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ si la presión se mide en atmósferas (atm) y el volumen en litros (L), que es lo más habitual. De esta forma la **ecuación de los gases ideales** se suele escribir como:

$$PV = nRT$$

Si la cantidad de sustancia es de un mol y las condiciones son las llamadas normales ($P=1 \text{ atm}$ y $T=273 \text{ K}$), el volumen que ocupa un mol de gas (su volumen molar) es de aproximadamente $22,4 \text{ L/mol}$.

Determinación de masas molares

Es muy importante porque permite identificar sustancias, ya que a cada una, con una fórmula concreta, le corresponde una masa molar: el agua es H_2O y su masa molar es de 18 g/mol, mientras que el agua oxigenada es H_2O_2 y su masa molar es 34 g/mol.

Además de utilizando métodos específicos (espectrometría de masas, crioscopia), se pueden determinar masas molares de gases utilizando la ecuación de los gases:

$$PV = nRT; PV = \frac{m}{M} RT; M = \frac{mRT}{PV} = \frac{dRT}{P}$$

siendo d la densidad del gas (m/V).

4. Composición de las disoluciones

Una disolución es una **mezcla homogénea** de dos o más sustancias; es decir, no se pueden distinguir las sustancias que forman la mezcla.

La sustancia que se encuentra en mayor proporción es el **disolvente**, agua habitualmente. La sustancia que se disuelve se llama **soluto**, y puede ser sólida (sal común), líquida (alcohol) o gaseosa (ácido clorhídrico).



Una disolución se dice que está **diluida** cuando hay una cantidad pequeña de soluto en una cantidad determinada de disolvente; si la cantidad disuelta es grande, se dice que está **concentrada**, y si ya no se puede disolver más sustancia, se dice que está **saturada**.

La **composición de las disoluciones** se expresa como una proporción entre la cantidad de soluto disuelta y la cantidad de disolvente utilizado o la cantidad de disolución formada.

Evidentemente, se obtienen disoluciones idénticas disolviendo 10 g de sal común en 100 mL de agua que 20 g en 200 mL, ya que la proporción es la misma, y las dos disoluciones formadas tendrán las mismas propiedades.

Gramos por litro (g/L)

Mide la masa de soluto disuelta por litro de disolvente o de disolución (m/V).

Porcentaje en masa (%)

Mide el porcentaje en masa de soluto respecto de la disolución formada.

$$\frac{m_{\text{soluto}}}{m_{\text{disolución}}} \cdot 100$$

Concentración (mol/L)

La concentración se mide en moles de soluto por litro de disolución (mol/L). Esta medida tiene el nombre tradicional de molaridad (M) o concentración molar. La IUPAC aconseja no utilizar

términos relacionados con molar, porque indican "por mol", y no tiene ese significado en este contexto, aunque se sigue utilizando con mucha frecuencia.

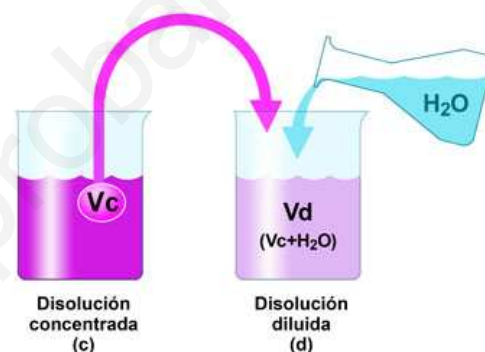
Como mide la cantidad de sustancia de soluto por litro de disolución, se determina fácilmente sabiendo la composición en g/L: para pasar la masa a cantidad de sustancia no hay más que dividir por la masa molar del soluto, M .

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m/M}{V}$$

En las botellas de reactivos se suele indicar la densidad de la disolución y el porcentaje en peso de soluto. Con esos datos es sencillo determinar la composición en gramos por litro y la concentración.

4.1 Dilución y mezcla de disoluciones

En el laboratorio se dispone de un HCl concentrado, aproximadamente 12 mol/L. Sin embargo, como reactivo se suele utilizar en concentraciones de 1 mol/L o menores. ¿Qué debes hacer para preparar la disolución que necesitas?



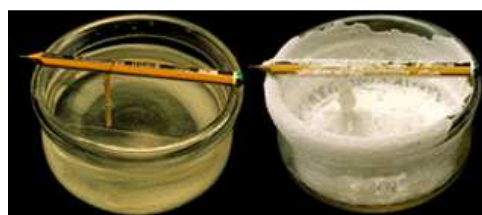
Si te fijas en el dibujo, verás que se trata de tomar un volumen V_c de la disolución concentrada, de concentración C_c , y añadir un volumen de agua, V_{agua} (es decir, $C_c > C_d$). El volumen de la disolución diluida es la suma de los volúmenes mezclados ($V_d = V_c + V_{\text{agua}}$).

Pero la cantidad de sustancia de soluto en el volumen V_c de disolución concentrada es la misma que en el volumen V_d de disolución diluida, ya que se añade solamente agua; es decir, $n_c = n_d$. Escribiendo las cantidades de sustancia en función de la concentración y del volumen, se tiene la expresión final, que es la que se utiliza habitualmente:

$$C_c \cdot V_c = C_d \cdot V_d$$

Date cuenta de que debes saber tres de las cuatro magnitudes para poder calcular la que te falte.

En la imagen anterior puedes ver que si la disolución inicial está coloreada, la diluida tiene un color más claro. Fíjate ahora en las imágenes siguientes, que corresponden a un proceso de dilución real.



¿Y qué sucede cuando concentras una disolución? La forma más práctica es eliminar disolvente. Observa lo que le sucede a una disolución de sal común en agua cuando se evapora a sequedad: precipita el cloruro de sodio sólido que había disuelto.

Mezclas de disoluciones

Si mezclas disoluciones de la misma concentración, la concentración de la mezcla permanecerá constante, ya que la mezcla no la ha modificado.

Al diluir una disolución, un volumen determinado de disolución se mezcla con agua, con lo que la concentración disminuye. Pero ¿qué sucede cuando se mezclan dos disoluciones de la misma sustancia con concentraciones diferentes?

Fíjate en la imagen, con dos disoluciones de la misma sustancia pero de diferente concentración: el color es más intenso cuanto más concentrada está la disolución. Al mezclar ambas disoluciones, el color será intermedio: si mezclas disoluciones de concentraciones diferentes, la concentración cambiará, siendo intermedia con respecto a las de las disoluciones mezcladas.

En el caso particular de que los volúmenes mezclados sean iguales, la concentración será exactamente la media: la disolución resultante de mezclar 50 mL de HCl 0,1 mol/L con 50 mL de HCl 0,3 mol/L tiene una concentración de 0,2 mol/L.



5. Cálculos estequiométricos

Las reacciones químicas

Las partículas no son visibles, sea cual sea el estado físico en que se encuentren las sustancias. Cuando las sustancias reaccionan y se transforman en otras diferentes, lo único que se puede hacer es observar los productos de la reacción.

Observa cómo se quema el magnesio al reaccionar con el oxígeno del aire por acción del calor. Se forma una sustancia blanca pulverulenta, que nada tiene que ver con el aspecto metálico del magnesio.

El modelo de partículas permite interpretar cómo unas sustancias se transforman en otras diferentes, aunque las partículas que las constituyen no sean visibles.

La teoría atómico-molecular supone que las sustancias están formadas por átomos, moléculas o iones. Una reacción química se produce cuando los átomos que forman las sustancias originales, llamadas **reactivos**, se recombinan para dar lugar a unas nuevas sustancias denominadas **productos**. Una **ecuación química** es una representación simbólica de una reacción química.

También informa sobre las cantidades relativas de las sustancias que intervienen en la reacción, indicadas por los denominados **coeficientes estequiométricos**, números que se colocan delante de cada fórmula para indicar cuanta sustancia de cada tipo reacciona. En el caso de que tengan valor unidad, se omiten.

En una ecuación química figuran dos miembros: en el primero, las fórmulas de los reactivos, y en el segundo, las de los productos. Para separar ambos miembros se utiliza una flecha, que generalmente se dirige hacia la derecha, indicando el sentido de la reacción:

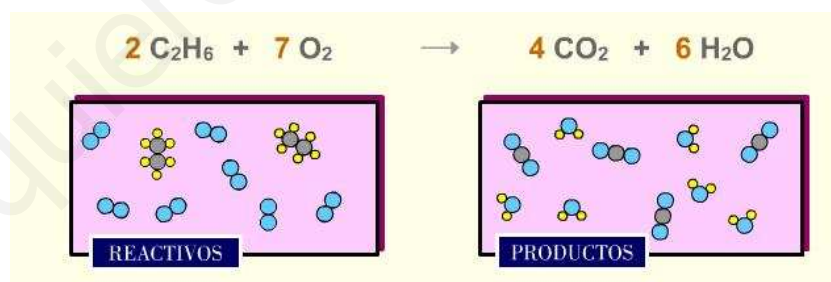


Además, suele indicarse el estado físico en el que se encuentran las diferentes sustancias participantes, mediante unos símbolos que se colocan entre paréntesis detrás de cada una de ellas. Estos símbolos son:

- **(s)**: indica que la sustancia está en estado sólido.
- **(l)**: indica que la sustancia está en estado líquido.
- **(g)**: indica que la sustancia en estado gaseoso.
- **(aq)**: indica que la sustancia se encuentra disuelta en agua.

Se dice que una ecuación química está **ajustada** cuando el número de átomos de cada elemento en cada uno de los lados de la ecuación es el mismo. Es decir, hay el mismo número de átomos de cada tipo en reactivos y en productos, con lo que la masa evidentemente se conserva.

Fíjate en la reacción de combustión del etano. Comprueba que hay el mismo número de átomos de C, H y O en reactivos y en productos.



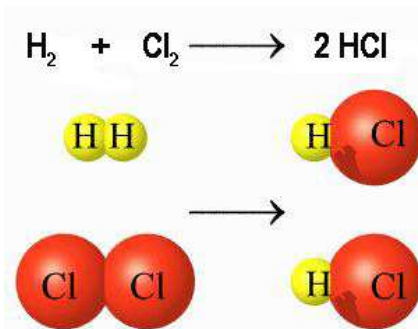
Ajustando ecuaciones de reacciones químicas

El proceso que debes seguir para ajustar una ecuación química es el siguiente:

1. Escribe la reacción en la forma Reactivos \rightarrow Productos.
2. Observa los átomos de cada tipo que hay a cada lado de la reacción.
3. Si hay algún tipo de átomo que no está compensado, añade el coeficiente estequiométrico correspondiente para que el número se iguale. En caso que haya más de un tipo, comienza por el que pertenezca a la partícula más compleja.
4. Comprueba si la inclusión de este coeficiente ha descompensado algún otro tipo de átomo, y repite el proceso hasta que consigas que el número de átomos de cada tipo sea el mismo a ambos lados.

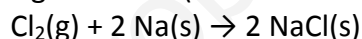
5.1 Interpretación de ecuaciones químicas

A escala de partículas, la ecuación química indica el número de partículas de cada tipo que reacciona. Pero ¿y a escala macroscópica? Fíjate en que si una molécula de hidrógeno reacciona con una de cloro, también reaccionarán N_A moléculas de cada tipo. Pero como N_A es el número de partículas que hay en un mol, puedes concluir que también reacciona un mol de cada sustancia.



Por tanto, también puedes decir que 2 gramos de hidrógeno (la masa de un mol de H_2) reaccionan con 71 g de cloro (la masa de un mol de Cl_2). O de otra forma, que la proporción de combinación es de 71 g de cloro por cada 2 g de hidrógeno. Precisamente ¡la ley de las proporciones constantes!

De la misma forma, cuando el cloro reacciona con el sodio para formar cloruro de sodio, la proporción de combinación es de 71 g de cloro con 46 g de sodio (la masa de un mol de cloro reacciona con la masa de dos moles de sodio).



En las ecuaciones químicas

La proporción de combinación en partículas que se indica en una ecuación química coincide con la proporción de combinación en cantidades de sustancia, medida en moles.

La cantidad de sustancia se puede calcular de varias formas, según cuál sea la sustancia:

- En sólidos (y en general): $n=m/M$ (cociente entre la masa y la masa molar).
- En sustancias disueltas: $n=Vc$ (producto de la concentración por el volumen).
- En gases: $n=PV/RT$ (despejando en la ecuación de los gases).

Factores de conversión

Para evitar muchos de los errores que se cometen al realizar cálculos en las reacciones químicas, se utilizan los **factores de conversión**.

Un factor de conversión es una fracción que relaciona las cantidades de dos sustancias contenidas en la reacción química ajustada, o cantidades de distintas magnitudes de una misma sustancia.

El uso de los factores de conversión supone que debes establecer una secuencia de transformaciones que te facilitará la realización de los cálculos estequiométricos.



5.2 Estudio de casos

Cuando se realizan cálculos con reacciones químicas se pueden plantear situaciones muy diferentes. A continuación se indican las más importantes.

Reactivos limitante y en exceso

Es muy habitual que no se consuma totalmente uno de los reactivos (en **exceso**), porque no hay suficiente cantidad de otro (**limitante**). Lo primero que hay que hacer es determinar cuál es el reactivo limitante, porque es el que determina la cantidad que reacciona o se produce del resto de sustancias.

Reactivos impuros

Si un reactivo es impuro, solamente podrá reaccionar la masa correspondiente al porcentaje de pureza que tenga. Por ejemplo, si hay 50 g de reactivo del 80% de pureza, en realidad solamente hay 40 g puros para reaccionar.

Rendimiento de la reacción

Debido a circunstancias muy variadas, es muy habitual que no pueda reaccionar todo el reactivo puro que hay disponible. El rendimiento indica precisamente el porcentaje que efectivamente se transforma.

En disolución

Los reactivos se utilizan en disolución siempre que es posible, ya las reacciones son más rápidas. Lo único que hay que saber es la concentración de las disoluciones para realizar cálculos estequiométricos.

Con gases

En este caso, no hay más que utilizar la ecuación de los gases para saber las cantidades de sustancia de reactivos y productos implicadas.

6. Formulación y nomenclatura

Función	Descripción	Ejemplos	
Sustancias elementales	Formadas por un solo elemento	O_2	Oxígeno (Dioxígeno)
		P_4	Fósforo (Tetrafósforo)
		S_8	Azufre (Octoazufre)
Óxidos	Formados por el anión óxido O^{2-} , que actúa con número de oxidación -2, y un elemento.	Fe_2O_3	Óxido de hierro (III)
		CaO	Óxido de calcio
		PbO_2	Óxido de plomo (IV) Dióxido de plomo
Hidruros	Formados por el anión H^- , que actúa con número de oxidación -1, y un metal.	LiH	Hidruro de litio
		AlH_3	Hidruro de aluminio (III)
		SnH_4	Hidruro de estaño (IV)
Ácidos hidrácidos	Formados por el catión H^+ , con los elementos de los grupos 16 (S, Se y Te) con número de oxidación -2, y 17 (F, Cl, Br y I) con número de oxidación -1.	HCl	Ácido clorhídrico
		HF	Ácido fluorhídrico
		H_2S	Ácido sulfhídrico
Cationes monoatómicos	Formados por metales con número de oxidación +n	Mg^{2+}	Catión magnesio
		Cu^+	Catión cobre (I)
		Au^{3+}	Catión oro (III)
Aniones monoatómicos	Formados por los elementos de los grupos 16 (S, Se y Te) con número de oxidación -2, y 17 (F, Cl, Br y I) con número de oxidación -1.	S^{2-}	Anión sulfuro
		Cl^-	Anión cloruro
		F^-	Anión fluoruro
Sales binarias	Formados por un catión monoatómico con un anión monoatómico.	KI	Yoduro de potasio
		$AgBr$	Bromuro de plata
		Ni_2S_3	Trisulfuro de níquel Sulfuro de níquel (III)
Hidróxidos	Formados por el grupo OH^- , que actúa con número de oxidación -1, y un metal.	$NaOH$	Hidróxido de sodio
		$Ni(OH)_3$	Hidróxido de níquel (III) Trihidróxido de níquel
		$Pb(OH)_4$	Hidróxido de plomo (IV) Tetrahidróxido de plomo
Ácidos oxoácidos	Son compuestos ternarios formados por hidrógeno, oxígeno y un no metal (o un metal con elevado número de oxidación).	H_2SO_4	Ácido sulfúrico Ácido tetraoxosulfúrico (VI)
		$HClO$	Ácido hipocloroso Ácido monoxoclórico (I)
		HNO_3	Ácido nítrico Ácido trioxonítrico (V)
Oxoaniones	Son los aniones poliatómicos que resultan de quitar los hidrógenos a los oxoácidos.	CO_3^{2-}	Anión carbonato
		NO_3^-	Anión nitrato
		SO_4^{2-}	Anión sulfato
Oxisales	Formados por un anión poliatómico (oxoanión) y un catión.	Na_2SO_4	Sulfato de sodio
		$Al(NO_3)_3$	Nitrato de aluminio
		$CaCO_3$	Carbonato de calcio

Fíjate en el nombre del H_2SO_4 , ácido sulfúrico. Se trata de un nombre tradicional, aunque admitido; el nombre IUPAC, ácido tetraoxosulfúrico (VI), apenas se utiliza.

También puedes observar que en algunas sustancias se indican los dos nombres IUPAC: sistemático, indicando el número de átomos de cada tipo (CO_2 , dióxido de carbono) o stock, indicando la valencia de los elementos (óxido de carbono (IV)).

Hay algunas otras sustancias cuyos nombres y fórmulas debes saber: amoníaco (NH_3), permanganato de potasio (KMnO_4), cromato de potasio (K_2CrO_4) y dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Ácidos oxoácidos

En la tabla siguiente tienes las fórmulas y los nombres de los ácidos oxoácidos, para los que está aceptada la nomenclatura tradicional. Junto a cada uno aparece la fórmula y nombre del ión que forman, y que da lugar a las sales correspondientes.

H_2CO_3 (carbónico) CO_3^{2-} (carbonato)			
HNO_3 (nítrico) NO_3^- (nitrato)		HNO_2 (nitroso) NO_2^- (nitrito)	
H_2SO_4 (sulfúrico) SO_4^{2-} (sulfato)		H_2SO_3 (sulfuroso) SO_3^{2-} (sulfito)	H_2SO_2 (hiposulfuroso) SO_2^{2-} (hiposulfito)
HClO_4 (perclórico) ClO_4^- (perclorato)	HClO_3 (clórico) ClO_3^- (clorato)	HClO_2 (cloroso) ClO_2^- (clorito)	HClO (hipocloroso) ClO^- (hipoclorito)

Ionizaciones

A lo largo del curso vas a utilizar con frecuencia reacciones en las que una o varias sustancias forman iones, bien porque son iónicas y pasan del sólido a una disolución (NaCl), o porque siendo moleculares forman iones al disolverse (electrolitos como el HCl). Estos procesos se dan sobre todo en los temas de la segunda evaluación: reacciones entre ácidos y bases, de precipitación o de oxidación y reducción.

Lo único que debes tener en cuenta es que los óxidos metálicos y los hidróxidos son iónicos, lo mismo que la gran parte de las sales, tanto de ácidos hidrácidos como oxoácidos. Estos ácidos son moleculares, pero al disolverlos en agua también se ionizan (son **electrolitos**).

Debes tener en cuenta que la carga de los iones metálicos es siempre positiva y que se forman los iones H^+ , O^{2-} y OH^- . En cuanto a las sales de ácidos oxoácidos, las cargas de los aniones formados coincide con el número de hidrógenos que tiene el ácido (NO_3^- a partir del HNO_3 y CO_3^{2-} a partir del H_2CO_3).

$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^-$
$\text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}^{4+} + 2 \text{O}^{2-}$	$\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$
$\text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow 2 \text{K}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow 2 \text{K}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{SO}_4^{2-}$	$\text{Sn}(\text{NO}_3)_4 \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 4 \text{NO}_3^-$

6.1 Compuestos del carbono

En cuanto a los **compuestos del carbono**, ahora solamente es necesario que recuerdes los aspectos fundamentales:

- Los hidrocarburos están formados por carbono e hidrógeno.
- Su nombre tiene un prefijo que depende del número de átomos de carbono (1-met, 2-et, 3-prop, 4-but, 5-pent, 6-hex, etc).
- El sufijo depende del tipo de compuesto: -ano para hidrocarburos con enlaces sencillos, -eno si hay enlaces dobles, -ino si hay enlaces triples.
- Los alcoholes tienen grupos -OH, y llevan el sufijo -ol.
- Los ácidos tienen grupos -COOH y llevan el sufijo -oico.
- Las cadenas carbonadas pueden tener ramificaciones (grupo metilo -CH₃, grupo etilo -CH₂-CH₃).
- Se indica la posición de los grupos característicos y de las ramificaciones, dando prioridad a que el número menor sea el del grupo funcional.
- Si hay varios grupos o sustituyentes, se indica con prefijos di, tri, etc.

Función	Descripción	Ejemplos	
Alcanos	Formados por C e H, con C unidos por enlaces sencillos R-CH₃	CH₃-CH₂-CH₃	Propano
		CH₃-CH₂-CH₂-CH₃	Butano
Alquenos	Formados por C e H, con al menos dos C unidos por enlace doble R-CH=CH₂	CH₂=CH₂	Eteno (etileno)
		CH₃-CH=CH-CH₃	2-buteno
Alcoholes	Además de C y H, contienen el grupo OH R-OH	CH₃-CH₂-CH₂OH	1-propanol
		CH₂OH-CH₂-CH=CH₂	3-buten-1-ol
Ácidos	Además de C y H, contienen el grupo COOH R-COOH	CH₃-COOH	Ácido etanoico (acético)
		COOH-CH₂-COOH	Ácido propanodioico

Tema 1. Termoquímica

Como sabes, las reacciones químicas se utilizan desde hace muchos siglos para producir energía, de manera que se podría hacer un paralelismo entre el uso de los combustibles (madera, carbón, derivados del petróleo, hidrógeno, biocombustibles ...) y la historia de la humanidad. Estas reacciones de combustión son las más representativas de las **reacciones exotérmicas**, que al producirse liberan energía, fundamentalmente en forma de calor, aunque también se puede producir energía luminosa.

Por otra parte, es necesario un aporte de energía, en forma de calor o eléctrica, para obtener metales mediante reducción de sus óxidos, tal y como sucede en el hierro (en un horno alto) o el aluminio (en un horno eléctrico). Son **reacciones endotérmicas**.

¿Cuánta energía puede producir una reacción química? ¿De dónde procede esa energía? ¿Cómo puede medirse y calcularse? ¿En qué se invierte la energía comunicada para que se produzca una reacción química? ¿Por qué las reacciones químicas pueden ser exotérmicas o endotérmicas? Y desde el punto de vista práctico, ¿qué combustible es más eficiente energéticamente: el butano o el propano, la gasolina o el bioetanol?

En la imagen tienes el quemador de gas de una cocina, en el que se está quemando gas ciudad, mientras que en el vídeo puedes observar la obtención de hierro en un horno alto (el carbón pulverizado se quema, y el calor desprendido permite la transformación del óxido de hierro en hierro metálico, que está fundido debido a la alta temperatura que se alcanza en el horno). Fíjate en que en este último caso hay un ejemplo de cada uno de los dos tipos de reacciones: exotérmica, la combustión del carbón, y endotérmica, la transformación del óxido de hierro en hierro, de forma que el calor producido en una se utiliza en la otra.



Reacciones endo y exotérmicas

En las reacciones **exotérmicas** se libera energía cuando se producen, habitualmente en forma de calor, mientras que las reacciones **endotérmicas** necesitan energía para producirse.

1. Energía química

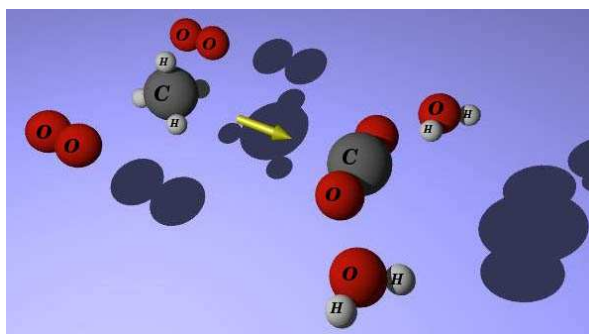
Como ya sabes, la realización de una reacción química entre sustancias moleculares supone la ruptura de una serie de enlaces en las moléculas de las sustancias reaccionantes y la creación de otros nuevos enlaces para dar lugar a moléculas diferentes. Como no todos los enlaces tienen la misma fuerza de unión entre los átomos (no tienen la misma energía de enlace), ni tampoco se crea el mismo número de enlaces que se rompen, la reacción tiene lugar siempre con variación de energía.

La energía química es una medida de la energía de interacción entre los átomos unidos y está relacionada con la distribución electrónica y el tipo de enlace. A la energía necesaria para romper un mol de enlaces se le llama **energía de enlace**. Naturalmente, al formarse un mol de enlaces se

desprende la misma energía que hay que comunicar para romperlo, al tratarse de procesos contrarios.

En la imagen puedes ver la combustión del metano. En la tabla siguiente se indica qué enlaces se rompen y cuáles se forman. Es necesario que detalles las estructuras de enlace entre los átomos en las sustancias que intervienen en el proceso.

Fíjate en la imagen. En el metano, el C está unido a cuatro H. Como al final está unido a dos oxígenos, hay que romper cuatro enlaces C-H, y también dos dobles enlaces O=O en las dos moléculas de oxígeno, O₂. Además, se forman dos enlaces dobles C=O (en el CO₂) y cuatro enlaces O-H en las dos moléculas de agua.



Enlaces	Energía de enlace kJ/mol
4 enlaces C-H rotos	412
2 enlaces O=O rotos	496
2 enlaces C=O formados	743
4 enlaces O-H formados	463

Si la energía que hay que comunicar para romper los enlaces que mantienen unidos los átomos es mayor que la que se desprende cuando se forman los nuevos enlaces, en conjunto habrá que comunicar energía, y la reacción será **endotérmica**. En el caso contrario, se tratará de una reacción **exotérmica**.

Carácter térmico y energía de enlace

El hecho de que una reacción sea endo o exotérmica se debe a si hay que comunicar más o menos energía para romper los enlaces en los reactivos de la que se desprende cuando se forman los nuevos enlaces en los productos.

1.1 Sistemas termodinámicos

La Termodinámica es la parte de las ciencias físico-químicas que estudia las transferencias de energía. En el caso que ahora interesa, que son las reacciones químicas, se suele hablar de **Termoquímica**, ya que los flujos de energía se producen en forma de calor.

Para estudiar la parte del Universo que interesa, el **sistema termodinámico**, se aísla de su entorno. El conjunto sistema-entorno recibe el nombre de Universo.

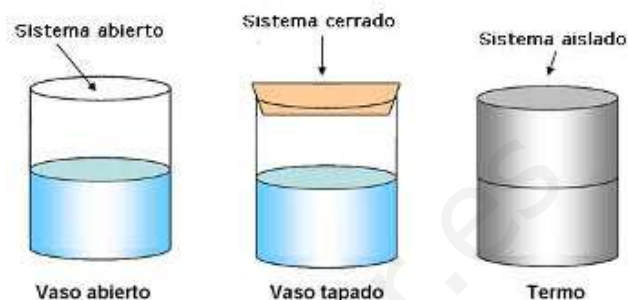
El **estado de un sistema termodinámico** está definido por los valores de determinadas variables, llamadas variables de estado, es decir, por los valores de sus magnitudes físicas medibles (P, V, T y composición). Cuando hay un cambio en alguna de estas variables de estado, el sistema evoluciona y se dice que se realiza un **proceso termodinámico**.

Por ejemplo, para un médico el sistema es el enfermo, que está aislado del exterior en hospitales (UCI). El estado del enfermo lo determina el valor de unas constantes físicas (temperatura, ritmo cardíaco, presión sanguínea, composición de la sangre y de la orina, etc), de forma que la evolución de la enfermedad viene dada por el cambio de esos parámetros.

En el caso de un gas que se calienta a presión constante, el recipiente se expande, de manera que han variado su temperatura y el volumen que ocupa, pero ha permanecido constante la cantidad de gas.

Interacciones sistema-entorno

El sistema puede interactuar con el entorno **intercambiando materia y/o energía**. Fíjate en la imagen: si el sistema está aislado se puede intercambiar materia (añadir o quitar sustancia) y energía (por ejemplo, calentar o enfriar). Pero si está cerrado, ya no se puede intercambiar materia. Y si está aislado, tampoco energía (es el caso de un termo hermético).



En Química, el sistema termodinámico es el conjunto de sustancias que intervienen en la reacción. Con frecuencia se trata de un sistema cerrado, en el que se puede intercambiar energía pero no materia (recuerda que se cumple ley de Lavoisier de conservación de la masa).

En Termodinámica interesa estudiar **dos formas de transferir energía**:

a) Poniendo en contacto dos cuerpos que estén a distinta temperatura, con lo que se produce una transmisión de energía en forma de **calor** del cuerpo de mayor temperatura al de menor temperatura.

b) Aplicando al sistema una fuerza capaz de provocar en el mismo un desplazamiento, con lo que se producirá **trabajo**. Es lo que sucede en una reacción química como la que ocurre en un cilindro de un motor de explosión, en la que se quema gasolina y los gases desprendidos a alta presión y temperatura desplazan el émbolo del cilindro.

1.2 La energía química

La energía total que tiene un sistema es la suma de dos términos:

- La que tiene a nivel macroscópico (mecánica, eléctrica y magnética) debida a su posición y movimiento en el seno de campos gravitatorios, eléctricos y magnéticos, que se estudia en Mecánica y Electromagnetismo.
- La que tiene como conjunto de partículas que forma el sistema, llamada energía interna (U).

Esta **energía interna** tiene tres componentes:

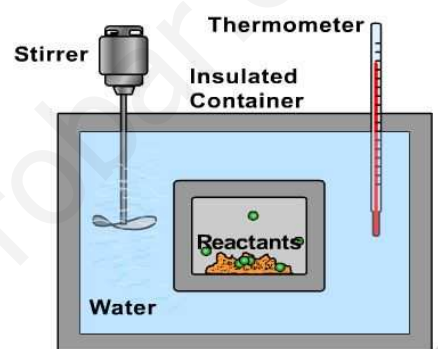
- **Energía térmica** (almacenada en la agitación molecular, por traslación, vibración y rotación de las moléculas).
- **Energía química** (almacenada en los enlaces químicos, interacciones electromagnéticas entre los átomos).
- **Energía nuclear** (almacenada en los nucleones, debida a las interacciones nucleares que mantienen estables los núcleos).

Sólo es necesario tener en cuenta las energías química y térmica, que son las que pueden variar en una reacción química.

En las reacciones químicas únicamente se mide o calcula la diferencia de energía entre dos niveles, uno correspondiente al conjunto de las sustancias reaccionantes o reactivos, "antes" de la reacción, y otro correspondiente al conjunto de las sustancias o productos, "después" de la reacción, pero **no se puede medir la cantidad de energía absoluta** que existe "antes" o "después" de la reacción.

¿Cómo se puede saber la energía que tiene una persona? Aun en el momento en que esté agotada porque ha interactuado intensamente con su entorno (en una carrera de maratón, por ejemplo), siempre se podría obtener energía a partir de su masa corporal. Afortunadamente, lo que interesa es saber la energía que se puede extraer de un sistema, no la cantidad total que contiene. Por tanto, **lo importante son las variaciones energéticas, no sus valores absolutos.**

El balance final de energía de una reacción química se puede medir experimentalmente mediante dispositivos tales como la **bomba calorimétrica**, en la que se calcula el calor desprendido midiendo el aumento de temperatura originado al producirse la reacción y aplicando la ecuación de la calorimetría. Sin embargo, sería muy útil poder hacer esas determinaciones teóricamente: para establecer las leyes que rigen estos cálculos teóricos se recurre a la Termodinámica Química o Termoquímica.



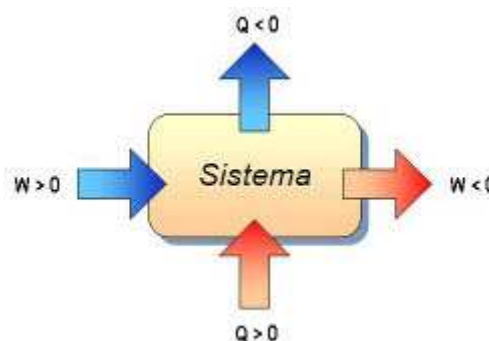
En el cilindro metálico de la bomba calorimétrica de la imagen se introduce la muestra a reaccionar, y se mide la variación de temperatura producida, que permite determinar el calor de reacción.

La energía en las reacciones químicas

Sólo es necesario tener en cuenta las energías química y térmica, que son las que pueden variar en una reacción química.

1.3 Primer principio de Termodinámica

Cuando un sistema evoluciona, su energía puede modificarse mediante dos mecanismos: intercambiando calor (Q) o por realización de trabajo (W). Esta variación se puede expresar como $\Delta U = Q + W$. De acuerdo con el convenio de signos de la imagen, la energía comunicada al sistema desde el entorno se considera positiva, ya que hace aumentar la energía interna del sistema ($\Delta U > 0$), mientras que la energía cedida por el sistema es negativa, porque en ese caso $\Delta U < 0$. Esta expresión matemática es una forma de enunciado del **Primer Principio de la Termodinámica**.



Fíjate en que siempre hay la misma cantidad de energía en el universo antes y después de la evolución del sistema, pero ha podido variar su distribución: si aumenta en el sistema, disminuye en el entorno, y al revés. Por esa razón se suele decir que la energía no se crea ni se destruye, sino que solamente se transforma de unas formas a otras y se distribuye de unos sistemas a otros.

$\Delta U > 0$	El sistema recibe energía	En forma de calor y/o trabajo
$\Delta U < 0$	El sistema cede energía	En forma de calor y/o trabajo
$\Delta U = 0$	El sistema mantiene su energía	Recibe calor y realiza trabajo, cede calor y recibe trabajo o no intercambia calor ni trabajo

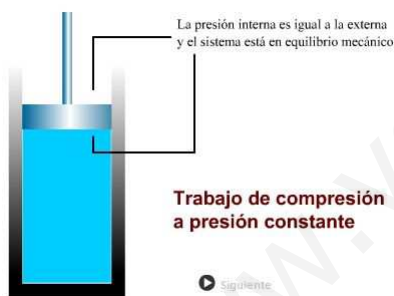
Evolución de sistemas aislados

Como en un sistema aislado no se puede intercambiar energía (es decir, $Q=0$ y $W=0$), su variación de energía interna es nula cuando evoluciona. Es decir, su **energía interna se conserva**.

1.4 Trabajo de expansión y entalpía

Cuando intervienen gases en una reacción química, es frecuente que se produzcan cambios en la presión o en el volumen del sistema mientras el proceso se está realizando.

Por ejemplo, en la reacción de combustión en el interior de uno de los cilindros de un automóvil, la mezcla de gases experimenta un fuerte aumento de temperatura, por lo que la presión interior aumenta y el émbolo se desplaza, provocando un aumento del volumen ocupado por el gas. Para que el gas se expanda, es necesario que el émbolo se desplace, lo que necesita realizar un trabajo sobre él y un gasto de energía. Es decir, la mayor parte de la energía desprendida en la combustión se emplea en calentar el gas, y una pequeña parte en expandirlo.



En la simulación puedes ver la realización de trabajo de compresión, que hace aumentar la energía del sistema. Fíjate en que al comprimir el sistema, $\Delta V < 0$, y en que la compresión supone un aumento de la energía interna del sistema, ya que se realiza trabajo sobre él, por lo que $W > 0$. Por tanto, $W = -P\Delta V$ (debe ir con signo negativo para que compense el signo negativo de la variación de volumen y el trabajo sea positivo).

La entalpía

En un proceso a volumen constante no hay trabajo de expansión o compresión ($\Delta V=0$ y $W=0$), por lo que, de acuerdo con el primer principio, $\Delta U = Q_v$.

Las reacciones químicas se producen en un reactor a volumen constante (procesos isocóricos) o en atmósfera abierta a presión constante (procesos isobáricos), que es el caso más habitual. ¿Se podría obtener una expresión parecida a la anterior para reacciones químicas realizadas a presión constante?

Con ese fin se define la **entalpía, H**, como $H = U + PV$. Su variación se calcula como $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$, que si $P=\text{constante}$ ($\Delta P=0$), se reduce a $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$.

Pero como utilizando el primer principio $\Delta U = Q_p - P\Delta V$ (si la presión es constante, al calor intercambiado Q se le llama Q_p), resulta que $Q_p = \Delta U + P\Delta V$. Comparando resultado con el anterior se concluye que $\Delta H = Q_p$

Significado de la entalpía

Es una magnitud energética cuya variación en un proceso realizado a presión constante indica el calor que se ha intercambiado en el proceso, estando incluida la posible realización de trabajo. Es la magnitud que se usa habitualmente para tener una medida de la variación de energía química en las reacciones químicas.

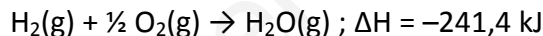
¿Qué relación hay entre Q_p y Q_v ?

Como ya has visto antes, $Q_p = Q_v + P\Delta V$. Utilizando la ecuación de los gases ($PV = nRT$) y teniendo en cuenta que el proceso es a presión constante $Q_p = Q_v + RT\Delta n$.

Es decir, si en una reacción química hay la misma cantidad de sustancia en reactivos y en productos ($\Delta n = 0$), al producirse no cambia la cantidad de sustancia, ni, en consecuencia, la presión generada en el mismo volumen de recipiente (¡hay el mismo número de partículas!), por lo que en ese caso $Q_p = Q_v$.

1.5 Ecuaciones termoquímicas y diagramas entálpicos

Si en una ecuación química detallas el calor intercambiado, estás escribiendo una **ecuación termoquímica**. Fíjate en cómo se escribe en el caso de la formación de agua:



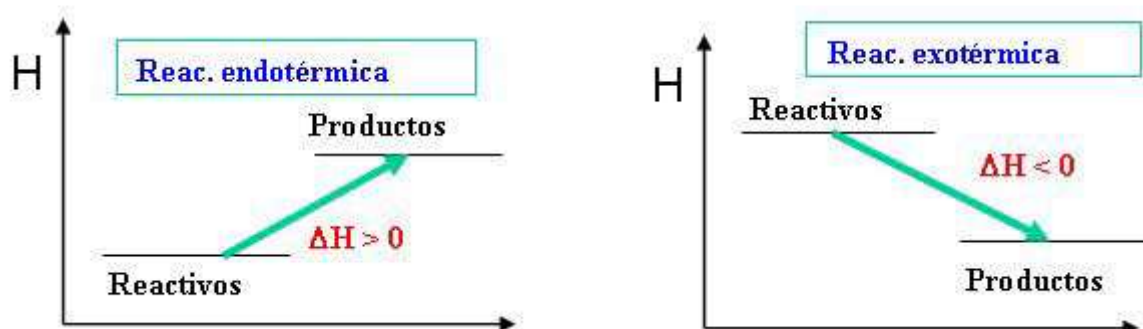
ΔH depende de la cantidad de sustancia que se forma o produce. Por tanto, si se ajusta poniendo coeficientes dobles, habrá que multiplicar ΔH por 2, ya que reacciona el doble de sustancia y lógicamente se intercambiara el doble de energía:



Diagramas de entalpía

En la reacción anterior la variación de entalpía es negativa, por lo que, en las proporciones estequiométricas del proceso, el agua tiene menos entalpía que entre el oxígeno y el hidrógeno.

Se suelen representar diagramas energéticos para dar una idea gráfica del contenido energético de reactivos y productos. En la imagen puedes ver tanto un proceso exotérmico como el anterior, como uno endotérmico, en los que se representan los niveles de **energía química** (de **entalpía**) de reactivos y productos.



Evolución de sistemas aislados

Ten presente que los diagramas energéticos siempre se refieren a sistemas aislados, en los que la energía total es constante porque no se intercambia energía ni materia con el entorno.

En el caso de un proceso exotérmico, en los que se produce un desprendimiento de energía en forma de calor, ¿de dónde sale esa energía? El calor desprendido al producirse la reacción química lo absorbe el propio sistema, incrementando su temperatura y calentándose. Pero si aumenta la energía térmica del sistema, debe disminuir la química (¡la entalpía!), ya que la energía total, suma de la térmica y la química, es constante.

Temperatura y entalpía de reacción

En los **procesos exotérmicos** se produce un aumento de temperatura (**aumenta la energía térmica**), y la entalpía de los productos es menor que la de los reactivos (**disminuye la entalpía, $\Delta H < 0$**).

En los **procesos endotérmicos** se produce una disminución de temperatura (**disminuye la energía térmica**), y la entalpía de los productos es mayor que la de los reactivos (**aumenta la entalpía, $\Delta H > 0$**).

2. Determinación de entalpías de reacción

Resulta extremadamente importante saber la **cantidad de calor que interviene al producirse una reacción química**. En algunos casos, es necesario comunicar energía en forma de calor para que la reacción se produzca (proceso endotérmico), y eso supone un coste económico para suministrar esa energía al sistema. En otros, se desprende energía al transformarse los reactivos en productos (proceso exotérmico) y ahora el coste es de instalación, porque hay que refrigerar el reactor, que debe soportar temperaturas altas, aunque el calor desprendido se puede aprovechar (por ejemplo, para calefacción).

Los combustibles tienen diferente capacidad para producir calor en función de cuánto calor desprenden al quemarse, por lo que se necesita saber su entalpía de combustión. ¿Qué sustancia proporciona más calor al quemarse, el propano o el butano, que son dos de los gases más utilizados? ¿Y qué tal resultado dan la madera o el carbón?

Cálculo de entalpías de reacción

Resulta muy interesante poder **saber esos valores sin tener que medirlos experimentalmente**, utilizando datos de otras reacciones o consultando tablas de datos. Con ese fin se utilizan tres métodos, que vas a ver a continuación:

1. Por aplicación de la **ley de Hess**.
2. Utilizando las **entalpías de formación**.
3. A partir de las **energías de enlace**.

2.1 Aplicando la ley de Hess

En 1840, Hess demostró experimentalmente que **la cantidad de calor puesta en juego en una reacción a presión o volumen constante no depende del camino seguido y es independiente de que el proceso transcurra en una o más etapas (ley de Hess).**

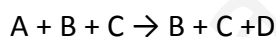
Fíjate en la imagen. La reacción de la que queremos saber su ΔH es $A \rightarrow D$. Pero esa reacción se puede producir de forma directa (A produce D) o en tres fases:

Reacción 1: $A \rightarrow B$; ΔH_1

Reacción 2: $B \rightarrow C$; ΔH_2

Reacción 3: $C \rightarrow D$; ΔH_3

La reacción directa es la resultante de estas tres: A se transforma en B, pero B lo hace en C y C en D, con lo que, globalmente, A se transforma en D. Este razonamiento se puede expresar matemáticamente diciendo que la reacción global es la suma de las tres reacciones: si escribes como reactivos totales todos los reactivos de las tres reacciones y haces lo mismo con los productos, obtienes



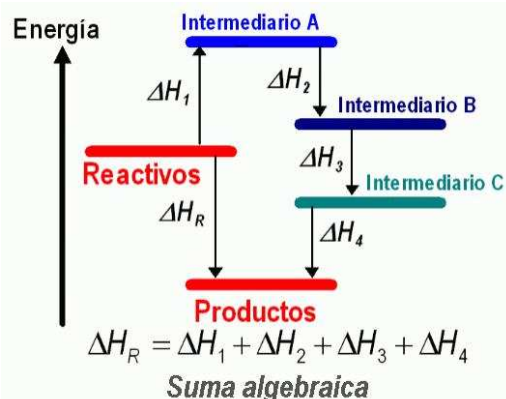
que, eliminando B y C que aparecen tanto en reactivos como en productos, se transforma en $A \rightarrow D$.

En general, la reacción global no se obtiene como suma de las reacciones, sino que hay que multiplicarlas por un número (si intervienen dos moles de una sustancia, pero en una reacción solamente aparece uno, habrá que multiplicar esa reacción por dos) o incluso darle la vuelta, transformando los reactivos en productos y los productos en reactivos (multiplicando por -1).

Ley de Hess

Desde el punto de vista práctico, se puede decir que **si una reacción se puede escribir como combinación lineal de otras, su variación de entalpía es la misma combinación lineal de las variaciones de entalpía de las reacciones combinadas.**

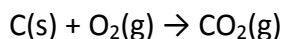
En el caso de la imagen, como $R = R_1 + R_2 + R_3 + R_4$ entonces $\Delta H_R = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$



2.2 Entalpía estándar de formación

Como has visto, es posible determinar la variación de entalpía de cualquier proceso si se conocen los contenidos energéticos de los estados inicial y final. Ahora bien, esos estados energéticos dependen de las condiciones de presión, temperatura y estado de agregación. Para poder comparar valores, hay que medirlos en las mismas condiciones: **las medidas se realizan siempre en condiciones estándar, que son 0 °C y 1 atm.** Se indica con un **superíndice °** a la derecha de la magnitud, pero a veces no se explicita porque se supone que siempre se trabaja en esas condiciones.

Ahora vas a analizar una reacción muy sencilla y conocida, la combustión del carbón:



La variación de entalpía producida en esta reacción será:

$$\Delta H_f[\text{CO}_2(\text{g})] = H[\text{CO}_2(\text{g})] - H[\text{C(s)}] - H[\text{O}_2(\text{g})]$$

El problema existente es que no se puede saber el contenido energético absoluto de las sustancias: ¿cuánta energía tiene un mol de carbón?

Por tanto, parece que no será posible determinar entalpías de reacción. Pero como **lo importante no es la energía que contienen las sustancias que intervienen en una reacción química, sino la variación que se produce**, el problema se puede resolver.

Para ello, hay que asignar un **cero arbitrario de energía química**, igual que se hace en el caso de la energía potencial: la diferencia de energía entre dos situaciones es la misma, independientemente de cuáles sean sus valores por el hecho de cambiar el nivel cero (si haces ascender un objeto h metros, su energía potencial aumenta en mgh julios, y da igual dónde esté el cero de energía potencial y, por tanto, el valor de la energía potencial antes y después de subirlo).

En el caso de las reacciones químicas **se toma como nivel cero de energía el que tienen las sustancias simples en el estado que presentan en condiciones estándar.** Por tanto, en el caso de la combustión del carbón, tanto $H[\text{C(s)}]$ como $H[\text{O}_2(\text{g})]$ son cero, con lo que se obtiene que:

$$\Delta H_f[\text{CO}_2(\text{g})] = H[\text{CO}_2(\text{g})]$$

Es decir, **se identifica la entalpía de una sustancia** (valor que no se puede medir) **con su entalpía de formación** (que se determina experimentalmente sin dificultades).

Por ejemplo, $\Delta H_f[\text{CO}_2(\text{g})] = -393,5 \text{ kJ/mol}$. Fíjate en que ese valor no quiere decir que el CO_2 tenga energía negativa (¡es una barbaridad hablar de energía negativa!), sino que la entalpía de un mol de $\text{CO}_2(\text{g})$ es menor en 393,5 kJ que la suma de las de un mol de C(s) y de un mol de $\text{O}_2(\text{g})$.

Entalpía estándar de formación

Es la variación de energía producida en una reacción a presión constante cuando se obtiene un mol de una sustancia a partir de sus elementos en el estado que presentan a 25 °C y 1 atm (condiciones estándar). Aparecen tabuladas para calcular entalpías de reacción sin tener que medirlas experimentalmente.

2.3 A partir de las entalpías de formación

¿Cómo puedes calcular entalpías de reacción utilizando datos de entalpías de formación? No tienes más que escribir la reacción, ajustarla, buscar los datos que necesites en la tabla de datos y utilizar la expresión siguiente:

$$\Delta H_r^\circ = \sum n_P \Delta H_f^\circ(P) - \sum n_R \Delta H_f^\circ(R)$$

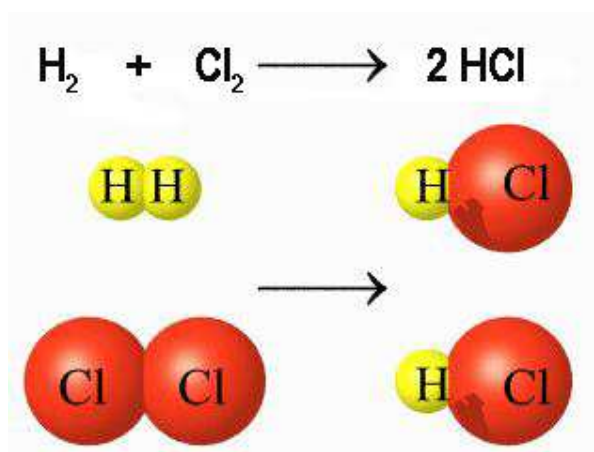
Es decir, sumar el contenido energético de los productos y quitarle la suma del contenido energético de los reactivos, teniendo en cuenta la cantidad de sustancia que interviene de cada una de las sustancias.

Tabla 1. Entalpías de formación a 25 °C y 1 atm

Compuestos inorgánicos	ΔH_f° kJ/mol	Compuestos orgánicos	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) -83,9
HF (g)	-268,6	Eteno/Etileno	C ₂ H ₄ (g) +52,5
HCl (g)	-92,3	Etino/Acetileno	C ₂ H ₂ (g) +227,5
NaCl (s)	-411,0	Propano	C ₃ H ₈ (g) -104,7
CaO (s)	-635,1	n-Butano	C ₄ H ₁₀ (g) -125,7
CaCO ₃ (s)	-1 206,9	n-Hexano	C ₆ H ₁₄ (l) -167,2
CO (g)	-110,5	Benceno	C ₆ H ₆ (l) +49,1
CO ₂ (g)	-393,5	Metanol	CH ₃ OH (l) -238,7
NO (g)	+90,3	Etanol	C ₂ H ₅ OH (l) -277,7
NH ₃ (g)	-46,1	Ac. fórmico	HCOOH (l) -409,2
SO ₂ (g)	-296,8	Ac. acético	CH ₃ COOH (l) -484,5
SO ₃ (g)	-395,7	Cloroformo	CHCl ₃ (l) -131,8

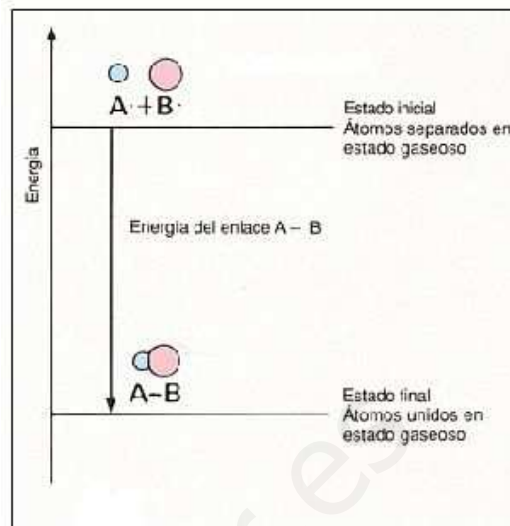
2.4 Utilizando las entalpías de enlace

Se llama **energía de enlace** a la cantidad de energía necesaria para romper un mol de enlaces iguales en una sustancia. Se suele utilizar el término entalpía de enlace, ya que las reacciones se producen habitualmente a presión constante. Las sustancias deben estar en estado gaseoso, para que la energía comunicada se invierta en romper enlaces y no en cambios de estado.



Fíjate en la imagen: la energía química de los átomos A y B unidos es menor que cuando están separados. La energía de enlace es precisamente la disminución de energía observada, pues será el valor que habrá que comunicar para que se separen cuando están unidos.

Se trata de **valores promedio**, ya que la energía de un enlace C-C no es la misma en el etano que en el butano, ya que en un caso solamente hay hidrógenos unidos a los átomos de carbono enlazados y en el otro hay grupos más complejos (metilo, etilo, etc). En las tablas de datos se indica la media de los valores medidos



experimentalmente. Por esa razón, a veces **hay diferencias apreciables entre los resultados obtenidos utilizando entalpías de formación y los obtenidos con energías de enlace**, que son aproximados. Estas diferencias son más notables cuanto más compleja es la reacción.

Tabla 2. Energías de enlace a 25 °C y 1 atm

Una vez tabuladas, las energías de enlace se utilizan para calcular entalpías de reacción. Para ello, es necesario detallar qué enlaces se rompen y se forman en la reacción, sumando las energía de enlace de los enlaces rotos y restando las de los enlaces formados. Previamente, es necesario detallar el mecanismo de reacción, es decir, los enlaces que se deben romper para que los reactivos se puedan transformar en productos, así como los enlaces formados en los productos.

Energías de enlace	<i>E</i> kJ/mol
H-H	436
C-H	415
N-H	390
O-H	460
C-C	347
C-N	285
C-O	352
N-N	159
C=C	610
C=N	615
C=O	730
N=N	418
O=O	494
C≡C	830
C≡N	887
N≡N	946
Cl-Cl	242
H-Cl	431

$$\Delta H = \sum n_R E \text{ (enlaces rotos)} -$$

$$\sum n_P E \text{ (enlaces formados)}$$

donde n_R y n_P son el número de enlaces de cada tipo rotos o formados en el proceso (¡si entiendes cómo se produce la reacción y el concepto de energía de enlace, el cálculo es muy sencillo!).

3. Aplicaciones energéticas de las reacciones químicas

Combustibles

Se trata de sustancias que desprenden una gran cantidad de energía en forma de calor cuando reaccionan con oxígeno. La madera y el carbón se utilizaron desde las primeras máquinas de vapor, por lo que los países con minas de carbón y grandes explotaciones forestales fueron los que más rápidamente se desarrollaron. Actualmente se utilizan gases como el gas ciudad (que es fundamentalmente metano) y gases licuados como propano y butano, además de gasolina, gasoil, etc, usados en automoción.



Para comparar diferentes combustibles se utiliza su entalpía específica, que es el calor desprendido por gramo de sustancia. El hidrógeno tiene una entalpía específica de -143 kJ/g , mientras que la del butano es de -46 kJ/g : el hidrógeno produce casi tres veces más energía que el butano.

Por esa razón se están desarrollando proyectos para extender el uso del hidrógeno como combustible. Además, presenta la ventaja adicional de que no produce CO_2 al quemarse, y así no contribuye a aumentar el efecto invernadero. Quedan por resolver los problemas relacionados con la producción de hidrógeno y su almacenamiento, ya que es un gas muy explosivo en contacto con el aire.

Valor energético de los alimentos

Mantener la vida necesita energía, y no solamente para poder interactuar con el entorno: para mantener la temperatura corporal cuando es más alta que la del entorno, el animal necesita consumir energía, ya que cede energía en forma de calor a su entorno (el "calor animal"), y tiene que obtenerla de alguna forma.

Los alimentos son esa fuente de energía necesaria. Hay obligación legal de especificar en las etiquetas su contenido energético, que se suele indicar en kcal o kJ por gramo (recuerda que una caloría equivale a 4,18 julios).

Por ejemplo, un gramo de mantequilla proporciona 34 kJ por gramo consumido. Como la cantidad diaria de energía necesaria para una persona de edad y peso medios es de unas 2200 Kcal (sobre 9200 kJ), con 270 g de mantequilla queda cubierta esa necesidad energética, pero no la alimentaria.

La gasolina proporciona aproximadamente la misma cantidad de energía por gramo de combustible, pero para producir energía se tiene que quemar, mientras que la mantequilla de transforma químicamente en el estómago, sin quemarse.

4. Espontaneidad de las reacciones

Ya has visto que cuando una reacción química se produce puede **liberar energía en forma de calor**, originando un aumento de temperatura del sistema (**reacción exotérmica**). En otros casos, **necesita energía para producirse**, que se puede aportar desde el exterior o bien extraerse de la

energía térmica del mismo sistema, originándose en ese caso una disminución de temperatura (**reacción endotérmica**).

En la naturaleza **hay procesos que se producen espontáneamente y otros que no lo hacen**. El Primer Principio de la Termodinámica hace referencia a que la energía total del Universo se conserva siempre que tiene lugar un cambio en un sistema. Sin embargo, no permite explicar por qué unos procesos suceden y otros no.

El ejemplo más característico es la expansión de un gas. Fíjate en que se trata de un gas 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, como puedes ver en la imagen. 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.

Existen muchos otros casos (tiene otros dos ejemplos en la imagen) en los que un sistema evoluciona espontáneamente en una dirección, pero nunca ocurre en la dirección inversa.



Hay también muchas reacciones químicas, como por ejemplo las reacciones de combustión y, sobre todo, las reacciones explosivas, que siempre se realizan en una dirección y nunca en la dirección contraria.

La experiencia indica que **todo sistema aislado evoluciona en un sentido hasta alcanzar el estado de equilibrio -situación en la que las propiedades del sistema ya no cambian-**, momento a partir del cual no se observa que esté evolucionando. De esa forma, en la expansión del gas llega un momento en que ya no hay evolución observable: cuando el gas está distribuido homogéneamente en el recipiente se ha alcanzado el equilibrio mecánico. De forma similar se alcanzan el equilibrio térmico y el químico.

Procesos espontáneos son aquellos que **se realizan en un determinado sentido sin influencia externa**. Algunos procesos de este tipo son:

- La expansión de un gas frente al vacío.
- La mezcla de dos gases inicialmente separados.

- La disolución de un soluto.
- La igualación de temperaturas.
- La reacción entre una lámina de cinc y el ácido clorhídrico (se forma cloruro de cinc y se desprende hidrógeno).

En todos estos procesos espontáneos el sistema evoluciona hasta alcanzar un estado de equilibrio, y experimentalmente se sabe que, una vez alcanzado éste, el sistema no evoluciona en sentido contrario, es decir, no tiende a apartarse del estado de equilibrio: para que el sistema evolucione es necesario el aporte exterior de energía.

El hecho de que **un sistema evolucione en un sentido determinado no significa que la reacción sea rápida**. Por ejemplo, la oxidación de un clavo es muy lenta, y solo se produce espontáneamente en el sentido de reacción del hierro con oxígeno, no en el de descomposición del óxido para formar hierro y oxígeno.

¿Qué relación tiene esto hecho en las reacciones químicas? En este caso, **se tenderá a situaciones de la menor energía química**, con lo que al disminuir ésta se producirá un incremento de energía térmica, y la reacción será exotérmica. Efectivamente, ésta previsión coincide con la experiencia: **la gran mayoría de los procesos espontáneos son exotérmicos**.

Luego el criterio de espontaneidad es sencillo: una reacción será espontánea si es exotérmica. Sin embargo, hay procesos físicos y químicos que se producen espontáneamente siendo endotérmicos, yendo en contra del criterio general que se acaba de proponer.

Un ejemplo muy conocido son las bolsas que se utilizan cuando se producen lesiones deportivas para evitar inflamaciones, y que al mezclar sus componentes el contenido se ponen a muy baja temperatura: el proceso es espontáneo, pero endotérmico.



Estudiando todos estos procesos espontáneos desde un punto de vista microscópico o molecular se puede comprobar que en todos ellos el desorden molecular del sistema y sus alrededores siempre aumenta.

Sin embargo, la Termodinámica trata sólo con propiedades macroscópicas de los sistemas. Por lo tanto, se necesita una propiedad macroscópica que constituya una medida del desorden de las partículas de un sistema. Esa magnitud es la **entropía, S**.

5. La entropía

Los sistemas tienen a evolucionar espontáneamente en el sentido en que haya una disminución de energía química, con lo que la reacción será exotérmica ($\Delta H < 0$). Pero como hay procesos endotérmicos que son espontáneos, debe haber otro factor que sea relevante, que es la **entropía (S)**.

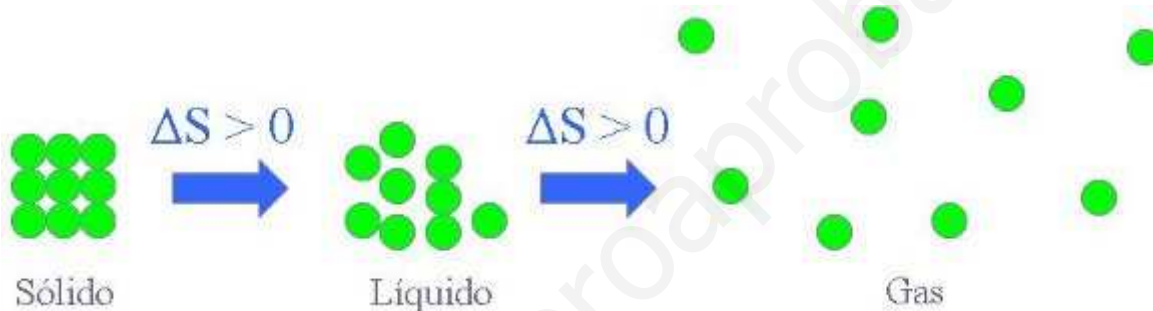
De esta forma, **un sistema aislado evoluciona en el sentido en el que se produzca un aumento de entropía $\Delta S > 0$** , y alcanza la situación de equilibrio cuando su entropía es máxima.

Las entropías se miden en condiciones estándar, y se dispone de los datos por mol de sustancia (entropías molares). Sus unidades son: $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Interpretación de la entropía

La entropía está relacionada con el grado de desconocimiento que se tiene de las propiedades de un sistema. En Química se cuantifica teniendo en cuenta el estado físico y la cantidad de sustancia presente.

De forma muy aproximada y general, se puede decir que, en igualdad de condiciones, **las entropías de los gases son mayores que las de los líquidos y éstas a su vez mayores que las de los sólidos**. Es evidente que es más difícil conocer las propiedades de cada una de las partículas de un gas, que se mueven de forma desordenada por todo el recipiente que las contiene, que de un sólido, cuyas partículas están mucho más ordenadas.



También es mayor la entropía cuanto mayor sea la cantidad de sustancia, ya que es más difícil conocer las propiedades de un conjunto de partículas cuanto mayor sea su número. De esta forma, en las reacciones químicas la ΔS del sistema dependerá en general de la variación de la cantidad de sustancia de gas: si aumenta la cantidad de sustancia de gas al producirse la reacción, aumenta $\Delta S > 0$, disminuyendo en caso contrario.

Factores de los que depende la entropía

La entropía aumenta:

- En la secuencia sólido - líquido - gas.
- En los procesos de disolución de sólidos.
- Al aumentar la cantidad de sustancia.
- Al aumentar la temperatura.

5.1 Segundo y tercer principio de la Termodinámica

Segundo principio de la Termodinámica

La entropía está relacionada con los otros dos principios de la Termodinámica. Como en general los estados desordenados son más probables que los ordenados, un sistema aislado que no esté en equilibrio evoluciona espontáneamente hacia estados de máximo desorden, que son los más probables.

Se puede enunciar el segundo principio diciendo que **cualquier proceso que ocurre espontáneamente produce un aumento de entropía del Universo ($\Delta S_U \geq 0$)**. En algunos casos puede producirse una disminución de entropía en el sistema, pero la del entorno aumentará al menos lo mismo.

Tercer principio de la Termodinámica

Está relacionado con los valores que toma la entropía. A diferencia de la energía interna o de la entalpía, es posible conocer el valor de la entropía de una sustancia a una temperatura y presión determinadas, de manera que se tabulan las **entropías molares estándar** (a la presión de 1 atm y a la temperatura de 25 °C).

El tercer principio de la Termodinámica establece que la **entropía de un elemento puro en su forma condensada estable, formando una red sólida cristalina sin defectos, es cero cuando la temperatura tiende a cero.**

Según este principio, todas las entropías molares estándar son positivas, proporcionando un origen de entropías. Pero como no se puede alcanzar un estado de orden absoluto, con entropía cero, otra forma de plantearlo es decir que **no se puede llegar al cero absoluto de temperaturas.**

Como ocurre con la entalpía estándar de reacción, la variación de la entropía en una reacción química puede determinarse a partir de las entropías molares estándar de reactivos y productos:

Tabla 3. Entropías a 25 °C y 1 atm

Sustancia	S° J/(mol·K)	Sustancia	S° J/(mol·K)
H (g)	114,6	HF (g)	173,8
H ₂ (g)	130,7	HCl (g)	186,9
O ₂ (g)	205,0	HBr (g)	198,7
O ₃ (g)	237,6	HI (g)	206,6
Cl ₂ (g)	222,9	H ₂ S (g)	205,8
Br ₂ (g)	245,2	NO (g)	210,8
Br ₂ (l)	152,3	NO ₂ (g)	240,1
I ₂ (g)	260,6	CaO (s)	39,7
I ₂ (s)	116,7	CaCO ₃ (s)	92,9
N ₂ (g)	191,5	CH ₄ (g)	186,3
H ₂ O (g)	188,8	C ₂ H ₂ (g)	200,9
H ₂ O (l)	69,9	C ₂ H ₄ (g)	219,4
H ₂ O ₂ (l)	109,6	C ₂ H ₆ (g)	229,2
CO (g)	197,9	C ₃ H ₈ (g)	270,3
CO ₂ (g)	213,6	C ₆ H ₆ (g)	269,2
NH ₃ (g)	192,5	C ₆ H ₆ (l)	173,4

$$\Delta S_R^0 = \sum n_p S^0(\text{productos}) - \sum n_r S^0(\text{reactivos})$$

6. Energía libre de Gibbs

Como has visto, **los sistemas tienden a pasar espontáneamente a estados de mínima energía y de máxima entropía.**

Para tener en cuenta la influencia de ambas magnitudes, H y S, se define una nueva función termodinámica, la **energía libre de Gibbs** (o **entalpía libre**), **G**, definida como $G = H - TS$.

También es una función de estado y sólo depende de los estados inicial y final del sistema, pero no de la forma de paso entre ellos. Cuando un sistema experimenta un cambio a temperatura y presión constantes, se puede determinar la espontaneidad del proceso evaluando el cambio de G sin preocuparse del cambio de esa magnitud para el entorno.

La variación de energía libre de un sistema, a presión y temperatura constantes, viene dada por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Entalpías libres de formación

La aditividad de las energías libres de Gibbs se cumple igual que para las entalpías (ambas son funciones de estado) y permite realizar cálculos de ΔG análogos a los que has visto para ΔH . Es decir, para cada sustancia se define la **entalpía libre normal de formación** ΔG_f° (análoga a ΔH_f°).

El valor de ΔG_f° es una medida de la estabilidad de un compuesto con respecto a sus elementos. Cuando ΔG_f° es negativo, el compuesto es estable, tanto más cuanto más negativo sea el valor de ΔG_f° .

Por tanto, en una reacción química también se cumple que:

$$\Delta G_R^0 = \sum n_p \Delta G_f^0 (\text{productos}) - \sum n_r \Delta G_f^0 (\text{reactivos})$$

Tabla 4. Energías libres de formación a 25 °C y 1 atm

Compuestos inorgánicos	ΔG_f° kJ/mol	Compuestos orgánicos	ΔG_f° kJ/mol
H ₂ O (l)	-237,1	Metano	CH ₄ (g) -50,8
H ₂ O (g)	-228,6	Etano	C ₂ H ₆ (g) -32,0
HF (g)	-270,7	Eteno/Etileno	C ₂ H ₄ (g) +68,4
HCl (g)	-95,3	Etino/Acetileno	C ₂ H ₂ (g) +210,0
HI (g)	+1,7	Propano	C ₃ H ₈ (g) -24,4
CO (g)	-137,2	n-Butano	C ₄ H ₁₀ (g) -16,6
CO ₂ (g)	-394,4	n-Hexano	C ₆ H ₁₄ (l) +35,0
NH ₃ (g)	-16,5	Benceno	C ₆ H ₆ (l) +124,4
NO (g)	+86,6	Metanol	CH ₃ OH (l) -166,4

La degradación de la energía

El significado energético de la entropía es muy importante, ya que es una **medida de la cantidad de energía que no se puede extraer de un sistema**: al aumentar la entropía, la energía está menos concentrada (o más distribuida), por lo que resulta más difícil extraerla para utilizarla.

La entropía determina la proporción de energía que no puede liberarse. Éste es el gran problema de la sociedad actual, ya que las fuentes de energía se van agotando. Pero ¿por qué es un problema si la energía total del Universo permanece constante? Porque cada vez va aumentando la proporción de energía que no resulta útil, ya que no se puede liberar. Es decir, **la energía se va degradando a formas de mayor entropía**.

Un trozo de carbón se quema, y la energía de los productos es la misma que la que tenían el trozo de carbón y el oxígeno que han reaccionado, pero es mucho más difícil extraerla de ellos para volverla a utilizar.

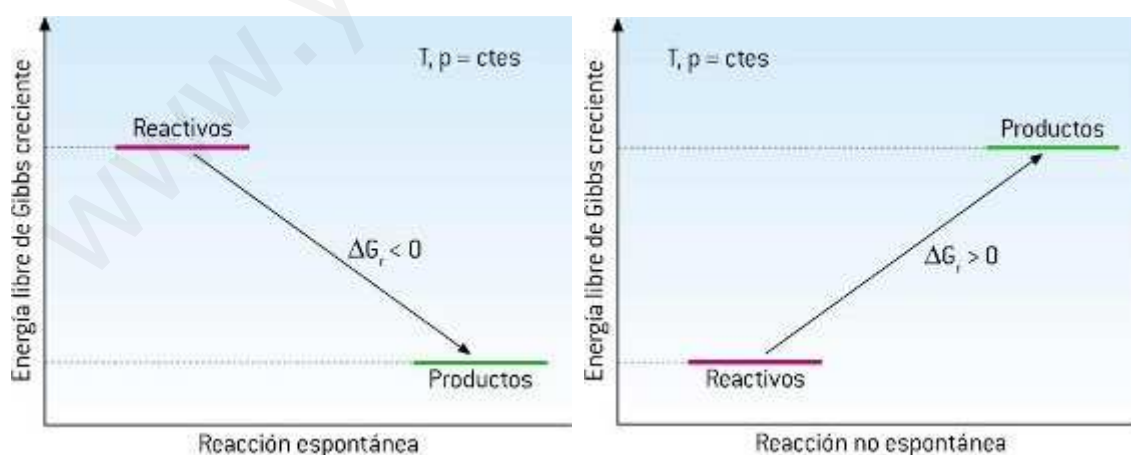
6.1 Criterio de espontaneidad

¿Cómo puedes saber si un sistema evolucionará espontáneamente o no lo hará? Al pasar a un estado de menor entalpía, se desprende energía en forma de calor en el proceso, y ΔH es negativo. Por otro lado, cuando aumenta el desorden, aumenta la entropía, con lo que ΔS es positivo y $-T\Delta S$ será negativo. Por tanto ΔG , que es $\Delta H - T\Delta S$, será negativo.

En resumen, se puede tomar como criterio de espontaneidad que **para que un proceso sea espontáneo**, su ΔG ha de ser negativo, **$\Delta G < 0$** , es decir, la energía libre del sistema debe disminuir.

Evidentemente, cuando ΔG sea positivo el proceso no puede producirse de forma espontánea, y lo que ocurrirá espontáneamente es el proceso inverso.

En el caso de que $\Delta G = 0$ el sistema ha alcanzado un estado de equilibrio, y no evoluciona (sus propiedades no cambian a lo largo del tiempo).



Observa la tabla siguiente y verás que se pueden dar cuatro casos diferentes, según sean positivos o negativos los valores de ΔH y ΔS , de manera que en unos casos ΔG es positivo y en otros es negativo.

	ΔH	ΔS	ΔG	Ejemplo
1	$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$ siempre	$C_3H_8(g) + 5 O_2(g) \rightarrow 3 CO_2(g) + 4 H_2O(g)$
2	$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	Depende de T	$N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$
3	$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	Depende de T	$N_2O_4(g) \rightarrow 2 NO_2(g)$
4	$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$ siempre	$6 CO_2(g) + 6 H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6 O_2(g)$

El caso 1 siempre es espontáneo, ya que los factores energético y entrópico son favorables (disminuye la energía química y aumenta el desorden). Por el contrario, el caso 4 no es espontáneo nunca, ya que los dos factores son contrarios. Sin embargo, en los casos 2 y 3 uno de los factores es favorable y el otro contrario, por lo que el hecho de que el proceso sea espontáneo o no depende del valor de la temperatura, como verás más adelante.

ΔG y grado de reacción

Si una reacción tiene un valor de ΔG de -10000 kJ, muy negativo, parece obvio afirmar que será espontánea. Y si otra tiene un ΔG de 8000 kJ, valor muy positivo, será lógico pensar que no será espontánea, y que, en consecuencia, no se producirá.

Pero ¿y si ΔG es 0,1 kJ? ¿o -0,1 kJ? ¿En el primer caso no se realizará y en el segundo sí, cuando la diferencia entre ambos valores es de solamente 0,2 kJ?

En realidad, que un proceso sea espontáneo ó no espontáneo no quiere decir que haya o no haya reacción. Siendo α el grado de reacción, (el porcentaje de reactivos que reacciona), **cuanto más negativa sea ΔG de una reacción dada, mayor será el grado de reacción**. Es decir, si un proceso no es espontáneo no significa que no se produzca, sino que el grado de reacción es pequeño.

Criterio de espontaneidad

Para que un proceso sea **espontáneo**, $\Delta G < 0$, y cuanto menor sea ΔG , más tendencia tendrá la reacción a producirse.

6.2 Influencia de la temperatura

Como acabas de ver, **las reacciones que son exotérmicas y aumenta el desorden son espontáneas siempre, mientras que las endotérmicas con disminución de desorden no lo son nunca**.

Sin embargo, en reacciones químicas en las que los efectos entálpico y entrópico son opuestos, la temperatura influye mucho en la espontaneidad, de manera que una reacción que es espontánea a una temperatura puede no serlo a otra. Observa la tabla siguiente, correspondiente a la reacción de descomposición térmica del carbonato de calcio



T / K	ΔG / kJ
300	124,5
700	60,1
1073,3	0
1400	-52,6
1900	-133,1

en la que $\Delta H = 172,8$ kJ y $\Delta S = 0,161$ kJ/K.

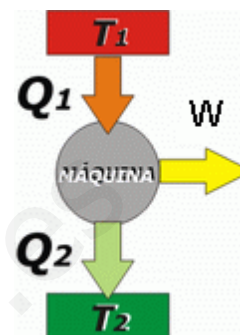
Fíjate en que a temperatura ambiente (27 °C, que son 300 K), la descomposición no es espontánea, pero a altas temperaturas sí lo es. Cuando $T = 1073,3$ K entonces se produce el paso de no espontánea a espontánea.

Para determinar esa temperatura simplemente tienes que sustituir valores en la expresión $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$, en la que supones que tanto ΔH como ΔS no cambian al modificarse la temperatura.

7. Aplicaciones de la espontaneidad de las reacciones

Máquinas térmicas

Son aparatos que permiten la realización de trabajo mediante el intercambio de energía entre dos focos. En un motor se extrae energía en forma de calor del foco caliente y se cede al frío; la diferencia entre el calor extraído y el cedido es el trabajo realizado, y el porcentaje de trabajo realizado frente al calor extraído se llama rendimiento del motor. Pero si se realiza trabajo para extraer energía en forma de calor desde el foco frío para cederlo al caliente (que es un proceso no espontáneo), es una máquina frigorífica. En la imagen se extraen Q_1 unidades de energía del foco caliente, a T_1 , y se ceden Q_2 unidades al foco frío, a T_2 . El trabajo realizado es la diferencia entre ambos calores ($W = Q_1 - Q_2$).



Procesos biológicos

La fotosíntesis es el proceso natural en el que las plantas sintetizan glucosa a partir del CO_2 y del vapor de agua que hay en el aire:



Fíjate en que además se libera oxígeno a partir del dióxido de carbono, por lo que las plantas regulan la cantidad de ambos gases en la atmósfera. Se trata de un proceso endotérmico, en el que se necesitan 1875 kJ por mol de glucosa. Además, la entropía disminuye (a partir de 12 moles de gas se obtienen 6 de gas y uno de sólido), por lo que el proceso no es espontáneo, y es la energía solar la que permite la realización de este proceso.

Reservas de combustibles

Los procesos de combustión son muy espontáneos, pero no se observan: un trozo de carbón no se quema aun estando en contacto con el oxígeno del aire. ¡Pero es un proceso muy exotérmico y con un gran aumento de entropía!

¿Por qué no se quema la madera? En realidad se está quemando, pero a velocidad tan pequeña que resulta inapreciable: para que los reactivos se transformen en productos deben superar una **barrera de energía** o **energía de activación**, lo que necesita el aporte de un poco de energía: llama, chispa eléctrica, frotamiento. Una muy pequeña parte de la energía desprendida sirve para automantener el proceso y el resto se libera en forma de calor.

La existencia de barreras de energía en los procesos de combustión es absolutamente fundamental, ya que permite la existencia de **reservas energéticas**, al no quemarse los combustibles hasta que se provoca el inicio de la reacción.

Es decir, **una cosa es que un proceso sea espontáneo y otra muy distinta que sea rápido**. En el tema siguiente estudiarás la velocidad de las reacciones y profundizarás en las barreras de energía.

www.yoquieroaprobar.es

www.yoquieroaprobar.es

Tema 2. Cinética química

En la energética química ya has estudiado la **posibilidad termodinámica de que una reacción se produzca**, analizando también algunas reacciones espontáneas que tienen una gran tendencia a producirse pero que en la práctica resultan inapreciables, como es el caso de las combustiones.

Para poder estudiar la **cinética de una reacción**, es decir, la **velocidad con la que se produce**, en primer lugar hay que **determinar si es espontánea**, si el grado de reacción es lo suficientemente grande como para que se pueda observar su desarrollo.

Después, hay que hacer un **estudio cuantitativo de la velocidad de los procesos**, midiendo la rapidez con que se producen y analizando los **factores que permiten aumentar su velocidad**, como sucede en la producción industrial de sustancias, o **reducirla**, como en la descomposición de los alimentos o en la oxidación del hierro.

Por último, es importante **establecer un modelo** que explique tanto la realización de las reacciones como la forma de modificar su velocidad.



Espontaneidad y velocidad

Aunque ya has estudiado el efecto térmico que acompaña a una reacción química, así como la posibilidad de predecir si la reacción puede tener lugar espontáneamente o no, no has podido deducir nada sobre la rapidez con que transcurren las reacciones.

Observa las diferencias entre espontaneidad y velocidad en las siguientes reacciones:

- $\text{Na(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$; $\Delta H^\circ = -184,3 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^\circ = 15,76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Es espontánea y ocurre de forma violenta sin necesidad de intervención de ningún tipo.
- $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$; $\Delta H^\circ = -92,4 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^\circ = -201 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Es espontánea a menos de 460 K (186 °C); ΔG° se hace más negativo a menores temperaturas ... pero a temperaturas bajas la reacción es muy lenta.
- $\text{C}(\text{diamante}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$; $\Delta H^\circ = -395,4 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^\circ = 6,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Es espontánea en condiciones estándar a toda temperatura ... pero no se observa ni siquiera a muy altas temperaturas.
- $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$; $\Delta H^\circ = -802,3 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^\circ = -5,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Es espontánea prácticamente a cualquier temperatura ... pero no ocurre si no hay una chispa o una descarga eléctrica. ¡Y entonces es muy rápida!

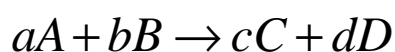
Es muy importante conocer **cómo ocurren las reacciones químicas** y los **factores que afectan a la velocidad de reacción**. En la mayoría de los casos interesa acelerar las reacciones químicas, como ocurre en la fabricación industrial de productos, en la curación de una herida o una enfermedad, o

en el crecimiento de las plantas y la maduración de frutos. Pero hay también casos en los que lo que interesa es retardar una reacción perjudicial, como, por ejemplo, la corrosión del hierro y otros metales, la putrefacción de alimentos, la caída del cabello, etc.

Seguro que sabes por qué se guardan los alimentos en frigoríficos, pero ¿sabes justificarlo? ¿Y por qué agitas con la cucharilla para que se disuelva el azúcar? ¿Qué es y cómo actúa un conservante? Y una más: ¿cómo funciona el airbag de los automóviles? La cinética química da respuesta a éstas y otras muchas preguntas.

1. Concepto de velocidad de reacción

Con el transcurso del tiempo, en una reacción química los reactivos se van transformando en productos. ¿Cómo se mide la rapidez de esta transformación? Para ello se utiliza el término de velocidad de reacción, cuyo significado es análogo al de cualquier otro tipo de velocidad: mide lo que varía la concentración por unidad de tiempo de una sustancia que desaparece o se forma.



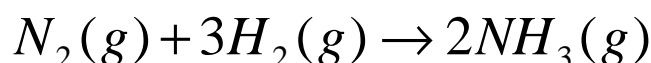
Velocidad media	$v_m = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$
Velocidad	$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$
Unidades	$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$

La velocidad de reacción representa la cantidad de uno de los reactivos que desaparece por unidad de tiempo, o bien la cantidad de uno de los productos que se forman por unidad de tiempo. En lugar de cantidad de sustancia (en moles), se utilizan casi siempre concentraciones, expresadas normalmente en mol L^{-1} . Como unidad de tiempo se emplea generalmente el segundo. Por tanto, la **velocidad de reacción se expresa en $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$** .

¿Es constante la velocidad de reacción?

La **velocidad de las reacciones químicas** varía bastante con el tiempo, **disminuyendo conforme se van consumiendo los reactivos**. Esto hace que sea necesario utilizar el concepto de velocidad instantánea de la reacción para un tiempo dado, t , que se define como la derivada de la concentración (de un reactivo o de un producto) con respecto al tiempo en el momento considerado (la variación de concentración en un tiempo tan pequeño que tiende a cero). No te preocupes, porque no vas a necesitar el cálculo diferencial, pero debes ser consciente de la necesidad de tener conocimientos matemáticos sólidos para poder profundizar en los conocimientos científicos.

Fíjate en una reacción concreta, por ejemplo, en la de formación del amoníaco, según la reacción:



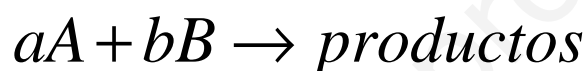
Si en un recipiente introduces nitrógeno e hidrógeno, es evidente que sus concentraciones disminuirán con el tiempo, mientras que la de amoníaco aumentará. Pero como por cada mol de N_2 se consumen tres de H_2 , la velocidad de desaparición de H_2 será tres veces mayor que la del N_2 . Por último, como por cada mol de N_2 se forman dos moles de NH_3 , la velocidad de formación de NH_3 será doble que la desaparición del N_2 .

Observa el detalle de que las velocidades de desaparición de los reactivos son negativas, y por eso se les añade el signo menos, para que todas sean positivas.

1.1 Determinación de las ecuaciones de velocidad

La velocidad de reacción es función de las concentraciones de las sustancias que forman parte en la misma. La **ecuación que relaciona la velocidad y las concentraciones de las sustancias** se denomina ecuación de velocidad.

La ecuación de velocidad se expresa como el producto de una constante por las concentraciones de los reactivos elevadas a una cierta potencia. Para una reacción entre dos sustancias se expresa como:



$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta$$

En general, se expresa como el producto de concentraciones de reactivos elevadas a unos coeficientes que se deben determinar experimentalmente:

$$v = k \prod [R]^\alpha$$

Orden de reacción

El exponente α se llama orden de la reacción respecto al reactivo A (**orden parcial**). Asimismo, el exponente β es el orden de la reacción respecto al reactivo B, etc. La suma de todos los exponentes, esto es $\alpha + \beta + \dots$ se llama **orden total** de la reacción.

Es importante advertir que **los exponentes, α , β , ... no tienen por qué ser iguales a los coeficientes de la ecuación estequiométrica, a, b, ...**, 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.

Constante de velocidad

La constante **k** que figura en la ecuación de velocidad, se llama **constante de velocidad**. Su valor es característico de cada reacción y no depende de las concentraciones de los reactivos, pero sí varía mucho con la temperatura. El valor numérico de la constante de velocidad coincide con el valor numérico de la velocidad cuando las concentraciones de los reactivos son la unidad, y permite comparar la velocidad de diferentes reacciones.

¿Cómo se determinan ecuaciones de velocidad?

Para una reacción entre dos sustancias, son necesarios datos experimentales de velocidades iniciales en al menos tres experimentos distintos, ya que hay que **determinar tres variables k , α y β** .

Para deducir el orden, puedes seguir este **método**: busca dos experimentos en los que varíe la concentración del reactivo A y que permanezca constante la del reactivo B. Si divides la ecuación de mayor velocidad de reacción por la otra, te quedará una incógnita, uno de los órdenes de reacción.

Al repetir el método con otro par de ecuaciones podrás determinar el otro orden, y despejando en cualquiera de las ecuaciones determinarás la constante de velocidad k .

	$[A]_0 / \text{mol L}^{-1}$	$[B]_0 / \text{mol L}^{-1}$	$V_0 / \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
Experimento 1	0,05	0,01	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Experimento 2	0,05	0,04	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Experimento 3	0,15	0,04	$9,0 \cdot 10^{-3}$

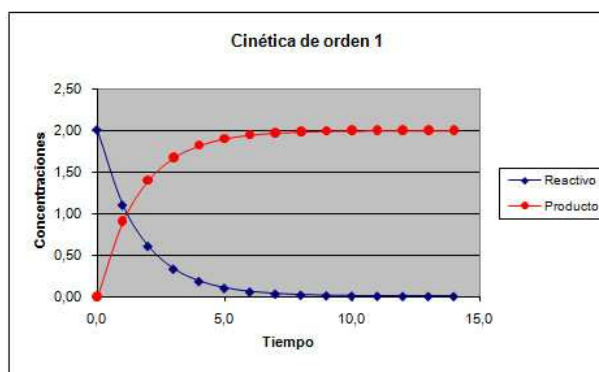
Orden de reacción y molecularidad

Los exponentes de la ecuación de velocidad indican el número de partículas de cada tipo que chocan entre ellas en una reacción directa, dando lugar a la reacción: si los órdenes parciales son dos y uno, chocan dos moléculas de un tipo y una del otro, por lo que la molecularidad es tres.

1.2 Variación de la concentración

También es muy interesante saber la concentración de reactivos que queda sin reaccionar después de un cierto tiempo de haber comenzado la reacción; es decir, disponer de una expresión del tipo $[R]=f(t)$.

Si la cinética es de orden 1 en la reacción $R \rightarrow P$ la expresión es $[R]=[R]_0 \cdot e^{-kt}$ en la que $[R]$ es la concentración del reactivo R a t unidades de tiempo después de haber comenzado la reacción, siendo $[R]_0$ la concentración inicial del reactivo y k la constante de velocidad.



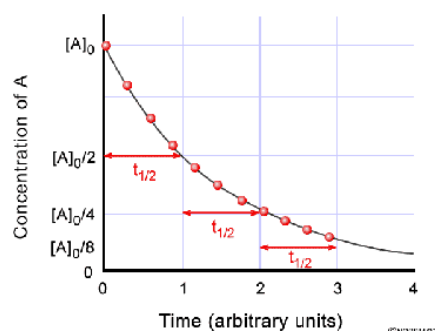
Fíjate en la gráfica y verás que la reacción de desaparición de R es cada vez más lenta, con lo que el tiempo de reacción tiende a ser infinito: cuanto menos reactivo queda, más lentamente reacciona. Como por cada mol de R se forma uno de P, la curva de evolución de la concentración de R es simétrica.

Vida media

El tiempo necesario para que la concentración de un reactivo se reduzca a la mitad recibe el nombre de vida media. Es una magnitud muy utilizada en otros campos de la ciencia que siguen cinéticas de orden uno, como por ejemplo en el estudio de la radiactividad.

Para calcularla, no tienes mas que sustituir en la ecuación general, teniendo en cuenta que $[R]=[R]_0/2$.

Fíjate en la gráfica en que en cada unidad de tiempo, que es precisamente la vida media, la concentración de A se reduce a la mitad.



2. Modelos teóricos

Hasta ahora has visto los aspectos fundamentales de la cinética experimental. Pero es muy importante que sepas por qué se producen las reacciones químicas, y seas capaz de interpretar las leyes experimentales. Para ello, has de conocer los **modelos teóricos que explican a escala molecular lo que ocurre al producirse una reacción química** e interpretar la rapidez o lentitud de esa reacción.

Se utilizan dos teorías, de forma que la primera es muy sencilla e intuitiva, y la segunda complementa sus aspectos energéticos:

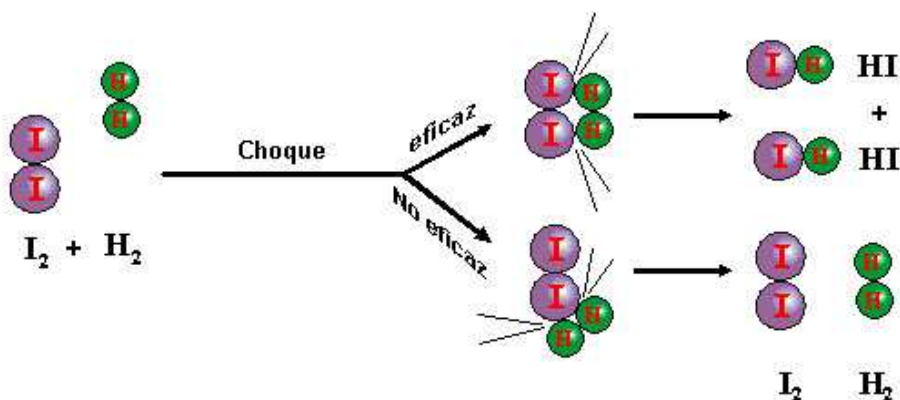
- **Teoría de las colisiones o de los choques**, basada en la teoría cinética de la materia.
- **Teoría del estado de transición**, que se centra en la formación del complejo activado o complejo de transición.

Teoría de las colisiones

Propuesta por Lewis en 1920, propone que **las reacciones químicas tienen lugar a través de una colisión entre partículas** que produce la formación de moléculas que no estaban presentes antes del choque. Las moléculas pueden ser nuevas porque unos enlaces se han roto, porque se han formado enlaces nuevos o por ambas cosas a la vez.

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:

- Que **las moléculas tengan suficiente energía cinética**, para que al chocar puedan romperse algunos enlaces. Estas moléculas se llaman moléculas activadas, y **la energía mínima requerida se llama energía de activación**.
- 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, como puedes ver en la imagen.



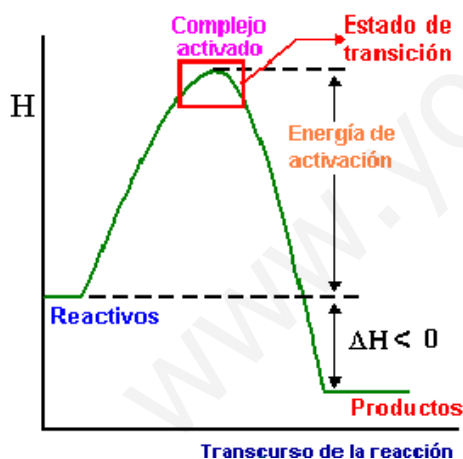
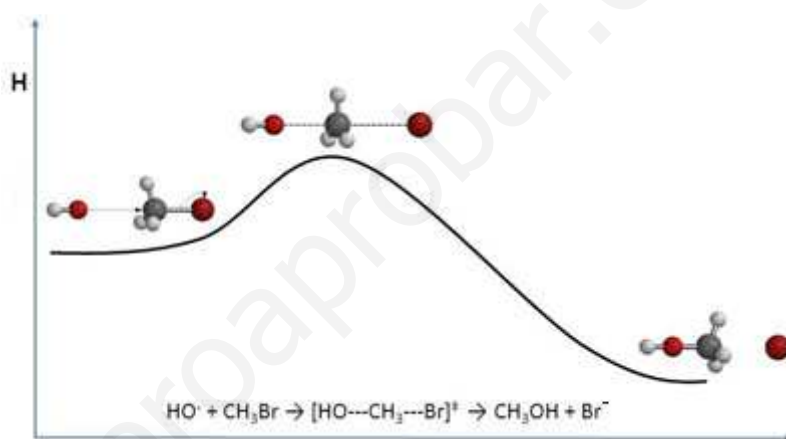
Orden de reacción y mecanismo de reacción

Si la reacción es elemental, los coeficientes de cada reactivo en la ecuación de velocidad coinciden con los estequiométricos: los reactivos se transforman por choque directamente en productos, y el mecanismo de reacción es simple. En caso contrario, la reacción se produce en fases, formándose sustancias intermedias que reaccionan para transformarse en productos, y hay un **mecanismo de reacción complejo**.

La **molecularidad** es el número de partículas que choca para producir la reacción. Si la reacción tiene un mecanismo de reacción simple, coincide con el orden de reacción. La molecularidad no suele ser mayor de tres, ya que es muy improbable que choquen más de tres moléculas con la energía suficiente y la orientación adecuada.

2.1 El estado de transición

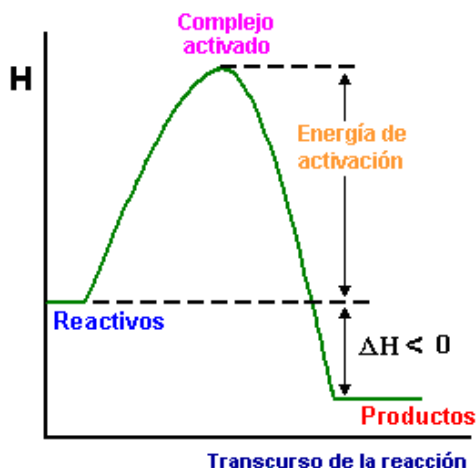
La teoría de las colisiones se completa con la teoría del estado de transición (Eyring, 1935), en la que se supone que la reacción transcurre a través del llamado **complejo** (agregado de átomos más complejo que una molécula sencilla) **activado** (con mayor contenido energético que los reactivos y productos) o **complejo de transición** (intermedio entre los reactivos y productos).



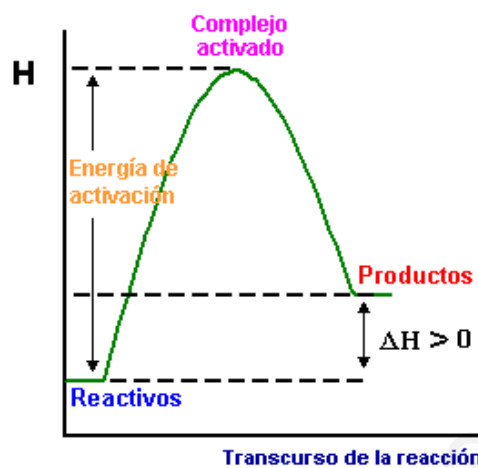
La formación del complejo activado supone que hay que remontar una barrera energética, cuya altura es la **energía de activación, E_a** , para que la reacción pueda producirse. Es evidente que si esta energía de activación es pequeña, habrá muchas moléculas con energía cinética mayor, por lo que muchos 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.

El **complejo de transición** es un agregado constituido por las moléculas reaccionantes, y en el que algunos de los enlaces primitivos se han debilitado (o incluso roto) y se han empezado a formar nuevos enlaces. Como tiene acumulada toda la energía de las moléculas reaccionantes, **es muy inestable**, y se descompone inmediatamente originando los productos de la reacción.

Puedes ver en las imágenes la representación de la barrera de energía en un diagrama entálpico, en cuya cima se sitúa el complejo activado.



Reacción exotérmica



Reacción endotérmica

Barreras de energía y carácter térmico

Observa que la energía de activación mínima para una reacción endotérmica tiene que ser superior a la entalpía de la reacción, mientras que en una reacción exotérmica puede ser nula, por lo que suelen ser más rápidas.

Las barreras de energía de las reacciones directa ($R \rightarrow P$) e inversa ($P \rightarrow R$) están relacionadas entre sí determinando el valor de la entalpía de reacción, ΔH . A partir de la gráfica, puedes ver que es la diferencia de las barreras de energía de las reacciones directa e inversa:

$$\Delta H = E_a^d - E_a^i$$

Reacciones exotérmicas muy lentas

En muchos casos es necesario iniciar las reacciones exotérmicas, ya que la energía desprendida en forma de calor al reaccionar las primeras moléculas hace que aumente la temperatura y el contenido energético del resto de reactivos, que superan la barrera de energía con más facilidad.

Por esa razón, **hay reacciones espontáneas muy exotérmicas que, sin embargo, no se observan a temperatura ambiente, ya que la energía de activación es muy grande.** Pero una vez que se provocan mediante una pequeña aportación de energía, pueden desarrollarse a tal velocidad que incluso llegan a ser explosivas.



3. Factores de los que depende la velocidad de reacción

Como la velocidad de una reacción depende del número de choques eficaces de las moléculas reaccionantes, para hacerla más rápida hay que aumentar ese número, que es función de:

- El **número de choques** totales, que depende de las concentraciones de los reactivos y de su estado físico.
- La **eficacia de los choques**, que depende principalmente del número de moléculas con energía cinética suficiente para superar la barrera de energía. Al aumentar la energía de las moléculas se favorece que los choques sean eficaces, lo que sucede al aumentar la temperatura.
- La **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. Esta energía de activación se puede modificar mediante el uso de catalizadores.

Factores que influyen en la velocidad de reacción

- Naturaleza de los reactivos.
- Concentración.
- Estado físico de los reactivos.
- Temperatura.
- Catalizadores.

Concentración y estado físico de los reactivos

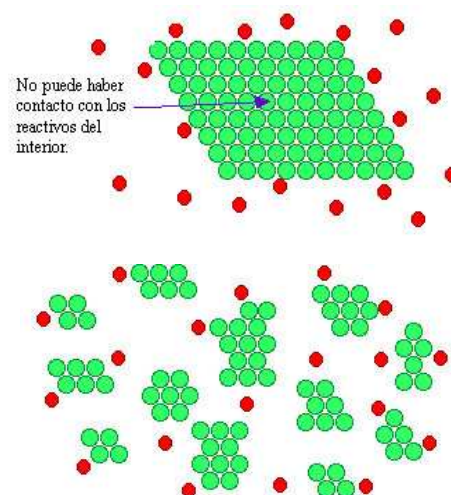
De acuerdo con la teoría de las colisiones, para que se produzca una reacción química tienen que chocar entre sí las moléculas reaccionantes. Ahora bien, según la teoría cinética, el número de choques es proporcional a la concentración de cada uno de los reactivos. Por tanto, la velocidad de reacción será proporcional a la concentración de cada uno de los reactivos.



En las reacciones simples, la velocidad de reacción es proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos. Esta es la llamada **ley de acción de masas**.

Fíjate en el papel que juega el exceso de una de las sustancias reaccionantes: la cantidad de sustancia de producto formado dependerá sólo del reactivo limitante, por lo que no es posible aumentar la cantidad de producto formado pero sí la velocidad de la reacción.

En el caso de **reacciones heterogéneas**, en las que los reactivos están en fases diferentes, **la reacción sólo tiene lugar en la superficie de contacto de las fases**, por lo que la velocidad de reacción aumenta mucho al aumentar el área de dicha superficie. Por ello, las reacciones pueden ser muy rápidas si los reactivos sólidos se encuentran finamente divididos, como puedes ver en la imagen. 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. Por la misma razón, cuando se agita la mezcla reaccionante se separan los productos que se han formado a partir de los reaccionantes, y se facilita el contacto entre más reaccionantes, con lo que aumenta la velocidad de reacción.



Fíjate en la diferente velocidad de la reacción de disolución del cinc por acción del HCl, en la que se forman burbujas de gas hidrógeno. En el tubo de la izquierda hay granalla de cinc, como la de la imagen, mientras que en el de la derecha hay polvo de cinc. En este último la reacción es mucho más rápida.



Naturaleza de los reactivos

Fíjate en la velocidad que tienen a temperatura ambiente las siguientes reacciones:

- catión hierro (III) (aq) + catión cromo (II) (aq) \rightarrow catión hierro(II) (aq) + catión cromo(III) (aq); **muy rápida**
- monóxido de nitrógeno (g) + oxígeno (g) \rightarrow dióxido de nitrógeno (g); **moderada**
- metano (g) + oxígeno (g) \rightarrow anhídrido carbónico (g) + agua (l); **muy lenta**

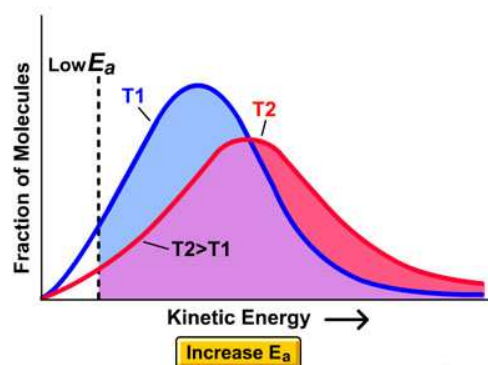
¿A qué se debe esta diferencia en las velocidades? La primera reacción no requiere la ruptura ni formación de enlaces, sino que consiste simplemente en un intercambio de electrones de unos iones a otros. La segunda requiere la ruptura del enlace O=O, y la formación de dos nuevos. Por último, la tercera reacción requiere la ruptura de seis enlaces y la formación de otros seis nuevos. Según se aprecia en estos ejemplos, puede decirse de forma aproximada 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.

Hay incluso reacciones de ecuación estequiométrica compleja como, por ejemplo, la reacción (en disolución acuosa): $5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^{+} + \text{MnO}_4^{-} \rightarrow 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O}$ que parece que debería ser muy lenta, ya que hay ruptura de cuatro enlaces y formación de ocho y, además, intervienen 14 iones. Sin embargo, experimentalmente se ha comprobado todo lo contrario, es decir, que es muy rápida.

3.1 Influencia de la temperatura

El dato experimental más inmediato que se conoce sobre las reacciones químicas es que la velocidad de reacción aumenta con la temperatura. En general, al aumentar la temperatura unos 10 Kelvin, la velocidad varía en un factor comprendido entre 1,5 y 5.

No todas las moléculas de los reactivos tienen la misma energía cinética, sino que está distribuida al azar entre todas ellas, de forma que la mayoría tiene una energía cercana a un valor medio, pocas tienen energías grandes y también pocas tienen energías pequeñas. **Al aumentar la temperatura, se hace mayor el porcentaje de moléculas con energías grandes y también la energía media de las moléculas**, con lo que una fracción mayor de partículas tiene energía suficiente para superar la barrera de energía, por lo que aumenta la velocidad de reacción.



©NCSSM 2002

La relación entre la constante de velocidad K y la temperatura se descubrió por procedimientos experimentales (Arrhenius, 1899). Esta relación se conoce con el nombre de **ley de Arrhenius** y su expresión matemática es:

$$K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

donde A es una constante llamada factor de frecuencia, R la constante de los gases ideales (expresada en unidades de energía), T la temperatura absoluta y E_a la energía de activación de la reacción.

La inclusión del término E_a en la expresión se debe a que, como ya sabes, prácticamente en todas las reacciones es necesario que las moléculas o partículas que colisionan (reaccionan) lo hagan "activamente", esto es, con suficiente energía como para romper sus enlaces.

¿Cuánto vale la barrera de energía?

Para saberlo, solamente has de considerar que hay muchas reacciones que aproximadamente duplican su velocidad al aumentar la temperatura en 10 K, partiendo de temperatura ambiente. Si la velocidad de reacción es doble, es que la k se ha hecho doble.

Si desarrollas la ecuación de Arrhenius en forma logarítmica a dos temperaturas diferentes, se transforma en:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}; \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

Restando las dos igualdades y operando resulta que:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Esta expresión permite calcular la constante de velocidad para cualquier temperatura conociendo E_a y la constante a otra temperatura. Sustituyendo:

$$\ln \frac{2k}{k} = -\frac{E_a}{8,3143 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{293 \text{ K}} - \frac{1}{303 \text{ K}} \right)$$

Resolviendo, la energía de activación en esas condiciones es de 51,2 kJ.

4. Catalizadores

Los catalizadores son sustancias que modifican la velocidad de una reacción química sin cambiar el producto final de la misma. A veces la luz o un campo eléctrico externo realizan también una labor catalizadora, pero no son verdaderos catalizadores.

Habitualmente los catalizadores se recogen al final de la reacción sin que hayan cambiado, por lo que se necesitan cantidades muy pequeñas, pero con el tiempo experimentan un proceso de desgaste o incluso "envenenamiento" que les hace inservibles, sobre todo cuando trabajan a alta temperatura, ya que se volatilizan lentamente.

Un catalizador no puede provocar una reacción que no se pueda realizar por sí misma. Prácticamente **hay un catalizador para cada reacción**: son específicos de cada una, haciendo que **la energía de activación sea menor**.

La forma de actuar los catalizadores consiste en cambiar el mecanismo de la reacción, proporcionando un camino más simple, por lo que el tiempo de la reacción es menor. Toman parte activa en la reacción, formando compuestos intermedios que se descomponen rápidamente regenerando el catalizador, por lo que éste no se consume. De esta forma, **el catalizador cambia el mecanismo de la reacción** y hace que ésta transcurra por **un camino diferente de menor energía de activación**.

Los catalizadores que ralentizan las reacciones, aumentando la altura de la barrera de energía, se llaman **inhibidores**.

Características de los catalizadores

- Los catalizadores aparecen químicamente inalterados al final de la reacción.
- Una pequeña cantidad de catalizador es suficiente para producir una reacción considerable.
- Los catalizadores no inician la reacción: sólo aceleran una reacción que se producía lentamente, aumentando la velocidad de reacción de 10 a 10^{12} veces.

Lo que cambia y lo que no cambia en la catálisis

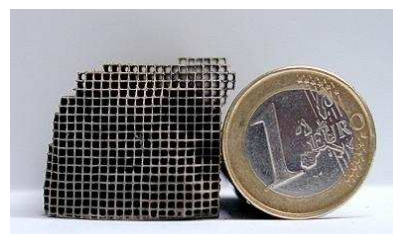
Los **catalizadores afectan a la cinética de la reacción pero no a su termodinámica**: cambian la constante de velocidad y la energía de activación, pero no la entalpía ni la entalpía libre de reacción (ΔH y ΔG), ya que son funciones de estado.

4.1 Tipos de catálisis

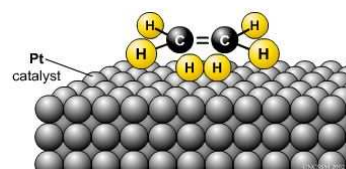
Catálisis heterogénea

En muchas ocasiones el **catalizador se encuentra en una fase distinta de los reactivos**, por lo que se habla de **catálisis heterogénea**.

El caso típico es la reacción entre gases catalizada por la acción superficial de un sólido. En la imagen puedes ver una forma muy habitual de presentación del catalizador, a través del cual pasa la corriente gaseosa de reactivos. Su superficie activa es muy grande, y sobre ella se adsorben los reactivos, de manera que la ruptura de enlaces es más sencilla y disminuye la energía de activación.



Otro ejemplo lo puedes ver en la hidrogenación del etileno con platino como catalizador o en la síntesis catalítica del ioduro de cinc, con reactivos sólidos y catalizador líquido.



Catálisis enzimática

Las enzimas son proteínas que catalizan los procesos que determinan la actividad de los organismos vivos. Se trata en la mayoría de los casos de reacciones muy complejas, que a la temperatura corporal, baja desde el punto de vista cinético, serían demasiado lentas para las necesidades de los organismos. Las enzimas son fundamentales para que esos procesos sean suficientemente rápidos.

Por ejemplo, la amilasa que hay en la saliva ayuda a transformar los almidones de la comida en glucosa, más dulce y de digestión más fácil. Por esa razón, si masticas repetidamente una galleta puedes observar un aumento de su dulzor.

Las enzimas actúan de acuerdo con un mecanismo llamado de Michaelis-Menten, en el que la enzima se une al sustrato, formándose un complejo que se descompone originando el producto y regenerando la enzima. Se le suele llamar **mecanismo de "llave-cerradura"**: en la molécula de enzima encajan determinados sustratos y no otros, igual que una llave sirve para una cerradura y no para otra.

5. Aplicaciones

Los catalizadores en la vida cotidiana

Un **conservante** es una sustancia utilizada como aditivo alimentario, que añadida a los alimentos detiene o minimiza el deterioro causado por la presencia de diferentes tipos de microorganismos (bacterias, levaduras y mohos). En los catálogos de conservantes se referencian desde el E-200 (ácido sórbico) en adelante.

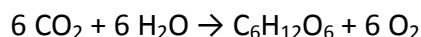
Deben constar en el etiquetado de los productos. Alargan la duración de los alimentos, pero en muchos casos sus posibles efectos nocivos sobre la salud no están bien delimitados.

También se utilizan **biocatalizadores en detergentes**, es decir, bioenzimas para destruir las manchas de origen orgánico. Las enzimas que limpian la ropa optimizan la eficiencia de los detergentes, a la vez que permiten el trabajo de limpieza a bajas temperaturas y períodos más cortos de lavado, reduciendo significativamente el consumo de energía y las emisiones de CO₂. Otro beneficio ambiental asociado al uso de enzimas en los detergentes es que éstas son biodegradables y reemplazan a los constituyentes químicos de los detergentes sintéticos que se vienen liberando al ambiente desde hace muchos años.

Una molécula de enzima puede actuar sobre muchas moléculas de sustrato (leche, sangre, barro), por lo cual una cantidad pequeña de enzima agregada a un detergente de lavado proporciona un gran beneficio en la limpieza, de manera que la concentración de enzimas en la formulación de un detergente es mínima (menos del 1 % del volumen total).

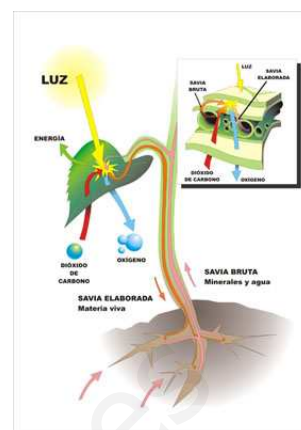
Fotosíntesis y respiración

La clorofila de las plantas capta energía solar y la utiliza para sintetizar glucosa en el proceso llamado fotosíntesis, que necesita 2816 kJ por mol de glucosa obtenida:



Fíjate en que las plantas transforman el CO_2 en oxígeno, manteniendo los niveles de CO_2 dentro de límites razonables. La deforestación, por tanto, contribuye a incrementar el efecto invernadero.

La glucosa es la fuente de energía más importante de los seres vivos. En el hombre proviene de la digestión de los alimentos. En la respiración, la glucosa se oxida, produciendo agua y dióxido de carbono, en la reacción opuesta a la fotosíntesis, liberando precisamente 2816 kJ por mol que reacciona.



Esta oxidación se produce en varias fases y está catalizada por enzimas, con lo que se evita que la energía se libere de golpe, dañando al organismo.

Convertidores catalíticos en tubos de escape

En los motores de explosión de los automóviles se producen gases contaminantes como el CO y el NO . Dentro de tubo de escape hay catalizadores que aceleran la reacción $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$, con lo que se eliminan ambos gases al transformarse en productos inertes.

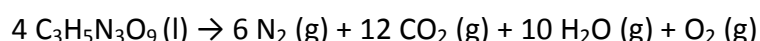
Cinética del airbag

El airbag de los automóviles salva muchas vidas todos los años. Es un mecanismo diseñado para activarse cuando se produce un choque a más de una velocidad determinada, llenando de gas una bolsa sobre la que golpea la persona por efecto del choque, evitando el impacto con el interior del automóvil. ¿Has pensado en que se tiene que detectar el choque, dispararse en milésimas de segundo para llenar la bolsa y que luego debe deshincharse? ¡El origen del gas es una reacción química rapidísima!

Explosivos

Los explosivos son sustancias que se descomponen de forma muy rápida, en un proceso fuertemente exotérmico en el que se liberan gases que producen una presión elevada. Probablemente los más conocidos sean la nitroglicerina y el trinitrotolueno (TNT).

La nitroglicerina es un líquido de aspecto aceitoso tan inestable que explota al agitarlo según la reacción:



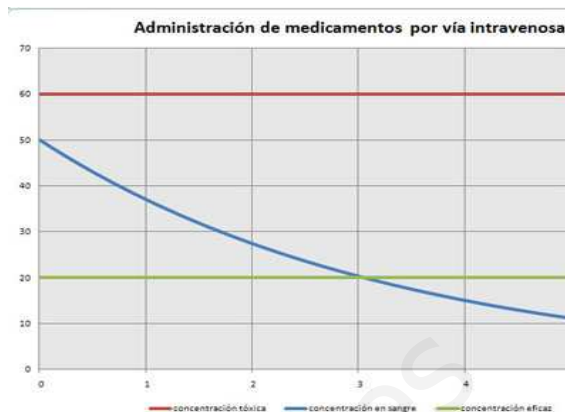
El químico sueco Alfred Nobel diseñó un procedimiento para estabilizar la nitroglicerina, empañándola en una sustancia terrosa y elaborando cartuchos de dinamita. La fortuna que ganó con su descubrimiento la utilizó para fundar antes de su muerte los Premios Nobel, que se conceden desde 1901 a personas que han destacado en las diferentes ramas del saber, no sólo científico sino también humanístico.

Cinética de medicamentos

La administración de medicamentos es el objetivo de una materia llamada Farmacocinética. Las dos vías más habituales son la intravenosa y la oral (inyecciones y pastillas). Las inyecciones se utilizan cuando es necesario que el medicamento esté en sangre de forma inmediata, para que se absorba a las células y tenga actividad. Sin embargo, las pastillas se utilizan en tratamientos prolongados.

Tanto la absorción de medicamentos hasta la sangre como su eliminación, sobre todo en los riñones, siguen cinéticas de orden uno. No son procesos químicos, sino físicos, pero el tratamiento matemático es similar.

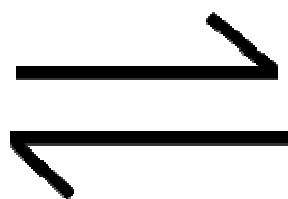
Fíjate en las imágenes, en las que se marca en verde el nivel eficaz, concentración mínima en sangre para que el medicamento sea eficaz, y en rojo el nivel tóxico, que no se debe sobrepasar. En la dosificación intravenosa se alcanza un nivel de medicamento en sangre más alto, pero se baja antes del nivel eficaz. Sin embargo, en la dosificación oral las dosis deben ser más altas. ¿Interesan medicamentos con constantes de eliminación altas o bajas?



Tema 3. Equilibrio químico

Después de haber visto los aspectos energéticos y cinéticos de las reacciones químicas, sabes que **el carácter exotérmico y el aumento de la entropía favorecen la espontaneidad de los procesos**, y que **puedes conseguir que una reacción se produzca de forma más rápida o más lenta**, según sea lo que te interese.

También sabes que **si una reacción es espontánea no quiere decir que se produzca totalmente**, y que si no es espontánea no se produce en absoluto: **cuanto menor sea ΔG de la reacción, mayor será su grado de reacción**, de manera que si es un valor muy positivo, el proceso prácticamente no se producirá y el grado de reacción será nulo (0%). Y, al revés, si es un valor muy negativo, la reacción se producirá totalmente, con un grado de reacción del 100%.

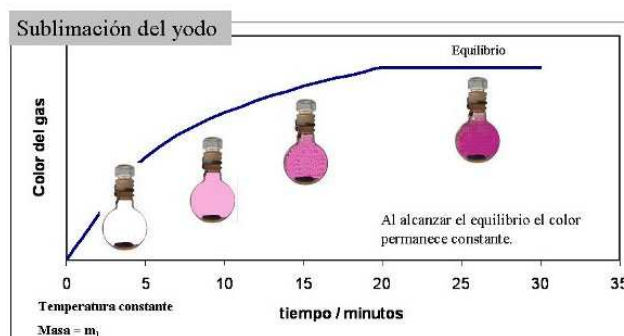


Por esta razón, las reacciones pueden ser irreversibles o reversibles. En las **irreversibles**, los reactivos, R, se transforman totalmente en productos, P, y si se mezclan productos no se transforman en reactivos. Es decir, **el grado de reacción de R en P es del 100%**, y **el de P en R del 0%**. En la reacción se indica con una flecha en el sentido de la transformación. Fíjate en que en el sentido de R en P la variación de entalpía libre es muy negativa, por lo que en el sentido contrario, de P en R, será muy positiva, y la transformación no se producirá. Éste es el tipo de reacciones con el que has trabajado hasta ahora al realizar cálculos estequiométricos.

En las reacciones **reversibles**, los reactivos se transforman en productos, pero no lo hacen totalmente, quedando una cantidad más o menos apreciable de reactivos sin transformarse, con lo que **el grado de reacción es un valor entre el 0% y el 100%**. Además, si partes de una mezcla de productos, también se transforman en parte en reactivos, y en todos los casos se llega a una situación en la que la composición de la mezcla de reactivos y productos ya no cambia, que se conoce como **estado de equilibrio químico**. Como la reacción se produce apreciablemente en los dos sentidos, **se indica con una doble flecha**.

1. Equilibrios físicos y químicos

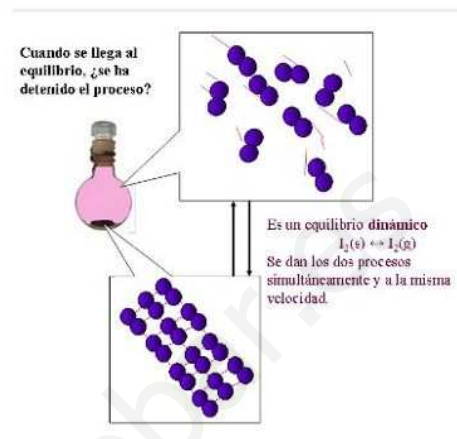
Es más fácil analizar en primer lugar lo que sucede en procesos físicos. Uno de los casos más interesantes es el paso al estado gaseoso de sólidos o líquidos. En la simulación siguiente puedes observar lo que sucede cuando sublima el yodo sólido, generando un vapor violeta.



Al principio, no hay más que yodo sólido. Poco a poco, se va observando la formación de un gas coloreado, y al cabo de unos veinte minutos la intensidad del color ya no aumenta. Parece lógico suponer que ya no se forma más vapor de yodo, por lo que tampoco cambiará la masa de yodo sólido ni la presión en el matraz.

Esa **situación en la que no cambian las propiedades del sistema se llama estado de equilibrio.**

Es muy importante la interpretación que se hace del hecho de que **la composición de la mezcla en equilibrio no varía.** Una posible explicación sería que la reacción se detuviese, pero lo que se propone es que el sólido sigue evaporándose, pero a la vez el vapor condensa, de manera que ambos procesos se realizan a la misma velocidad, con lo que las cantidades de yodo en los dos estados no cambian. Es decir, **el equilibrio es dinámico.**



La presión de vapor de los líquidos

Al encerrar un líquido en un recipiente y mantenerlo a temperatura constante, las moléculas de la superficie del líquido de mayor energía se escapan de la fase líquida y pasan a ocupar como moléculas libres (gas) el volumen superior del recipiente (que no está ocupado por el líquido), formándose un vapor. Las partículas de vapor que chocan con la superficie del líquido, a consecuencia del choque y de la pérdida de energía de estas moléculas quedan formando de nuevo parte del líquido con lo que se establece una doble tendencia, la del líquido a vaporizarse y la del vapor a condensarse.



Llega un momento en que el manómetro no acusa variación de presión si la temperatura no varía, con lo que las propiedades macroscópicas del sistema vapor y del sistema líquido permanecen inalteradas: se dice entonces que se ha alcanzado un estado de equilibrio. La presión que ejerce el vapor se conoce como **presión de vapor del líquido** y es función de la naturaleza del líquido y de la temperatura.

Una vez alcanzado el estado de equilibrio, podrías observar, de disponer de un dispositivo adecuado, que la vaporización continúa a nivel molecular al igual que la condensación, y **para que las propiedades macroscópicas permanezcan constantes la velocidad de evaporación tiene que ser igual a la velocidad de condensación.** De nuevo se pone de manifiesto que el equilibrio alcanzado es dinámico.

En el estado de equilibrio líquido-vapor

- la composición es constante (las cantidades de líquido y de vapor no cambian).
- la presión de vapor no varía, ya que el número de partículas de gas no se modifica.
- el proceso de evaporación-condensación no se detiene: el estado de equilibrio es dinámico, de manera que las velocidades de paso de líquido a gas y de gas a líquido son iguales.

- el número total de partículas en cada fase es constante, pero las partículas concretas no.
- si se actúa desde fuera sobre el sistema, se altera el estado de equilibrio: por ejemplo, si se comprime la fase gaseosa, disminuye la cantidad de vapor hasta que la presión vuelve a ser la inicial, aumentando la cantidad de líquido.

1.1 Explicación cinética del estado de equilibrio

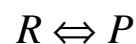
El caso que realmente interesa analizar es el estado de equilibrio en las reacciones químicas. En la simulación puedes ver cómo se alcanza la situación de equilibrio en la reacción de formación del gas NO.

Fíjate en que quedan sin reaccionar tanto nitrógeno como oxígeno, y que continuamente reaccionan formando NO, mientras que éste se disocia regenerando N₂ y O₂. Observa que se pierde el concepto de reactivo y de producto, porque todas las sustancias son a la vez reactivos y productos, aunque por tradición y simplicidad se suele llamar reactivos a las sustancias que se escriben a la izquierda de la ecuación química, y productos a las que se escriben a la derecha.

Precisamente se llaman reacciones reversibles por esta razón: **en el estado de equilibrio hay una mezcla de "reactivos" y "productos", y se alcanza ese estado partiendo de unos, de otros o de una mezcla de ambos.**

Para una reacción sencilla $R \leftrightarrow P$, en la que se parte únicamente de reactivo R, como al principio su concentración es alta, su velocidad de desaparición, y, por tanto, la de formación de P, también lo es; mientras que la reacción inversa es imposible, ya que no hay P formado.

Sin embargo, la concentración de R va disminuyendo, y la de P va aumentando: por tanto, la velocidad de reacción directa (formación de P) va disminuyendo, y la velocidad de reacción inversa (formación de R) va aumentando. Lógicamente, al cabo de cierto tiempo las dos velocidades se igualarán: las velocidades de formación y desaparición de R y P serán iguales, y sus concentraciones permanecerán constantes.



$$v_d = k_d[R]$$

$$v_i = k_i[P]$$

$$v_d = v_i$$

Se dice que se ha alcanzado **el estado de equilibrio**, en el que **no varía la composición del sistema**. Este equilibrio (como en los equilibrios físicos) es **dinámico**, ya que, a pesar de que **las concentraciones de reactivos y productos son constantes**, existe una **intertransformación continua** de unos en otros.

$$k_d[R] = k_i[P]$$

$$\frac{k_d}{k_i} = K_{eq} = \frac{[P]_{eq}}{[R]_{eq}}$$

La relación de las dos constantes de velocidad también es otra constante, llamada **constante de equilibrio**, y que como las anteriores, es función de la temperatura.

Características del estado de equilibrio

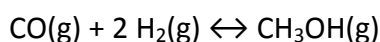
- **No varían las propiedades observables del sistema a temperatura constante** (en particular, la composición y la presión).
- Las **velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales**, por lo que se trata de un **estado dinámico**.
- Para que se establezca, **es necesario que el sistema esté cerrado**.
- Puede **alcanzarse partiendo de reactivos, de productos o de una mezcla de ambos**.
- Para que haya equilibrio, **deben estar presentes todas las sustancias que intervienen en el proceso**.

- El equilibrio químico **no se alcanza instantáneamente**, sino que transcurre un cierto tiempo desde que se pasa de la situación inicial a la de equilibrio, debido a la propia cinética de las reacciones implicadas.

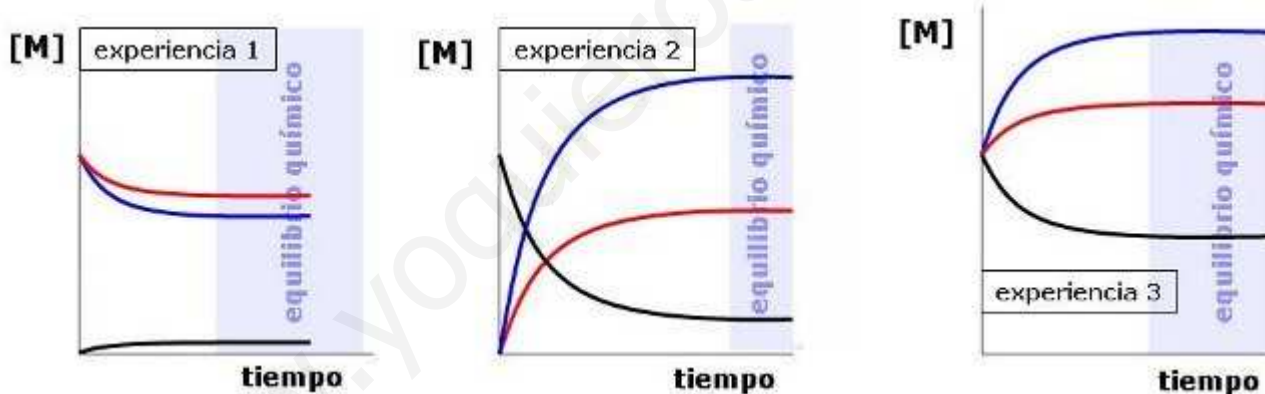
2. La constante de equilibrio

Ahora vas a analizar una tabla de datos correspondiente a la síntesis del metanol. Dispones de los datos de tres experiencias, en las que se mezclan diferentes cantidades de CO, H₂ e incluso CH₃OH, de forma que cuando se alcanza la situación de equilibrio en cada una de ellas las concentraciones son diferentes.

Debajo tienes las gráficas de evolución de las concentraciones en función del tiempo en cada caso.



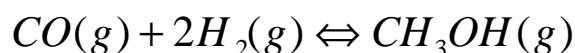
Experiencia	concentraciones iniciales			concentraciones en el equilibrio		
	[CO]	[H ₂]	[CH ₃ OH]	[CO] _{eq}	[H ₂] _{eq}	[CH ₃ OH] _{eq}
1	0,100	0,100	0,000	0,0911	0,0822	0,0089
2	0,000	0,000	0,100	0,0753	0,1510	0,0247
3	0,100	0,100	0,100	0,1380	0,1760	0,0620



Seguramente no vas a poder extraer ninguna conclusión con los valores de esas concentraciones. Para lograrlo, vas a hacer un cálculo para cada una de las experiencias en el estado de equilibrio: divide la concentración de metanol por la de CO y por la de H₂ al cuadrado, anotando los resultados obtenidos. Fíjate en que los valores obtenidos son muy aproximadamente iguales, independientemente de cuáles sean las condiciones iniciales. Por tanto, puedes afirmar que:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2} = \text{cte} = K_{eq}$$

¿Cuál es la razón de este resultado? La cinética da la respuesta:



$$v_d = k_d[CO][H_2]^2$$

$$v_i = k_i[CH_3OH]$$

Cuando se alcanza el equilibrio, la expresión es:

$$v_d = k_d[CO]_{eq}[H_2]_{eq}^2$$

$$v_i = k_i[CH_3OH]_{eq}$$

Igualando las velocidades y despejando como has visto antes:

$$k_d[CO]_{eq}[H_2]_{eq}^2 = k_i[CH_3OH]_{eq}$$

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[CH_3OH]_{eq}}{[CO]_{eq}[H_2]_{eq}^2} = K_c = \frac{[CH_3OH]}{[CO][H_2]^2}$$

Como se indican las concentraciones de las sustancias, la constante de equilibrio se llama K_c , de concentraciones. Evidentemente, en la expresión intervienen las concentraciones en el equilibrio, y habitualmente no se indica (por esa razón ha desaparecido el subíndice eq, de equilibrio).

2.1 La ley de acción de masas

Para una reacción cualquiera, se puede escribir una expresión general para la constante de equilibrio, en la que las concentraciones de las diferentes sustancias se refieren a la situación de equilibrio:



$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Como puedes ver, en el numerador se escribe el producto de las concentraciones de los productos elevados a sus coeficientes estequiométricos, y lo mismo en el denominador, pero referido a los reactivos. Esta expresión se conoce como **ley de acción de masas**.

La constante de equilibrio tiene un valor concreto para cada reacción, y varía solamente con la temperatura, ya que con ésta varían de forma diferente las constantes de velocidad k_d y k_i .

Tipos de constantes de equilibrio

Para sistemas en disolución, se utiliza la K_c , como verás al estudiar los equilibrios de solubilidad o los procesos ácido-base. Pero si se trata de sistemas gaseosos, se suele usar una constante de equilibrio, llamada K_p , en la que se indican las presiones parciales de cada gas (la que produciría un gas dado si estuviese solo en el recipiente).

Para la reacción general anterior, la expresión sería:

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

Relación entre K_c y K_p

Siguiendo con el sistema general anterior, y utilizando la ecuación de los gases, $PV=nRT$, en el gas A obtienes que:

$$P_A V = n_A RT$$

$$P_A = \frac{n_A}{V} RT = [A]RT$$

Para cada gas puedes obtener una ecuación similar. Ahora hay que sustituir cada presión parcial en la expresión de K_p y operar adecuadamente:

$$K_p = \frac{([C]RT)^c ([D]RT)^d}{([A]RT)^a ([B]RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d (RT)^c (RT)^d}{[A]^a [B]^b (RT)^a (RT)^b} =$$
$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

Si te fijas, te darás cuenta de que la primera parte de la expresión resultante es precisamente K_c . Además, el exponente de la segunda parte se suele escribir como Δn , y es la variación estequiométrica de la cantidad de sustancia de gas (suma de los coeficientes de sustancias gaseosas en productos menos los de los reactivos). En resumen, la expresión definitiva es:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

En las reacciones en que $\Delta n=0$ las dos constantes de equilibrio tienen el mismo valor: $K_p = K_c$.

Magnitud de la constante de equilibrio

Puede tener un valor grande, si en el estado de equilibrio hay muchos productos y muy pocos reactivos, o muy pequeño en el caso contrario, pero su valor siempre es positivo, ya que las concentraciones también lo son.

Unidades de la constante de equilibrio

La constante de equilibrio termodinámica K^0 hay que expresarla utilizando las llamadas actividades. La actividad de una sustancia puede considerarse como una especie de "concentración efectiva" o bien de "presión parcial efectiva", y es una magnitud que no tiene dimensiones. Por ello, la constante de equilibrio K^0 es también adimensional, es decir, no tiene unidades.

Las constantes de equilibrio K_c y K_p son valores experimentales que varían con la temperatura, y que dependen en general de cuál sea el estado de referencia utilizado para medir las presiones o las concentraciones (atmósferas y moles por litro habitualmente).

Sus valores numéricos se suelen indicar sin unidades, por similitud con el caso de K° . Sin embargo, es necesario señalar en K_p las unidades en que se han medido las presiones, porque si Δn es distinto de cero en el sistema en equilibrio el valor de K_p es distinto según que el estado de referencia de las presiones sea atmósferas, pascales o milímetros de Hg

Constantes de equilibrio y ecuaciones de reacción

Cuando se multiplican los coeficientes estequiométricos de una reacción para obtener otra, la constante de equilibrio se eleva a la potencia correspondiente. La reacción 1 es el doble de la reacción 2, pero su constante queda elevada al cuadrado.

1) $2 \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 4 \text{NO}(\text{g})$	$K_{c_1} = \frac{[\text{NO}]^4}{[\text{N}_2\text{O}]^2[\text{O}_2]}$
2) $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NO}(\text{g})$	$K_{c_2} = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2\text{O}][\text{O}_2]^{1/2}}$
	$K_{c_1} = K_{c_2}^2$

La relación es muy sencilla entre reacciones inversas, ya que como reactivos y productos invierten su posición, las constantes también son inversas una de la otra.

2.2 Constante de equilibrio y grado de reacción

Observa los datos de la tabla siguiente, correspondientes a tres sistemas que tienen la misma estequiometría, pero constantes de equilibrio muy diferentes. Son particularmente significativos los casos del HCl y del NO, ya que su síntesis se realiza a la misma temperatura.

$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{HCl}(\text{g})$	$K_c = 2,5 \cdot 10^{33}$ a 298 K	La reacción está muy desplazada a la derecha (en realidad se puede sustituir el símbolo \leftrightarrow por \rightarrow).
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$	$K_c = 55,0$ a 698 K	Se trata de un verdadero equilibrio (hay concentraciones apreciables de reactivos y productos).
$\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NO}(\text{g})$	$K_c = 5,3 \cdot 10^{-31}$ a 298 K	La reacción está muy desplazada a la izquierda, es decir, apenas se forman productos.

En la síntesis del HCl, la constante es tan grande que el **grado de reacción**, es decir, el **porcentaje de reactivos que se ha transformado en productos** debe ser prácticamente del 100%: piensa en que en el numerador está la cantidad de productos formados y en el denominador las de reactivos que no han reaccionado, ¡y el cociente debe ser de 10^{33} !

$$2,5 \cdot 10^{33} = \frac{[HCl]^2}{[H_2][Cl_2]}$$

La situación contraria se da en la síntesis del NO, que tendrá un grado de reacción prácticamente nulo, mientras que la descomposición del NO se realizará totalmente.

Evidentemente, el primer caso será muy espontáneo, por lo que ΔG° será muy negativo, y en el segundo ΔG° será muy positivo.

¿Y qué sucede en la síntesis del HI? En el equilibrio hay cantidades del mismo orden de reactivos y productos, por lo que el grado de reacción será intermedio. Ahora es el momento de plantearse cómo se calcula la composición de un sistema que se encuentra en equilibrio y en el que hay cantidades apreciables de todas las sustancias que intervienen.

K_{eq} , α y ΔG°

Cuanto mayor sea la constante de equilibrio, más grande es el grado de reacción, que es del 100% si la constante es suficientemente grande, y menor la entalpía libre estándar.

$$0 < K_{eq} < \infty$$

$$0 \% < \alpha < 100 \%$$

$$-\infty < \Delta G^\circ < \infty$$

3. La composición en el equilibrio

Cuando dispones de la composición de un sistema ¿cómo puedes saber su composición una vez alcanzado el equilibrio? Y al revés, dada la composición en equilibrio, tienes que saber determinar la constante de equilibrio.

El planteamiento y la técnica a utilizar es sencilla, pero la resolución resulta a veces un poco compleja, sobre todo en los sistemas gaseosos. Verás cómo en los sistemas en disolución la parte operativa es notablemente más sencilla, porque ahora vas a tener que trabajar con concentraciones o con presiones, y con sus constantes respectivas, aplicando la ecuación de los gases cuando lo necesites, mientras que en las disoluciones solamente se trabaja con K_c .

Resulta más sencillo que **plantees la composición inicial y en el equilibrio utilizando la cantidad de sustancia**, porque así puedes pasar fácilmente a concentraciones (dividiendo por el volumen) o a presiones (con la ecuación de los gases). Además, también calcularás fácilmente el grado de reacción (la cantidad que ha reaccionado en relación con la que podía reaccionar).

Para comenzar, un caso típico que marcará la pauta sobre cómo debes plantear el equilibrio en la mezcla reaccionante. En primer lugar, plantea el problema utilizando el parámetro intermedio x

para resolver la situación de equilibrio, con lo que verás que el grado de reacción se calcula de una forma muy sencilla: **siendo x la cantidad de sustancia que reacciona** y $n_{inicial}$ la que había en total para reaccionar, el grado de reacción es:

$$\alpha = \frac{x}{n_{inicial}} 100$$

3.1 Mezclas de gases

En este tema y en el siguiente los cálculos se van a centrar en equilibrios entre gases. Por tanto, vas a trabajar con presiones y con K_p en lugar de con concentraciones y K_c .

Como va a haber una mezcla de gases, en equilibrio o no, conviene que utilices la presión parcial de cada uno de ellos. Cuando tiene n_A moles de un gas A en un recipiente de volumen V a temperatura T , produce una presión P_A , que puedes calcular a partir de la ecuación de los gases (izquierda).



Si introduces n_B moles de otro gas B en un recipiente de igual volumen y a la misma temperatura, la presión será P_B (centro). Como la presión depende de la cantidad de sustancia de gas y no de su tipo (principio de Avogadro), si hay el doble de gas de B que de A, la presión que generará también será doble: la presión es proporcional a la cantidad de sustancia.

Pero ¿qué sucede cuando en un tercer recipiente, en las mismas condiciones de V y T que antes, se introducen los dos gases a la vez? Si piensas un poco, te darás cuenta de que como la cantidad total de sustancia es $n_A + n_B$, la presión total será $P_A + P_B$ (derecha). A esos valores de presión en la mezcla se les llama **presiones parciales** de cada uno de los gases, y es la presión que cada uno de ellos produciría si estuviese sólo en el recipiente. Se trata de una situación hipotética, ya que en realidad los gases están mezclados.

Como acabas de ver, la presión total es la suma de las presiones parciales. Puedes trabajar calculando cada una de ellas mediante la ecuación de los gases, o bien utilizar la relación entre la presión parcial y las fracciones molares (fracción de moles de cada gas en la mezcla).

$n_{total} = n_A + n_B$	$P_{total} = P_A + P_B$
$\chi_A = \frac{n_A}{n_{total}}$	$\chi_B = \frac{n_B}{n_{total}}$

Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre cantidad de sustancia y presión, puedes escribir:

$$\frac{P_A}{P_{total}} = \frac{n_A}{n_{total}}; \quad P_A = \frac{n_A}{n_{total}} P_{total} = \chi_A P_{total}$$

En general, **la presión parcial de un gas es su fracción molar por la presión total**. Sin embargo, es más sencillo utilizar la proporcionalidad entre cantidad de sustancia y presión, y así no hay que recordar una fórmula más.

Planteamiento con el grado de disociación

Hay un caso particular en el que los datos son el grado de disociación y la presión en el equilibrio, y no se sabe ni la composición inicial ni la constante de equilibrio. Fíjate en que la forma de resolverlo es hacer el planteamiento con el grado de disociación en lugar de con la cantidad de sustancia que reacciona.

4. Cociente de reacción y estado de equilibrio

Ya has visto que todos los sistemas alcanzan un estado de equilibrio químico, caracterizado porque su composición y otras propiedades que dependen de ella son constantes. Ese estado se alcanza con un grado de reacción prácticamente nulo, bajo, intermedio, alto o prácticamente total, dependiendo de la tendencia que los reactivos tengan a transformarse en productos.



También sabes que el estado de equilibrio se alcanza para cualquier composición inicial de partida. Has experimentado con la reacción de síntesis del HI utilizando un simulador, y has visto que se llega a situaciones de equilibrio diferentes, pero que tienen en común que su relación según la ley de acción de masas es la constante de equilibrio.

Ahora vas a plantearte si **dada una mezcla inicial de reactivos y productos, se encuentra en equilibrio o no**, y, en caso de que no lo esté, **cómo evolucionará hasta alcanzarlo**.

Ya has visto que el estado de equilibrio se alcanza partiendo de composiciones iniciales diferentes, y que se establecen estados de equilibrio distintos, pero que tienen en común la relación de concentraciones según la ley de acción de masas: la constante de equilibrio.

Precisamente el conocimiento de la constante de equilibrio de una reacción te va a permitir decidir si un sistema está en equilibrio o no, y el sentido en que evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio, para unas concentraciones dadas de las sustancias que intervienen.

Con ese fin vas a utilizar el **cociente de reacción Q**, que se calcula utilizando la misma expresión de la constante de equilibrio pero con una composición del sistema que puede ser o no de equilibrio.

- Si la composición es tal que $Q_c = K_c$ es que el sistema está en equilibrio, y si son diferentes el sistema va a evolucionar hasta alcanzarlo.
- En el caso de que Q_c sea menor que K_c , Q_c debe aumentar hasta igualarse a K_c . ¿Cómo lo hace? Evolucionando el sistema hacia la derecha, con lo que aumenta la concentración de productos, disminuye la de reactivos y aumenta Q_c .
- Si por el contrario, Q_c es mayor que K_c , el sistema evoluciona hacia la izquierda para alcanzar el estado de equilibrio.

El mismo razonamiento es válido si la comparación se establece entre Q_p y K_p .

¿Está el sistema en equilibrio?

La relación de concentraciones de productos y reactivos, análoga a la constante de equilibrio pero en cualquier situación, no necesariamente de equilibrio, se llama **cociente de reacción, Q**.

- Si $Q=K$ el sistema no evoluciona, porque está en equilibrio.
- Si $Q<K$ el sistema evoluciona hacia la derecha para alcanzar el equilibrio.
- Si $Q>K$ el sistema evoluciona hacia la izquierda para alcanzar el equilibrio.

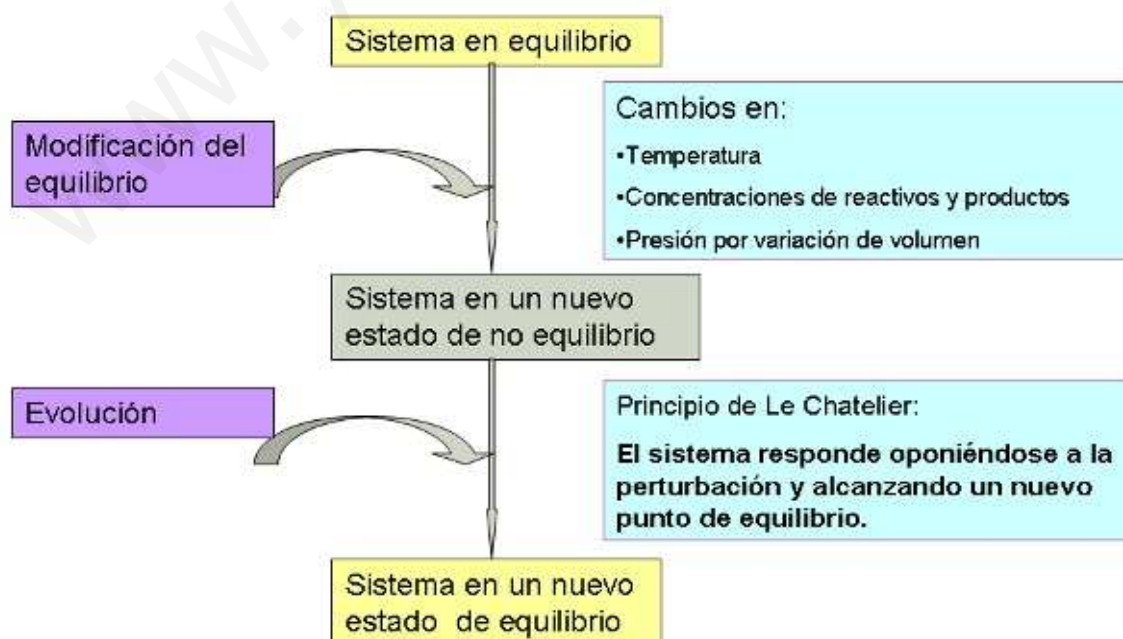
5. Alterando el estado de equilibrio

Una vez que un sistema ha alcanzado el estado de equilibrio ($Q = K$), su composición ya no cambia mientras no haya influencias externas al sistema. Se comprueba experimentalmente que hay diferentes formas de alterar la situación de equilibrio de un sistema mediante acciones externas:

- añadiendo o quitando sustancias que intervienen en el equilibrio (**cambios en las cantidades de sustancia**).
- cambiando el volumen del recipiente que contiene al sistema (**cambios de presión por variación de volumen**, ya que la presión también se modifica por cambios de cantidad de sustancia o de temperatura).
- calentando o enfriando (**cambios de temperatura**).

Naturalmente, el sistema deja de estar en equilibrio ($Q \neq K$), por lo que debe evolucionar para alcanzar un nuevo estado de equilibrio. ¿Cómo lo hace para llegar a esa situación?

En 1884 **Le Chatelier**, atendiendo a **observaciones puramente experimentales** que no tenían ninguna justificación teórica pero que permitían hacer predicciones correctas, estableció el principio que lleva su nombre. Actualmente se sigue utilizando el **principio de Le Chatelier**, pero, como vas a ver, no es la única forma de explicar lo que sucede, y, además, las predicciones que hace son incorrectas en algunos casos.



De una forma simplificada, se puede decir que:

Cuando sobre un sistema en equilibrio se realiza una acción externa que lo perturba rompiendo el estado de equilibrio, el sistema evoluciona para alcanzar un nuevo estado de equilibrio, oponiéndose a la acción externa para que la perturbación sea menor de la esperada.

Es decir, si hay n moles de una sustancia A que está en equilibrio y se añaden x moles, se rompe el estado de equilibrio y se alcanza uno nuevo, en el que de la sustancia A hay una cantidad menor de $n+x$, que era la cantidad esperada: se reduce el efecto de la perturbación exterior.

Para explicar situaciones concretas, podrás hacer uso del principio de Le Chatelier, o bien compararás el cociente de reacción con la constante de equilibrio.

El efecto de los catalizadores

Los catalizadores cambian las energías de activación directa e inversa, pero no cambian la energía libre de Gibbs de reacción (recuerda que es una función de estado) y, por tanto, **tampoco cambian la constante de equilibrio**. Puesto que tampoco alteran el cociente de reacción, no influyen en la condición de equilibrio y no tienen ningún efecto sobre el equilibrio. Lo único que pueden provocar es que el equilibrio se alcance antes.

5.1 Cambios en las cantidades de sustancia

También se puede alterar el equilibrio variando la cantidad de sustancia de una o más de las sustancias que intervienen en el equilibrio. Se puede añadir o eliminar tanto reactivos como productos, con lo que **su concentración varía**. Como la temperatura no cambia, la constante de equilibrio tampoco se modifica.



¿Cómo se justifica la evolución del sistema? Al cambiar la concentración de alguna de las sustancias, **se modifica el cociente de reacción Q** , con lo que el sistema ya no está en equilibrio: si se ha añadido reactivos o eliminado productos, Q ha disminuido y es menor que K , por lo que debe aumentar, evolucionando el sistema hacia la derecha. Esto es lo que se hace habitualmente: añadir continuamente reactivos y eliminar los productos para desplazar el equilibrio en el sentido de aumentar el grado de reacción.

A la misma conclusión se llega utilizando el principio de Le Chatelier: **si se añade una sustancia, el sistema evoluciona para consumirla en parte**, de forma que en el nuevo estado de equilibrio hay más que antes de añadirla, pero menos de lo que cabía esperar (reducción del efecto externo).

5.2 Cambios de temperatura

La temperatura **es el único factor que hace variar el valor de la constante de equilibrio**: el estado de equilibrio se rompe al calentar o enfriar no porque cambie el cociente de reacción, sino porque lo hace la constante de equilibrio.

¿Cómo se modifica la constante de equilibrio al cambiar la temperatura? Fíjate en la tabla de datos siguiente.

Reacción	ΔH^0	T / K	Kc
$H_2(g) + Cl_2(g) \leftrightarrow 2 HCl(g)$	< 0 ; exotérmica	300	$4,0 \cdot 10^{31}$
		500	$4,0 \cdot 10^{18}$
		1 000	$5,1 \cdot 10^8$
$H_2(g) + I_2(g) \leftrightarrow 2 HI(g)$	< 0 ; exotérmica	298	794
		500	160
		700	54
$Cl_2(g) \leftrightarrow 2 Cl(g)$	>0 ; endotérmica	1 000	$1,2 \cdot 10^{-7}$
		1 200	$1,7 \cdot 10^{-5}$
$I_2(g) \leftrightarrow 2 I(g)$	>0 ; endotérmica	800	$3,1 \cdot 10^{-5}$
		1 000	$3,1 \cdot 10^{-3}$

Observa que al aumentar la temperatura la constante de equilibrio aumenta si la reacción es endotérmica y disminuye si es exotérmica. Al calentar, una parte del calor comunicado no sirve para aumentar la temperatura, sino que se invierte en aumentar la energía química, produciéndose la reacción en el sentido endotérmico. De esta forma, el sistema evoluciona oponiéndose a la acción externa, y el aumento de temperatura es menor del esperado.

Fíjate en que en este caso se rompe la igualdad entre Q y K porque varía K, mientras que en el caso de la cantidad de sustancia y del volumen se debe a que varía Q.

Temperatura y equilibrio

Al aumentar la temperatura, el sistema evoluciona en el sentido endotérmico, y al disminuirla en el exotérmico.

La ecuación de Van't Hoff

La relación entre variación de temperatura y carácter térmico la estableció Van't Hoff y se expresa cómo:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Fíjate en que si sabes el valor de la constante K_1 a una temperatura T_1 , puedes determinar el valor de K_2 a T_2 . Si el proceso es endotérmico ($\Delta H^0 > 0$), si T_2 es mayor que T_1 la diferencia entre corchetes es positiva y el segundo miembro de la igualdad también, por lo que el logaritmo neperiano es mayor que 0 y K_2 es mayor que K_1 : la constante aumenta y el sistema evoluciona hacia la derecha al calentar, en el sentido endotérmico.

5.3 Cambios de presión por variación de volumen

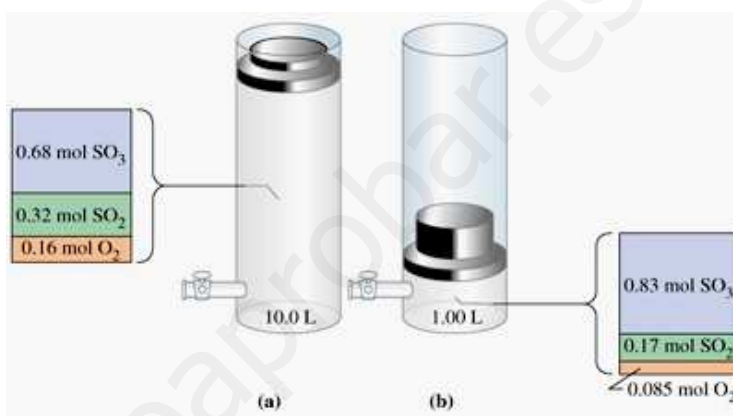
Las variaciones de presión no influyen en las situaciones de equilibrio cuando intervienen sólidos y líquidos, dada su baja compresibilidad, pero resultan muy importantes si hay gases.

¿Cómo puede variar la presión que produce una mezcla de gases que está en equilibrio? Se puede modificar la cantidad de sustancia de alguno de los gases, pero ese factor lo acabas de ver. También se puede calentar o enfriar, pero la influencia de la temperatura ya la has visto.

La otra posibilidad es variar el volumen del recipiente: si disminuye, aumenta la presión parcial de todos los gases, así como la presión total. Fíjate en que de esa forma también aumentan las concentraciones respectivas. Ya has visto la relación entre presión y concentración ($P = [RT]$).

En el vídeo puedes ver el efecto de comprimir el gas producido en una reacción: se observa cómo disminuye la producción de gas al comprimirlo, y se recupera al dejarlo expandir.

Fíjate en la imagen, en la que se muestra la respuesta del sistema en equilibrio (a) $2 \text{SO}_3 \leftrightarrow 2 \text{SO}_2 + \text{O}_2$ ante una disminución de volumen de 10 L hasta 1 L. Verás que en el nuevo estado de equilibrio (b) la cantidad de sustancia de SO_3 es mayor, siendo menores las de SO_2 y O_2 : el sistema ha evolucionado hacia la izquierda, ya que de esa forma por cada tres moles que reaccionan se forman solamente dos, y la presión disminuye.



Ante una disminución de volumen, que produce un aumento de presión total, los sistemas evolucionan en el sentido en que la presión disminuya un poco, de acuerdo con el principio de Le Chatelier. Esto sucede cuando disminuye la cantidad de sustancia de gas, por lo que el sistema evoluciona en el sentido en que la cantidad de sustancia estequiométrica es menor.

El efecto de la presión

Depende del valor de Δn del sistema en equilibrio: si $\Delta n=0$, el sistema no evoluciona ante cambios de presión, y se desplaza hacia donde n aumenta si la presión disminuye, y hacia donde n disminuye si la presión aumenta.

5.4 El principio de Le Chatelier

Evolución de los sistemas hacia el equilibrio

Si aumenta (disminuye) la concentración de una sustancia	el sistema evoluciona en el sentido	en que se consume (se produce) esa sustancia
Si aumenta (disminuye) la presión del sistema		en que disminuye (aumenta) la cantidad de sustancia de gases
Si aumenta (disminuye) la temperatura		endotérmico (exotérmico)

El principio de Le Chatelier

Los factores que influyen en la alteración de un sistema que está en equilibrio son:

- n , cantidad de sustancia de reactivos o productos.
- V , volumen del recipiente.
- P , presión total o parcial de los gases (se modifica poniendo o quitando sustancia, y también cambiando el volumen del recipiente).
- c , concentración de las sustancias (se modifica poniendo o quitando sustancia, y también cambiando el volumen del recipiente)
- T , temperatura.

Si T cambia, se modifica K_{eq} , pero permanece constante Q (cociente de reacción), pero si cambia cualquiera de los otros factores se modifica Q pero no K_{eq} .

Si $Q < K_{eq} \Rightarrow$ debe $\uparrow Q$ hasta que $Q = K_{eq}$ con lo que el equilibrio se desplaza a la derecha.

Si $Q > K_{eq} \Rightarrow$ debe $\downarrow Q$ hasta que $Q = K_{eq}$ con lo que el equilibrio se desplaza a la izquierda.

Los catalizadores no modifican la situación de equilibrio alcanzada por un sistema: la composición en el equilibrio es la misma con o sin catalizador, pero el estado de equilibrio se alcanza antes.

Δn en el equilibrio químico entre gases

Si $\Delta n = 0$ siendo $\Delta n = \sum n_P - \sum n_R$ la variación estequiométrica de la cantidad de sustancia en una reacción química:

- El **volumen del sistema no influye en la composición de equilibrio**, por lo que no es necesario tener ese dato para determinar la composición de equilibrio sabiendo la inicial.
- Como $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ las dos constantes de equilibrio tienen el mismo valor numérico y **$K_p = K_c$** .
- La presión total producida por el sistema es la misma desde el comienzo del proceso hasta que se alcanza el equilibrio, ya que como no cambia la cantidad de sustancia total tampoco lo hace la presión (**$P_{inicial} = P_{equilibrio}$**).
- Si un sistema se encuentra en equilibrio y se comprime o se expande el recipiente que lo contiene, el sistema continúa en equilibrio y su composición no cambia, por lo que **la presión no influye en el estado de equilibrio**.

Limitaciones del principio de Le Chatelier

Hay casos en los que la aplicación del principio de Le Chatelier lleva a conclusiones que no coinciden con lo que predice el cociente de reacción, que es lo que realmente sucede.

Fíjate en la reacción $A(g) \leftrightarrow B(g) + C(g)$. Se añade un gas X que no interviene en el equilibrio, de manera que el volumen y la temperatura son constantes. Por tanto, la presión total aumenta, pero las presiones parciales de los tres gases no cambian: hay la misma cantidad de sustancia en el mismo volumen y a la misma temperatura, con lo que el cociente de reacción no cambia y el sistema sigue en equilibrio.

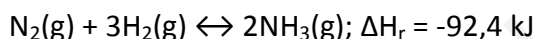
Pero si se aplica el principio de Le Chatelier, como la presión total ha aumentado, el sistema evolucionará para disminuirla, hacia la izquierda, lo que no es cierto. En resumen: no hay acuerdo entre las dos predicciones.

6. La síntesis del amoníaco

La síntesis del amoníaco es uno de los equilibrios más estudiados, y precisamente vas a aplicar lo que has aprendido hasta ahora con objeto de establecer las mejores condiciones para obtener esa sustancia.

A temperatura ambiente, el amoníaco es un gas incoloro de olor muy penetrante. Es muy soluble en agua, por lo que habitualmente se usa en disolución. Más del 80% del amoníaco que se produce industrialmente se utiliza en la fabricación de abonos (sales amónicas), y el resto tiene usos muy diversos, desde fabricación de explosivos a tintes, lacas o limpiadores amoniacales.

El NH_3 se obtiene por el método denominado **proceso Haber-Bosch** (por su puesta en marcha Fritz Haber y Carl Bosch recibieron el Premio Nobel de Química en los años 1918 y 1931), que consiste en la reacción directa entre el nitrógeno y el hidrógeno gaseosos.



La síntesis de Haber-Bosch es una reacción lenta, puesto que tiene una energía de activación muy alta. Por esa razón, no conviene trabajar a temperaturas demasiado bajas, porque entonces la reacción es excesivamente lenta. Para conseguir que el equilibrio se alcance en un tiempo razonable, **la temperatura de trabajo es media, del orden de 450 °C**, y se utiliza un catalizador (Fe, K_2O , Al_2O_3) para disminuir la barrera de energía. En cuanto a **la presión, es alta, del orden de 500-600 atmósferas**.

Además, aprovechando la solubilidad del **amoníaco** en agua, **se va eliminando de la mezcla gaseosa** al disolverlo en una lluvia de agua pulverizada, con lo que el equilibrio se desplaza para producir más amoníaco.

Con estas condiciones se consigue un grado de conversión del 50% en un tiempo razonablemente corto: se ha conseguido optimizar el proceso y que la producción de amoníaco sea máxima en un tiempo determinado. Además, el nitrógeno y el hidrógeno que no se han convertido en amoníaco se reciclan, volviéndose a inyectar en el reactor.



7. Termodinámica del equilibrio

Hasta ahora se ha planteado la situación de equilibrio tomando como base argumentos cinéticos. En este momento vas a ver las ideas fundamentales de sus aspectos termodinámicos.

Espontaneidad y equilibrio

Ya conoces los criterios que pueden aplicarse a un proceso cualquiera a presión y temperatura constantes, tal como una reacción química:

$$\Delta G^{\circ} < 0 \text{ proceso espontáneo}$$

$$\Delta G^{\circ} > 0 \text{ proceso no espontáneo}$$

Una reacción es espontánea si su ΔG° (diferencia entre la entalpía libre de los productos y los reactivos) es negativa, es decir, cuando la entalpía libre de los productos es menor que la de los reactivos, porque en tal caso, la formación de los productos implica una disminución de la entalpía libre G total del sistema (suma de la entalpía libre de los reactivos más la de los productos).

Como en todos los procesos naturales, los sistemas evolucionan para alcanzar situaciones lo más estables posibles desde el punto de vista energético: **los sistemas químicos evolucionan hacia un mínimo de entalpía libre.**

Alcanzando la situación de equilibrio

A partir de las tablas de datos de entalpías libres de formación estándar puedes calcular el valor de la entalpía libre de reacción para cada reacción química.

Si $\Delta G^{\circ} < 0$ significa que para llegar al equilibrio una parte apreciable de los reactivos se ha de convertir en productos, y así disminuirá la entalpía libre total del sistema. Naturalmente, al disminuir la cantidad de reactivos, disminuye su entalpía libre total, mientras que aumenta la de los productos, de los que hay cada vez mayor cantidad. Por tanto, la diferencia de entalpías libres va disminuyendo, hasta que llega a anularse: en ese momento la situación es la de equilibrio ($\Delta G = 0$). Para ello, tiene que haber pocos reactivos, que tienen mucha entalpía libre, y muchos productos, que tienen poca, con lo que el porcentaje de reacción es grande.

Por contra, un valor de $\Delta G^{\circ} > 0$, significa que para llegar al equilibrio muy pocos reactivos se van a convertir en productos.

También se puede hacer el mismo razonamiento si se parte solamente de productos: se formarán muy pocos reactivos si $\Delta G^{\circ} < 0$, o muchos si $\Delta G^{\circ} > 0$.

La entalpía libre en el equilibrio

Los sistemas químicos evolucionan de forma **que se alcanza el equilibrio cuando la entalpía libre de los reactivos y productos que hay presentes es la misma**, de manera que para esa composición la entalpía libre total de la mezcla es mínima.

Espontaneidad, grado de reacción y estado de equilibrio

Considera la reacción $R \rightarrow P$, para la que $\Delta G^\circ < 0$ a partir de los datos de las tablas de entalpías libres de formación por mol; es decir, $\Delta G^\circ_f(P) < \Delta G^\circ_f(R)$, con lo que $G^\circ(P) < G^\circ(R)$, al igualar la entalpía libre de formación con el valor absoluto de la entalpía libre.

Supón que colocas un mol de R en el reactor y dejas que se alcance el equilibrio. En ese momento la entalpía libre de productos y reactivos será la misma, con lo que no habrá formación neta de ninguno de ellos ($G(P) = G(R)$, con $\Delta G = 0$), y la composición será constante.

Siendo $\Delta G^\circ_f(R) = 200 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta G^\circ_f(P) = 50 \text{ kJ/mol}$, entonces $\Delta G^\circ = -150 \text{ kJ/mol}$.

α	n_R	$G_R \text{ (kJ)}$	n_P	$G_P \text{ (kJ)}$
0	1	200	0	0
0,5	0,50	100	0,50	25
0,75	0,25	50	0,75	37,5
0,8	0,20	40	0,80	40

Fíjate en que cuando las entalpías libres de R y P son iguales, y, por tanto, se ha alcanzado la situación de equilibrio, quedan sin reaccionar 0,2 moles de R sobre un mol inicial. Es decir, el grado de reacción es de 0,8 o del 80 %.

La constante de equilibrio termodinámica

Se suelen considerar de equilibrio las reacciones para las que el valor de K está comprendido entre 10^{-10} y 10^{+10} , que corresponden a valores de ΔG° comprendidos entre 60 kJ mol^{-1} y -60 kJ mol^{-1} . Por encima o por debajo de estos valores límites de ΔG° , la reacción no se produce prácticamente, o tiene lugar de forma completa, respectivamente. Esta situación puede resumirse en el cuadro siguiente:

$\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	K°	Extensión de la reacción
menor que -60	mayor que 10^{10}	reacción completa
entre -60 y 0	de 10^{10} a 1	predominan los productos en el equilibrio
0	1	cantidades similares de reactivos y productos
entre 0 y +60	de 1 a 10^{-10}	predominan los reactivos en el equilibrio
mayor que +60	menor que 10^{-10}	no se produce la reacción

Este razonamiento implica que debe existir una relación cuantitativa entre la variación de entalpía libre normal de una reacción ΔG° y su constante de equilibrio K. No se va a hacer la deducción de esta relación, pero es útil que conozcas el resultado, que es el siguiente:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K^\circ$$

siendo R la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

Fíjate en que **cuanto mayor sea el valor de K° , más negativa será ΔG° y más espontáneo será el proceso.**

Observa también que la K° no puede tener unidades, ya que se calcula su logaritmo neperiano para determinar el valor de la entalpía libre de la reacción (en condiciones estándar en ambos casos).

8. Equilibrio, medio ambiente y salud

La formación de NO en los motores

La formación de monóxido de nitrógeno a partir de sus elementos tiene lugar según la reacción



A temperatura ordinaria, el equilibrio está desplazado casi totalmente a la izquierda, ya que K_c vale 10^{-15} . Pero al elevar la temperatura hasta los 2000 °C que se alcanzan en los motores de los automóviles, el equilibrio se desplaza a la derecha, al llegar K_c a valer 0,05. El NO formado contribuye a la formación de lluvia ácida, tras oxidarse y combinarse con el agua.

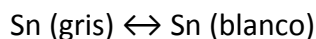
Para atajar el problema, se utilizan los convertidores catalíticos colocados en los tubos de escape. Como un catalizador es incapaz de desplazar un equilibrio en un sentido o en otro, lo que hace es catalizar la transformación de NO en N_2 por reacción con otro contaminante que también se forma en los motores, el CO, en una reacción en la que ambos desaparecen, transformándose en productos inertes:



La peste del estaño

En algunos órganos de iglesias medievales europeas situados en países con temperaturas muy bajas, se observó que se formaba un polvo gris y que se destruían los tubos de estaño. Dice la leyenda que durante la campaña que Napoleón hizo en Rusia en 1812 los botones de los uniformes se descompusieron, provocando la exposición de sus soldados al intenso frío del invierno ruso.

¿Qué relación tiene la llamada **peste del estaño** con el equilibrio químico? Se explica porque el estaño tiene dos formas alotrópicas, el estaño blanco y el gris, que están en equilibrio:



Por debajo de 13 °C es estable el Sn gris y por encima el blanco, es decir, el proceso anterior es endotérmico.

El Sn gris es frágil y de menor densidad, por lo que en la transformación de estaño blanco a gris hay un importante aumento del volumen, de alrededor del 25%, lo que hace que el metal se rompa.

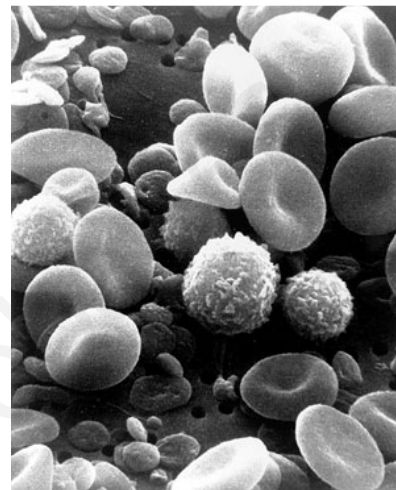
Como sucede siempre, la velocidad de transformación de una forma en otra disminuye cuando desciende la temperatura. Sin embargo, una pequeña cantidad de polvo de estaño gris sobre la

superficie del estaño blanco hace que la transformación hacia el estaño gris se acelere, y eso es lo que sucedía tanto en los tubos de los órganos como en los botones.

Las latas de conserva son envases metálicos, habitualmente de hojalata, que es una fina lámina de acero recubierta por una película de estaño que la protege de la oxidación. ¿Te imaginas qué le podría suceder a una lata de atún que se queda abierta en el frigorífico?

La función de la hemoglobina

En todo momento nuestro cuerpo está consumiendo oxígeno a razón de unos 240 mL por minuto de actividad normal (medidos en condiciones normales). Las distintas partes del organismo necesitan el oxígeno para producir energía por reacción con los hidratos de carbono.



Es la sangre la que se encarga de transportarlo de los pulmones a las células, pero no por simple disolución, ya que de este modo la cantidad sería muy pequeña porque el oxígeno es muy poco soluble en agua. Si se reemplazaran los aproximadamente 5 L de sangre de nuestro cuerpo por agua, ésta sólo podría transportar 15 mL por minuto, frente a los 1000 mL que es capaz de llevar la sangre en las mismas circunstancias, cantidades muy superiores a las del consumo habitual.

La sangre contiene glóbulos rojos, y en cada uno de ellos hay varios cientos de millones de moléculas de hemoglobina, que son las encargadas del transporte del oxígeno. La hemoglobina (Hb para abreviar) tiene una estructura proteínica compleja, que contiene algunos iones Fe^{2+} . Se une con el oxígeno siguiendo una reacción reversible $\text{Hb(aq)} + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{HbO}_2(\text{aq})$ en la que se forma oxihemoglobina (HbO_2). En los pulmones, donde la concentración de O_2 es elevada, la reacción se desplaza casi totalmente a la derecha, formándose oxihemoglobina.

La sangre prosigue su circulación, y a través de arterias y capilares llega a los tejidos. Allí, donde la concentración de O_2 es pequeña, se produce un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda. La sangre pierde alrededor de un 45% del O_2 que transporta, que es recogido y almacenado por las células.

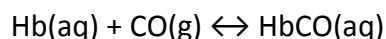
A continuación lleva hasta los pulmones el CO_2 producido en los procesos de oxidación de la célula. La hemoglobina puede unirse también con iones H^+ , con lo que teniendo en cuenta el equilibrio que existe en la sangre $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$ permite disolver más CO_2 , facilitando su separación de los tejidos (la sangre transporta el CO_2 de tres formas: un 6% disuelto en el plasma, un 70% en forma de HCO_3^- y un 24% unido a la hemoglobina).

Para que te hagas una idea, el aire inhalado contiene un 20% de O_2 y un 0,04% de CO_2 , y el exhalado un 16% de O_2 y un 4% de CO_2 .

La muerte dulce

Desgraciadamente, además de con el oxígeno, la hemoglobina también se combina con otras moléculas pequeñas y parecidas a la de oxígeno, tales como el monóxido de carbono y el óxido nítrico, si están presentes en los pulmones.

El monóxido de carbono es tóxico porque impide el transporte de oxígeno, ya que se combina con la hemoglobina unas 200 veces más fuertemente que el oxígeno, según el equilibrio:

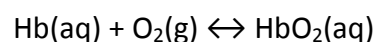


En otras palabras, si están presentes simultáneamente el oxígeno y el monóxido de carbono la hemoglobina se combina preferentemente con el monóxido de carbono, ya que la constante de equilibrio es mayor en el segundo caso que en el primero. En tal situación el aporte de oxígeno se reduce y las células de los tejidos se ven privadas de oxígeno. La muerte proviene a menos que se administre oxígeno puro para romper el equilibrio desplazando las moléculas de monóxido de carbono y cubriendo la deficiencia de oxígeno.



El entrenamiento en altura

Seguro que has oído que un cambio repentino de altitud produce trastornos fisiológicos. La razón reside en que la sustancia que transporta el oxígeno en la sangre es la oxihemoglobina que se produce al combinarse el oxígeno con la hemoglobina, proceso que puede representarse de forma simplificada por el equilibrio:



Cuando una persona se traslada a una zona de mayor altitud, la presión parcial del oxígeno en la atmósfera disminuye (a nivel del mar la presión parcial del O_2 es de 0,20 atm y en la cima de una montaña de 3 000 m es tan sólo de 0,14 atm).

Al producirse una disminución de la presión de oxígeno, también se produce un desplazamiento del equilibrio anterior hacia la formación de Hb, causando la hipoxia (deficiencia de la cantidad de oxígeno que llega a los tejidos del organismo). Si se le da el tiempo suficiente, el organismo puede compensar el efecto produciendo más moléculas de hemoglobina, desplazando el equilibrio de forma gradual hacia la formación de oxihemoglobina. Este aumento se lleva a cabo lentamente y necesita varios días de adaptación.

Si a continuación se traslada a un lugar de menor altitud, el equilibrio se desplazará ahora hacia la formación de mayor cantidad de oxihemoglobina, con lo que aumentará la actividad celular y la resistencia al esfuerzo. Éste es el fundamento del entrenamiento en altura de deportistas que hacen esfuerzos muy largos, como los ciclistas por ejemplo.

www.yoquieroaprobar.es

Tema 4. Equilibrios ácido-base

Los ácidos y bases son sustancias conocidas desde la antigüedad. Su primera clasificación se hizo basándose en la observación de propiedades comunes: ácidos, bases y sales. Hoy día es muy conocido el análisis basado en reacciones ácido-base, y la aplicación de estas sustancias en todo tipo de industrias (siderúrgica, alimentación, curtidos, etc). Incluso suele tomarse como índice de desarrollo industrial de un país el nivel de producción de ciertos ácidos como sulfúrico y nítrico.

Por todo ello, es necesario conocer qué propiedades características tienen en común los ácidos y las bases, y también en qué se diferencian. ¿Por qué ciertas sustancias muestran estas propiedades?



En este tema estudiarás la **evolución histórica del concepto de ácido y de base**, desde su descripción experimental hasta las diferentes teorías que explican que algunas sustancias tengan carácter ácido y otras lo tengan básico.

Después del estudio cualitativo del carácter ácido-base de las sustancias, tratarás cuantitativamente estas reacciones introduciendo magnitudes que permiten comparar la fuerza ácida o básica de las diferentes sustancias según la teoría de Brönsted-Lowry, aplicando las leyes del equilibrio químico a sus disoluciones acuosas y comparando la fuerza de dos ácidos o de dos bases mediante la constante de su equilibrio de disociación (K_a ó K_b).

Posteriormente verás la **escala de acidez más usada, el pH**, que permite cuantificar la acidez de una disolución acuosa, así como el funcionamiento de los indicadores para determinar de manera rápida y sencilla el pH (en la imagen puedes ver el cambio de color de uno de ellos).

Más adelante, utilizarás las K_a y K_b para determinar las **concentraciones de todas las especies químicas presentes en un equilibrio ácido-base** y calcular el valor del pH de las disoluciones, tanto de una sustancia como de una mezcla de sustancias.

También aprenderás a **determinar la pureza de una muestra sólida o la concentración de una disolución de ácido o de base**. Para ello, desarrollarás el procedimiento experimental llamado **valoración volumétrica**, que se basa en medir volúmenes de dos disoluciones, una de ácido y otra de base, de una de las cuales conoces la concentración para determinar la de la otra mediante una reacción de neutralización.



Por último, abordarás aspectos relacionados con **ácidos, bases y entorno**: producción de ácidos y bases, lluvia ácida, cuyos efectos puedes ver en la fotografía, y algunos aspectos biológicos del pH tales como la acidez de estómago o el pH de la sangre.

1. Modelos de ácidos y bases

En un principio, la **clasificación de las sustancias como ácidos o bases** se basó en la observación de una serie de **propiedades comunes que presentaban sus disoluciones acuosas**. Así, por ejemplo, el sabor agrio de ciertas sustancias fue lo que sugirió su primitiva clasificación como ácidos (del latín acidus, agrio).

Las bases antiguamente se llamaban álcalis (del árabe al kali, cenizas de planta), nombre que todavía se usa algunas veces para indicar bases o propiedades básicas. Este nombre se debe a que una de las bases más utilizadas, la sosa o carbonato de sodio, se obtenía de las cenizas de ciertas plantas.



En 1663, Boyle estableció una serie de propiedades experimentales comunes a todos los ácidos, que más tarde se completaron con las bases, que se recogen en la tabla siguiente.

	ÁCIDOS	BASES
Sabor	Ácido	Amargo
Sensación a la piel	Punzante o picante	Suaves al tacto
Colorantes vegetales (tornasol)	Rojo	Azul
Reactividad	Corrosivos Disuelven sustancias Atacan a los metales desprendiendo hidrógeno En disolución conducen la corriente eléctrica	Corrosivos Disuelven grasas. Al tratar grasas animales con álcalis se obtiene el jabón Precipitan sustancias disueltas por ácidos En disolución conducen la corriente eléctrica
Neutralización	Pierden sus propiedades al reaccionar con bases	Pierden sus propiedades al reaccionar con ácidos

Observa que la tabla anterior no da ninguna razón sobre esos comportamientos, dejando sin responder preguntas como qué es lo que determina el comportamiento de un ácido o una base, o cuáles son las características comunes, basadas en su constitución a escala de partículas, que explican sus propiedades.

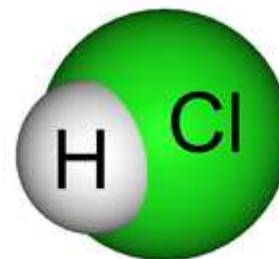
Electrolitos

Los **electrolitos** son las sustancias que, disueltas en agua, producen disoluciones **conductoras de la electricidad**, debido a la presencia de iones en disolución, como sucede con muchas sustancias ácidas o básicas como el ácido clorhídrico, HCl, o el hidróxido de sodio, NaOH. Los no electrolitos son las sustancias que no poseen esa propiedad, como es el caso del etanol, CH₃CH₂OH.

1.1 Teoría de Arrhenius

A finales del siglo XIX, Arrhenius estudió la **disociación iónica** de los compuestos inorgánicos producida al disolverlos en agua, elaborando la teoría por la que en el año 1903 recibió el premio Nobel de Química.

Comprobó que había sustancias moleculares que en disolución conducían la corriente eléctrica; la razón debía ser que daban lugar a iones. Para ello, se han de romper enlaces covalentes polares y formarse iones. Esto les sucede a los ácidos y a algunas bases: se disocian originando iones. Además, hay bases como los hidróxidos que ya tienen iones en su constitución en estado puro, y esos iones son los mismos que hay cuando el hidróxido se disuelve.



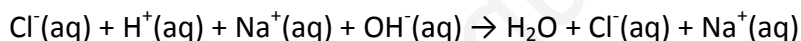
Arrhenius llegó a la conclusión de que las **propiedades características de las disoluciones acuosas de los ácidos se debían a los iones hidrógeno, H⁺**, mientras que las **propiedades típicas de las bases se debían a los iones hidróxido, OH⁻**, (también llamados hidroxilo u oxhidrilo). Para ello, propuso las siguientes definiciones:

Ácidos y bases de Arrhenius

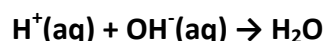
Ácido es una sustancia que en disolución acuosa se disocia produciendo iones hidrógeno, H⁺.
Base es una sustancia que en disolución acuosa se disocia produciendo iones hidróxido, OH⁻.

La reacción de neutralización

Con la teoría de Arrhenius se comprende fácilmente la capacidad de los ácidos y bases de neutralizar sus propiedades características entre sí, lo que se llama reacción de neutralización. El proceso debe suponer la desaparición de los iones característicos, H⁺ y OH⁻, que se combinan para dar moléculas de agua. Así, por ejemplo, cuando se mezcla una disolución acuosa de ácido clorhídrico con otra de hidróxido de sodio, la reacción de neutralización puede escribirse en la forma:



Los iones Cl⁻(aq) y Na⁺(aq) prácticamente no han sufrido ninguna modificación: estos iones se encuentran igual que cuando se disuelve NaCl en agua y se suelen llamar **iones espectadores**. Por esa razón puede decirse que en la neutralización reaccionan un ácido y una base para dar sal y agua, por lo que la reacción de neutralización puede escribirse en la forma iónica neta:



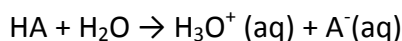
La reacción está muy desplazada hacia la derecha, es decir, **la neutralización es prácticamente total**. Además, justifica que la neutralización sea independiente del ácido y la base que reaccionan.

Limitaciones de la teoría de Arrhenius

La teoría de Arrhenius **sólo es válida para disoluciones acuosas** (no se puede utilizar para disolventes distintos del agua), las bases deben tener OH en su molécula (esta teoría no puede explicar el carácter básico de sustancias como el NH₃ o el Na₂CO₃) y los ácidos deben tener H en su molécula y al disociarse en agua dar H⁺ (los iones hidrógeno o protones, debido a su pequeñísimo radio, 10⁻¹³ cm, no existen como tales en disoluciones acuosas, sino que están fuertemente hidratados, originando iones hidronio, H₃O⁺).

1.2 Teoría de Brönsted- Lowry

Ya has visto que el protón no existe libre en disolución acuosa, y por lo tanto es incorrecto representar la disociación de un ácido mediante la reacción: $HA \rightarrow H^+ + A^-$. A partir de ahora designarás al protón en disolución acuosa como H_3O^+ (aq). Así pues, hay que escribir:



Esta reacción puede interpretarse como una transferencia de un protón H^+ del ácido al agua.

En 1923, Brönsted y Lowry consideraron todas las reacciones ácido-base desde este punto de vista. Formularon de forma simultánea e independiente una nueva definición de ácidos y bases, más general que la de Arrhenius y que puede aplicarse a disolventes no acuosos.

Ácidos y bases de Brönsted-Lowry

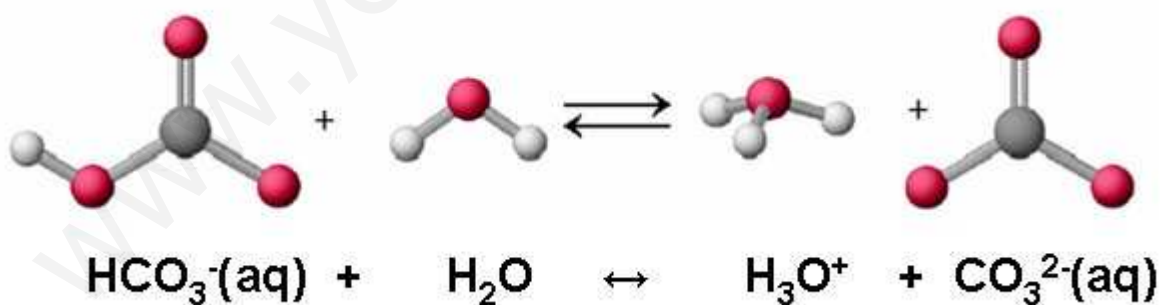
Ácido es una sustancia capaz de ceder un protón (a una base).

Base es una sustancia capaz de aceptar un protón (de un ácido).

Las **reacciones ácido-base** son **reacciones de transferencia de protones**.

	Ejemplos de ácidos de Brönsted y Lowry	Ejemplos de bases de Brönsted y Lowry
Moleculares	$HCl + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ (aq) + Cl^-(aq)$ $H_2SO_4 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ (aq) + HSO_4^-(aq)$	$NaOH + H_2O \leftrightarrow Na^+ (aq) + OH^-(aq)$ $NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ (aq) + OH^-(aq)$
Aniones	$HSO_4^-(aq) + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ (aq) + SO_4^{2-}(aq)$ $HCO_3^-(aq) + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ (aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$HSO_4^-(aq) + H_3O^+ (aq) \leftrightarrow H_2SO_4 + H_2O$ $CO_3^{2-}(aq) + H_2O \leftrightarrow HCO_3^-(aq) + OH^-(aq)$
En general	$HA + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ (aq) + A^-(aq)$	$B + H_2O \leftrightarrow B^+ (aq) + OH^-(aq)$

Debes tener presente que sólo se puede hablar de ácido si hay una base y viceversa.



En la teoría de Brönsted y Lowry las sustancias consideradas ácidas en la teoría de Arrhenius continúan siendo ácidas, pero se hace evidente que para que el ácido se manifieste es necesaria la presencia de una base. Amplía el concepto de ácidos a partículas cargadas: HS^- , HSO_4^- , $H_2PO_4^-$ y NH_4^+ entre otros, pero presenta notables diferencias en el concepto de bases, ya que incluye moléculas neutras e iones, tales como amoníaco, aminas, ión carbonato, ión sulfuro o ión bicarbonato, cuyo comportamiento como bases era difícil de explicar en la teoría de Arrhenius.

Además, permite considerar reacciones ácido-base que no transcurren en medio acuoso y en las que no intervienen iones H_3O^+ (aq) y OH^- (aq), como es el caso de $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^- \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{NH}_3$. Sin embargo, no vas a trabajar más que con disoluciones acuosas.

Esta teoría comprende prácticamente todas las sustancias que se comportan como bases, pero limita el concepto de ácido a las sustancias que contienen hidrógeno. En cambio, existen muchas sustancias que no contienen hidrógeno, por lo que no pueden ceder protones, y, sin embargo, se comportan experimentalmente como ácidos: SO_3 , SO_2 , CO_2 , BF_3 , AlCl_3 , Ag^+ , Al^{3+} , etc.

Teoría de Lewis

Todavía es posible ampliar más el concepto de ácido y de base, de modo que incluya reacciones que transcurran sin transferencia de protones.

Al estudiar Lewis la distribución de los electrones en las moléculas de los ácidos y las bases, se dio cuenta de que la reacción de neutralización requería la formación de un enlace covalente coordinado (en lugar de que cada átomo aporte un electrón a la formación de un enlace covalente entre ellos, los dos electrones los aporta uno de los átomos).

En la reacción de neutralización $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ la base OH^- es un dador de electrones y el ácido H_3O^+ un aceptor de electrones.

Así pues, de acuerdo con la teoría de Lewis, **un ácido es toda sustancia que puede aceptar un par de electrones y una base una sustancia que puede ceder un par de electrones para formar un enlace covalente coordinado.**

Comparación de teorías

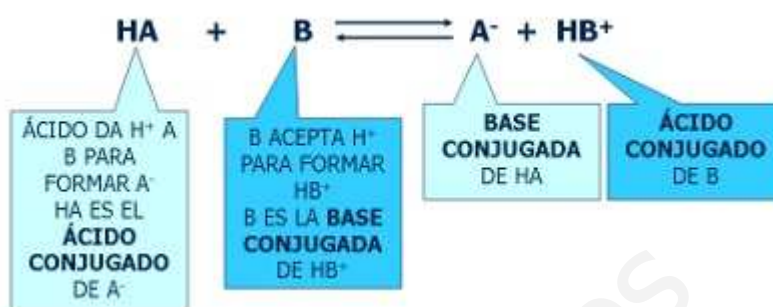
En esta tabla tienes un resumen de las distintas teorías ácido-base:

	Arrhenius	Brönsted - Lowry	Lewis
Teoría	Teoría de la disociación o ionización en agua	Teoría protónica	Teoría electrónica
Definición de ácido	Dar iones H^+ en agua	Dador de protones	Aceptor par de electrones
Definición de base	Dar iones OH^- en agua	Aceptor de protones	Dador par de electrones
Reacción ácido base	Formación de agua	Transferencia protónica	Formación de un enlace covalente coordinado
Ecuación	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\text{AH} + \text{B} \rightarrow \text{A}^- + \text{BH}^+$	$\text{A} + \text{:B} \rightarrow \text{A:B}$
Limitaciones	Aplicable únicamente a disoluciones acuosas. Los ácidos deben tener H y las bases OH	Aplicable únicamente a reacciones de transferencia de protones. Los ácidos deben tener H	Teoría general

La teoría más útil para las reacciones más habituales es la de Brönsted-Lowry, que es la que vas a utilizar de ahora en adelante.

2. Equilibrios de disociación de ácidos y bases

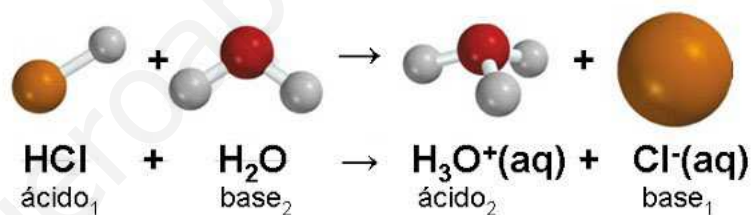
Los procesos ácido-base son reversibles. Así, cuando una sustancia HA se comporta como un ácido y cede un protón, el ión formado A^- puede aceptar un protón, actuando como una base, que se llama **base conjugada** del ácido. Análogamente, cuando una base (B) acepta un protón, se convierte en un ácido (BH^+), puesto que puede volver a ceder el protón, y que se llama **ácido conjugado** de la base.



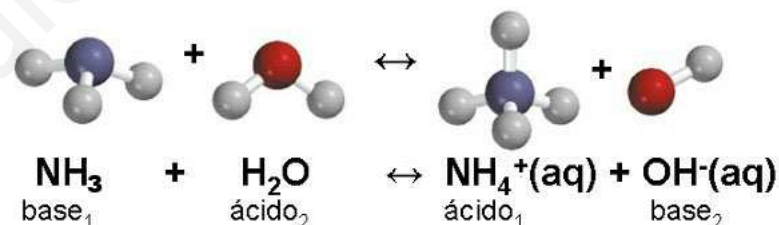
Por tanto, una reacción ácido-base se puede escribir en la forma general que ves en la imagen. Las especies de cada pareja, HA/ A^- y BH^+ /B, que toman parte en toda reacción ácido-base, reciben el nombre de **pares ácido-base conjugados**.

Carácter relativo del concepto de ácido y de base. Sustancias anfóteras

Conviene tener en cuenta que la reacción reversible anterior estará más o menos desplazada en uno u otro sentido según los pares ácido-base que se enfrenten. Es decir, que el concepto de ácido o de base es relativo.



El agua frente al HCl se comporta como base y frente al NH_3 se comporta como ácido, como puedes ver en la imagen.



Las sustancias que pueden comportarse como ácido o como base se llaman **anfóteras**.

2.1 Ácidos y bases fuertes y débiles

Seguro que sabes que el sulfamán (disolución de HCl bastante concentrada) es un ácido peligroso, mientras que el zumo de limón no, a pesar de ser también ácido: el HCl es un ácido fuerte mientras que el ácido cítrico es un ácido débil. Lo mismo sucede con las sustancias básicas: la sosa cáustica (hidróxido de sodio) 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 una base?

De forma cualitativa y 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.

Si consideras un par ácido-base cualquiera **ácido** \leftrightarrow **base + protón** ($HA \leftrightarrow A^- + H^+$) y el ácido es un ácido fuerte al tener mucha tendencia a ceder un protón, necesariamente su base conjugada deberá tener poca tendencia a captar protones, por lo que será una base débil. Recíprocamente, si el ácido se comporta como un ácido débil, su base conjugada deberá tener mucha tendencia a captar protones, por lo que será una base fuerte.

Ácidos y bases fuertes y débiles

En la tabla siguiente tienes los ácidos y bases fuertes y débiles que debes saber. En los demás casos, podrás saber si una sustancia es ácido o base débil porque te darán la constante de equilibrio.

Ácido fuerte	Ácido débil	Base fuerte	Base débil
HCl	CH ₃ COOH (HAc)	NaOH	NH ₃
HNO ₃	H ₂ CO ₃	Hidróxidos	
H ₂ SO ₄	H ₂ S		

Fuerza de ácidos y bases

El carácter ácido o básico de una sustancia es relativo, dependiendo de la sustancia con la que se compare. La fuerza de un ácido o de una base también es relativa y depende de la sustancia de referencia.

Se ha elegido el agua para determinar si una sustancia es ácida o básica, midiendo su fuerza relativa al agua.

Si el ácido o la base son fuertes, su disociación se escribe con \rightarrow , y si son débiles con \leftrightarrow .

2.2 Constantes y grado de disociación

De una manera cuantitativa, la fuerza de un ácido (o de una base) puede expresarse mediante el valor de la constante del equilibrio de reacción de dicho ácido (o base) con agua.

Así, para el caso general de un ácido HA el proceso es: $HA + H_2O \leftrightarrow A^-(aq) + H_3O^+(aq)$

$$K_c = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA][H_2O]}$$

En disoluciones acuosas diluidas, que son las que se manejan habitualmente, la concentración del agua permanece prácticamente constante: la concentración del agua pura es de 55,555 mol/L, y el ácido débil se disocia poco (por ejemplo, el 1% de una concentración inicial de ácido 0,1 mol/L, es decir, 0,001 mol). Por tanto, la concentración de agua en el equilibrio sería de 55,555 - 0,001 = 55,554 mol/L, por lo que, a efectos de cálculo, la concentración de agua se considera constante e igual a la del agua pura, 55,555 mol/L).

En consecuencia, su valor puede incluirse en la constante de equilibrio, con lo que resulta:

$$K_c[H_2O] = K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

Esta constante K_a se llama constante de disociación o de ionización (a veces constante de acidez), y mide cuantitativamente la fuerza del ácido HA respecto al agua. Cuanto mayor sea el valor de K_a , más fuerte será el ácido (y más débil su base conjugada A⁻).

De forma análoga se procede para la fuerza de una base B:

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[B]}$$

siendo K_b la constante de disociación o de ionización de una base (constante de basicidad), que mide la fuerza de una base.

Grado de disociación

En términos de equilibrio químico, un ácido o una base es fuerte si su equilibrio de disociación está totalmente desplazado a la derecha, en el sentido de la ionización.

Se suele utilizar el grado de disociación, que es el porcentaje de sustancia disociada. Si x es la concentración disociada y c_0 la concentración inicial de sustancia, el grado de disociación es:

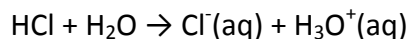
$$\alpha = \frac{x}{c_0} 100$$

Los ácidos fuertes como HCl, HNO₃ o H₂SO₄, están disociados prácticamente en un 100% en disoluciones acuosas no demasiado concentradas.

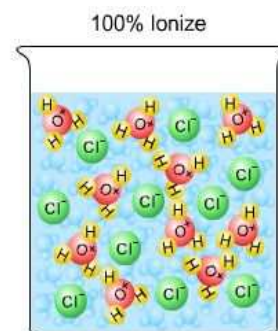
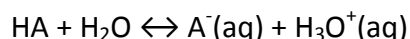
Se podría concluir que estos ácidos tienen la misma fuerza. Sin embargo, esto no parece muy razonable si tienes en cuenta las notables diferencias que existen en la estructura molecular de estos ácidos. La razón de esta apariencia reside en el hecho de que el agua se comporta frente a estos ácidos como una base fuerte y retiene con intensidad el protón que le han cedido, originando así una transferencia prácticamente total del mismo. En este sentido, el agua nivela las fuerzas de los llamados ácidos fuertes en disolución acuosa y decimos, por ello, que es un **disolvente nivelador** de la fuerza de los ácidos.

Un ácido o base es tanto más débil cuanto menor es el grado de ionización. En los ácidos o bases muy débiles, el grado de ionización puede ser menor del 1%.

En la simulación puedes ver que el HCl está totalmente ionizado, de acuerdo con el proceso



mientras que HA está ionizado en una proporción pequeña: en la simulación solamente se ve a dos moléculas que se ionizan, transfiriendo protones según el proceso

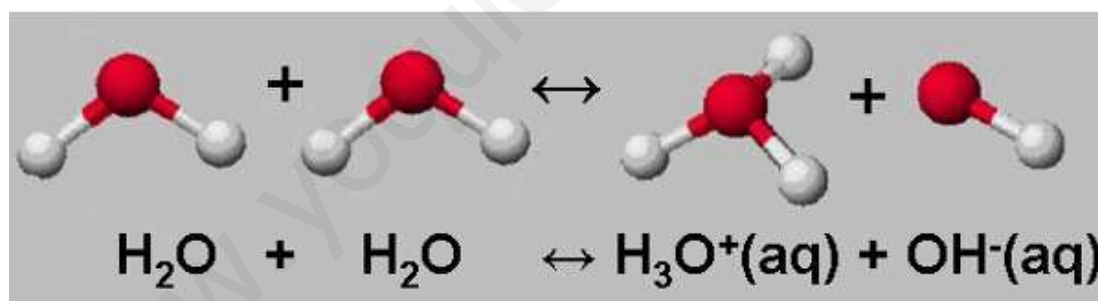


Ácidos y bases fuertes y débiles

Son fuertes si el grado de disociación es del 100%, y débiles si es menor, siendo frecuente que sea del orden del 1%.

3. Equilibrio iónico del agua

Aunque se dice que el agua pura es una sustancia no conductora de la electricidad, en realidad tiene una conductividad muy pequeña, que puede medirse con aparatos muy sensibles. Esta conductividad indica que en agua pura deben existir iones, pero en concentraciones muy pequeñas. Esto significa que el agua debe estar disociada en la forma que se ve en la imagen, proceso conocido como **autoionización** del agua:



Teniendo en cuenta que la concentración del agua es prácticamente constante (1000 gramos de agua por litro y 18 gramos por mol son 55,555 mol/litro), puede incluirse en la constante de equilibrio, que se expresa entonces en la forma:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Esta constante, K_w , se llama **producto iónico del agua**. Vas a suponer que siempre trabajas con agua y con disoluciones a 25 °C.

Para que te hagas una idea, se ionizan solamente 2 de entre 555 millones de moléculas de agua. En consecuencia, la reacción contraria, la **neutralización entre los iones OH^- y H_3O^+ para formar agua se realizará de forma prácticamente total**.

Fíjate en que **en agua pura las dos concentraciones iónicas deben ser iguales**, al formarse igual cantidad de H_3O^+ que de OH^- , siendo cada una de 10^{-7} mol/L , ya que su producto es de 10^{-14} .

Al disolver un ácido en agua pura, la disolución se vuelve ácida, y ya no es cierto que $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$: como el ácido aporta iones H_3O^+ a la disolución, aumentará la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (será mayor de 10^{-7}), con lo cual el equilibrio de disociación del agua se desplazará hacia la izquierda, de acuerdo con el principio de Le Chatelier. Por tanto, disminuirá la $[\text{OH}^-]$ (se hará menor que 10^{-7}), de tal forma que el producto de ambas concentraciones, K_w , permanezca constante.



Esta influencia que ejercen los iones H_3O^+ sobre la concentración de los iones OH^- es un caso particular del fenómeno que ya conoces llamado efecto del ión común. En este caso, el H_3O^+ es el ión común entre el agua y el ácido: al aumentar la $[\text{H}_3\text{O}^+]$, disminuye la autoionización del agua.

De forma análoga, si en agua pura se disuelve 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 también permanezca constante.

Disoluciones acuosas son neutras, ácidas o básicas

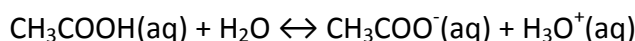
Disolución acuosa	A cualquier temperatura	A 25 °C, en mol L ⁻¹
Neutra	$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$
Ácida	$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$ $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$
Básica	$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$ $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$

Fíjate en que ni $[\text{OH}^-]$ ni $[\text{H}_3\text{O}^+]$ pueden ser cero, ya que entonces sería $K_w = 0$. Esto significa que en disoluciones ácidas siempre hay presentes iones OH^- , aunque en una concentración muy pequeña, y lo mismo ocurre con los iones H_3O^+ en disoluciones básicas.

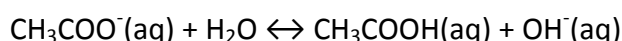
Las constantes en los pares ácido-base conjugados

La relación existente entre $[\text{OH}^-]$ y $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en disolución acuosa también relaciona las constantes de acidez, K_a , y de basicidad, K_b , de cualquier par ácido-base conjugados.

Observa las expresiones en el par ácido acético (CH_3COOH) y su base conjugada, ión acetato (CH_3COO^-).



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$



$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

$$K_a K_b = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+][CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COOH][CH_3COO^-]} = [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

$$K_b = \frac{10^{-14}}{K_a}$$

Esta relación permite calcular K_b a partir de K_a , o viceversa. Por ello, hay tablas con valores de la constante de acidez o basicidad de las sustancias, pero no de sus bases o ácidos conjugados.

4. Concepto, escala y medida del pH

Para establecer cuantitativamente la acidez o basicidad de una disolución, en lugar de usar las concentraciones de OH^- o H_3O^+ resulta más cómodo usar su logaritmo cambiado de signo, llamado pOH y pH respectivamente: es más sencillo decir que el pH de una disolución es 4 que decir que su concentración e iones hidronio es 10^{-4} .

$$pH = -\lg [H_3O^+] \quad pOH = -\lg [OH^-]$$

El cambio de signo se hace con el fin de que el pH sea un número positivo (aunque no siempre, sí en la mayoría de los casos).

¿Y si se sabe el pH de una disolución y se quiere saber la concentración de iones hidronio? En ese caso hay que hacer la operación inversa, de manera que:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}$$

La idea de la escala de pH, esto es, de tomar el logaritmo decimal cambiado de signo, se ha generalizado no solo para expresar la concentración de otros iones, sino también de constantes de equilibrio, sobre todo cuando son pequeñas. Así, por ejemplo, se utiliza con mucha frecuencia la notación: $pK_a = -\log K_a$.

Hay que señalar que **el pH se indica** con dos cifras decimales como máximo, ya que la sensibilidad de los métodos experimentales de determinación no permite determinar con precisión la tercera. En las situaciones que debes resolver, **con una sola cifra decimal** es suficiente.



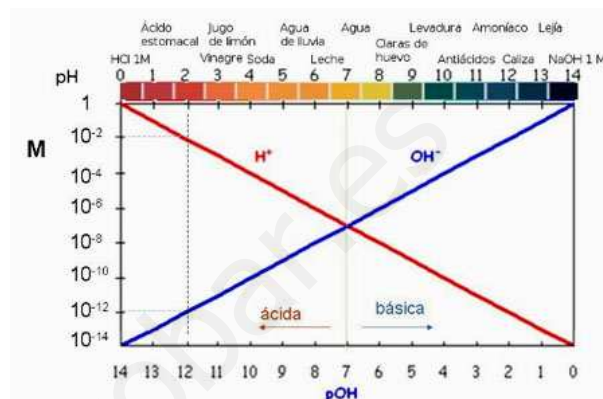
El pH se mide utilizando medidores de pH (pHmetros), como el que se ve en la imagen. Son aparatos digitales que se introducen en la disolución y directamente dan el valor del pH. El fundamento de su funcionamiento lo verás al estudiar la electroquímica.

La forma más sencilla, pero que proporciona resultados menos precisos, es utilizar **papel pH**. Se trata de un papel que toma un color distinto y característico según cuál sea la acidez o basicidad de la disolución. Para hacer la medida, simplemente se moja un trozo de papel con la disolución, y pasados unos momentos se compara con la escala de colores que ves en la imagen.



Conviene que tengas presente 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, que el pH de una disolución aumenta a medida que disminuye la $[\text{H}_3\text{O}^+]$, o sea, la acidez.

En la imagen puedes hallar la relación entre el pH el pOH y las concentraciones molares de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ y de $[\text{OH}^-]$. Observa que a un $\text{pH}=2$ le corresponde una $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ M}$, un pOH 12 y una $[\text{OH}^-] = 10^{-12} \text{ M}$.



pH y pOH

La suma del pH y el pOH es 14. Se deduce tomando logaritmos y cambiando de signo en la expresión del producto iónico $10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$.

Filología y pH

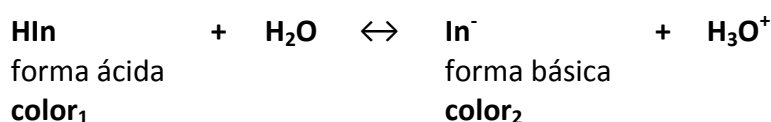
El concepto de pH lo propuso Sørensen en 1909. Era el encargado de los laboratorios de la cerveza Carlsberg, y estudiando los efectos de la acidez en el funcionamiento de las enzimas que hacen fermentar la cerveza vio la necesidad de una medida clara y bien definida de la acidez.

Aunque se han hecho muchas interpretaciones posteriores del significado de la p (potencia de hidrógeno, potencial electroquímico, etc), lo cierto es que Sørensen utilizó las letras p y q en las ecuaciones que planteó al definir el pH, sin darles ningún significado especial, relacionándolo con la concentración de H^+ , y escribiendo el término como pH, y no Ph, ni ph.

5. Indicadores

Los indicadores ácido-base son sustancias que experimentan un cambio de color apreciable al variar suficientemente el pH de la disolución en que se encuentran. Desde el punto de vista molecular, son ácidos o bases débiles que se caracterizan por tener distinto color el ácido que su base conjugada. Se trata de disoluciones de ciertos colorantes orgánicos de estructura compleja.

Para explicar el mecanismo de funcionamiento de estos indicadores, considera el indicador HIn (ácido débil), que en disolución acuosa establece el siguiente equilibrio:



Como en agua coexisten los dos especies químicas, HIn de color₁ y In⁻ de color₂, resulta que se ve el color de la mezcla de ambas, dependiendo de las cantidades relativas que haya de una forma o de la otra. Ahora bien, en disoluciones ácidas, al ser grande la [H₃O⁺], el equilibrio anterior está muy desplazado hacia la izquierda, con lo que hay mucha cantidad de HIn y poca de In⁻, con lo que dominará el color de la forma ácida, color₁.



¿Qué ocurrirá al añadir una base a la disolución? Se combinará con los iones [H₃O⁺] y se reducirá mucho su concentración. El equilibrio se desplaza hacia la derecha, con lo que el indicador vira al color₂.

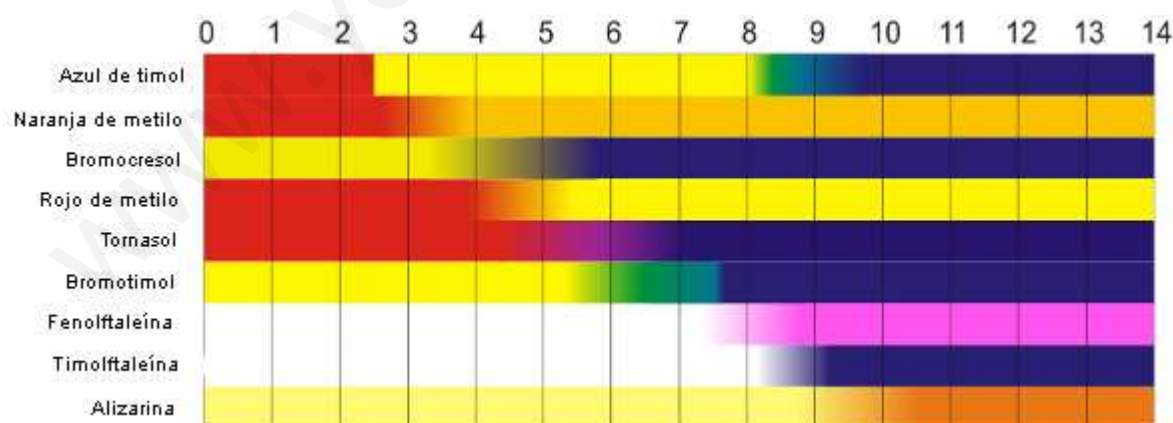
Para que se aprecie bien el cambio de color, las concentraciones de la forma ácida, HIn, y de la forma básica, In⁻, deben ser suficientemente diferentes (unas diez veces mayor una que otra). Para ello es necesario que cambie bastante la [H₃O⁺]. Es decir, que el cambio de color se produce en un intervalo de pH de entre una y tres unidades de pH.

En la imagen puedes ver el cambio de color del azul de bromotimol a la izquierda, y de la fenolftaleína a la derecha, en disoluciones ácida, neutra y básica, respectivamente.

5.1 Medida del pH

Cada indicador tiene un **intervalo de viraje característico**, es decir, un entorno más o menos reducido de unidades de pH dentro del cual se realiza el cambio de color. Un indicador es tanto más útil cuanto menor es su intervalo de viraje y de forma más clara tiene lugar el cambio de color.

En la imagen puedes ver algunos indicadores ácido-base junto con su intervalo de viraje y el color que presentan en su forma ácida y básica.



Medida del pH utilizando indicadores

El pH de una disolución se puede medir aproximadamente utilizando indicadores. Para ello, hay que preparar varias muestras de la disolución en tubos de ensayo, y añadir a cada uno unas gotas de indicador. Según el color que toma cada uno se puede ir acotando el valor del pH de la disolución hasta aproximadamente una unidad.

El intervalo de viraje de los indicadores

Considerando un indicador que es ácido débil, $\text{HIn} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{In}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, la constante de acidez es:

$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{In}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}]}$$

Si tomas logaritmos, cambias de signo y despejas, obtienes que:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

Si la concentración de una de las formas es 10 veces la de la otra, su color se verá de forma clara. Cuando $[\text{In}^-] = 10 [\text{HIn}]$, el logaritmo del cociente es 1, y si $[\text{HIn}] = 10 [\text{In}^-]$, el logaritmo es -1.

Por tanto, puedes escribir que:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} \pm 1$$

En resumen, si la relación de concentraciones está dentro del intervalo en que una es menor de diez veces la otra, el color no está totalmente definido, y el indicador se encuentra en la zona de viraje, que tiene una anchura de dos unidades de pH (el $\text{p}K_{\text{HIn}} \pm 1$).

Con la expresión del pH también puedes ver **por qué los indicadores cambian de color en diferentes zonas de pH**: el bromotimol vira sobre 7, mientras que el naranja de metilo lo hace sobre 3. El punto medio de la zona de viraje corresponderá al color intermedio, que se dará cuando las concentraciones de las dos formas sean iguales, con lo que $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}}$. Como las constantes de acidez (o basicidad) son distintas para los diferentes indicadores, viran en zonas de pH diferentes.

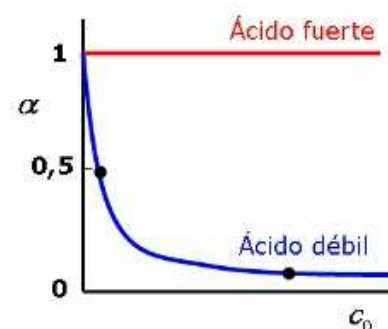
Por último, fíjate en el azul de timol, que tiene **tres colores diferentes** -rojo, amarillo y azul- con **dos zonas de viraje**. Necesariamente deberá tener tres formas con colores distintos, para lo que deberá ser un ácido con dos protones, H_2In , que da lugar a HIn^- en una primera ionización, y In^{2-} en una segunda fase.

6. El pH de disoluciones de ácidos y bases

Ya sabes que los ácidos y las bases fuertes están disociados totalmente, mientras que si son débiles el grado de disociación es pequeño.

Pero ¿esto es cierto siempre? En las disoluciones de HCl muy concentradas, el grado de disociación no es del 100%, porque se forman pares iónicos debido a la elevada concentración de iones en la disolución, que hace que estén muy cerca y se unan. En las disoluciones con las que vas a trabajar, con concentraciones del orden de 1 mol/L o menos, la disociación es total, y no tendrás en cuenta la existencia de pares iónicos.

Por otro lado, en los ácidos o bases débiles se observa que el grado de ionización es mayor cuanto menor es la concentración de la sustancia. Para ello, no hay más que determinar la composición en el equilibrio, sabiendo la concentración de la disolución de ácido y la constante de equilibrio.



Fíjate en la gráfica y verás que el grado de disociación se acerca a la unidad (el 100%) a concentraciones muy pequeñas, mientras que en el ácido fuerte siempre es la unidad (si la concentración no es muy grande, como ya has visto).

Para realizar un tratamiento exacto del equilibrio de un ácido o de una base débil es necesario considerar también el equilibrio de disociación del agua, que presenta el efecto del ión común con el ácido o la base a través de los iones H_3O^+ ó OH^- . En ambos casos, aun siendo débil el ácido podrás despreciar la concentración inicial iónica del agua (10^{-7}). De todos modos, al obtener el resultado final puedes comprobar que la aproximación que has hecho es correcta.

El equilibrio ácido-base en ácidos polipróticos

Algunos ácidos débiles son polipróticos, esto es, contienen más de un átomo de hidrógeno ionizable. Dichos ácidos se ionizan en etapas con una constante de equilibrio para cada una de ellas. Por ejemplo, el ácido fosfórico, un componente habitual de los refrescos de cola, es un ácido triprótico:



El comportamiento del ácido fosfórico es típico de todos los ácidos polipróticos:

- Los aniones intermedios formados ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}) son especies anfóteras y producen un ión H_3O^+ en la siguiente etapa.
- La constante de equilibrio del ácido va decreciendo en cada etapa sucesiva: $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$.

6.1 Determinación del pH de ácidos y bases fuertes

Ácidos fuertes

Un ácido se considera fuerte si su constante de disociación K_a es muy elevada. En este caso se puede considerar que la reacción de transferencia de protones es total, es decir, el ácido está totalmente disociado.

Si la concentración inicial del ácido es mayor de 10^{-6} M, se desprecia la concentración de H_3O^+ aportada por el agua (alrededor de 10^{-7} M), que es muy pequeña comparada con la del ácido. Además, según el principio de Le Chatelier, la disociación del agua es menor por la presencia de los iones H_3O^+ aportados por el ácido.

La concentración de H_3O^+ y el pH se calculan fácilmente a partir de la concentración inicial del ácido.

Bases fuertes

Una base cuyo valor de K_b es muy elevado se denomina fuerte. Puede considerarse que toda la base está disociada. Para calcular la concentración de OH^- se realizan aproximaciones similares a las que se hacen con los ácidos.

6.2 Determinación del pH de disoluciones de ácidos y bases débiles

En las imágenes puedes ver disoluciones de ácido acético, en forma de vinagre comercial, y de amoníaco, como disolución limpiadora, los dos ejemplos típicos de ácido débil y de base débil. ¿Cómo se calcula su pH?

Ácidos débiles

Si la constante de equilibrio K_a es pequeña, el ácido es débil. El ácido HA está parcialmente disociado, y en el equilibrio habrá HA, A^- y H_3O^+ , cuyas concentraciones están relacionadas mediante K_a .

Para calcular el valor de las concentraciones en el equilibrio y determinar el pH se hacen dos aproximaciones:

- Si $K_a > K_w$ se puede despreciar la cantidad de H_3O^+ aportada por el agua.
- Si $c_0 > K_a$ se puede despreciar la cantidad de ácido disociado debido al pequeño valor de K_a , $[\text{HA}]_{\text{eq}} \approx c_0$.



Bases débiles

Si el valor de la constante K_b es pequeño la base es débil. La base B está parcialmente disociada y en el equilibrio habrá B, BH^+ y OH^- , cuyas concentraciones están relacionadas mediante K_b .

Para determinar el pH se hacen también las mismas aproximaciones que para el caso del ácido débil:

- Si $K_b > K_w$ se puede despreciar la cantidad de OH^- aportada por el agua.
- Si $c_0 > K_b$ se puede despreciar la cantidad de base disociada debido al pequeño valor de K_b , $[\text{B}]_{\text{eq}} \approx c_0$.

Planteamiento de los equilibrios

Tienes que escribir el equilibrio del ácido o de la base, anotar los datos de composición inicial y en el equilibrio y pasarlos a la expresión de la constante de equilibrio para determinar las magnitudes que tengas que calcular.

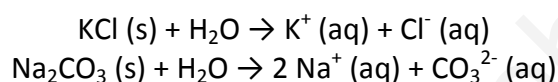
Resolución de equilibrios ácido-base

Fíjate en que son tres datos o conjuntos de datos (composición inicial, composición en el equilibrio y constante de equilibrio), de los que conociendo dos puedes calcular el tercero.

7. El pH de disoluciones de sales

Las disoluciones de algunas sales neutras (que no contienen H ni grupos OH), contrariamente a lo que podrías suponer a primera vista, presentan carácter ácido o básico. Así, por ejemplo, cuando se disuelve en agua acetato de sodio, la disolución resultante es básica. En cambio, la disolución de cloruro de amonio es ácida. ¿Cómo puedes explicar el distinto comportamiento de estas disoluciones?

Cuando una sal soluble se disuelve en agua, sus iones se liberan de la red cristalina:



Muchos iones son ácidos o bases de Brønsted-Lowry y reaccionan con el agua cediendo o aceptando protones. De hecho, muchas veces el soluto utilizado para preparar una disolución ácida o básica es una sal.

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**. Literalmente, hidrólisis significa "rotura por medio del agua".

En la teoría de Brønsted-Lowry, la hidrólisis es simplemente una reacción del tipo ácido-base, en la que un anión (base) reacciona con el agua (que actúa como ácido), o bien un catión (ácido) reacciona con el agua (que actúa como base). Por ello, aunque se conserva por tradición el nombre de hidrólisis, ésta no requiere un tratamiento especial desde el punto de vista teórico.

¿Cómo puedes predecir si la disolución en agua pura de una determinada sal será ácida, básica o neutra?

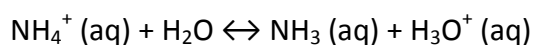
1. Determina qué efecto tendrá el catión sobre el pH de la disolución.
2. Determina qué efecto tendrá el anión sobre el pH de la disolución.
3. Decide cuál de los efectos anteriores es el predominante (no te vas a encontrar con casos en los que los dos iones se hidrolicen).

7.1 Equilibrios de hidrólisis

Ya has visto antes (3. Equilibrio iónico del agua) la relación entre las constantes de acidez y de basicidad en un par ácido-base conjugados, de manera que su producto es K_w , 10^{-14} . Ahora vas a utilizar esas relaciones al considerar la hidrólisis de iones que se transforman en ácidos o bases débiles. La constante de acidez o basicidad del ión recibe el nombre de **constante de hidrólisis**, K_h .

Hidrólisis de un catión

En las sales de amonio, por ejemplo, el catión es el ion NH_4^+ . Este ión es un ácido de Brønsted capaz de ceder un protón. La reacción de este ión con el agua (hidrólisis del ion amonio) produce, pues, iones hidronio:



$$K_h (\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_b (\text{NH}_3)}$$

En general, **cualquier catión cuya base conjugada sea débil tendrá, en mayor o menor medida, caracter ácido.**

Si la base conjugada es fuerte no hay hidrólisis, ya que es más estable el catión que el hidróxido; es lo que sucede con Na^+ y NaOH .

Hidrólisis de un anión

Al disolver KCl en agua, el anión liberado, ion Cl^- , es la base conjugada del HCl . Por ser éste un ácido fuerte, el ión Cl^- será una base muy débil y no aceptará protones del agua. Por tanto, el Cl^- no se hidroliza para dar lugar a HCl . Los aniones de todos los ácidos fuertes (Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^-) se comportan de un modo similar.

Sin embargo, si disuelves CH_3COONa , el anión liberado, el ion CH_3COO^- , es la base conjugada del CH_3COOH . Dado que éste es un ácido débil, el ión CH_3COO^- tiene cierta tendencia a captar un protón, incluso de un ácido tan débil como el agua, estableciéndose el equilibrio:



$$K_h (\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_a (\text{CH}_3\text{COOH})}$$

Los iones OH^- producidos hacen que la disolución sea básica. En general, todo anión de un ácido débil será más o menos básico.

Un anión cuyo ácido conjugado sea débil se hidroliza dando iones OH^- . Un anión cuyo ácido conjugado sea fuerte no se hidroliza.

Tipo de sal y pH

Hay cuatro tipos de sales, dependiendo de si el ácido o la base que las han producido por neutralización son fuertes o débiles.

Ácido	Base	Ejemplo	Ión que se hidroliza	pH al añadir a agua pura
Fuerte	Fuerte	NaCl	Ninguno	7
Fuerte	Débil	NH_4Cl	NH_4^+	Ácido
Débil	Fuerte	CH_3COONa	CH_3COO^-	Básico
Débil	Débil	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	NH_4^+ y CH_3COO^-	Depende de qué ión se hidrolice más

8. Disoluciones reguladoras del pH

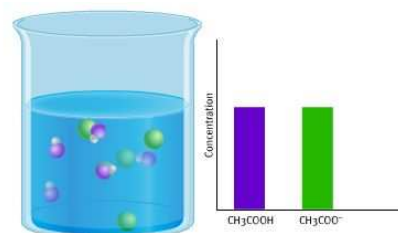
En general, el pH de las disoluciones varía bruscamente al añadir ácidos o bases. Incluso añadiendo cantidades pequeñas a disoluciones de pH intermedio, las variaciones pueden ser muy apreciables, de varias unidades de pH.

También cambia el pH al diluir, pero en este caso el efecto es mucho menor: al aumentar el volumen diez veces, la concentración se reduce a la décima parte, pero el logaritmo disminuye solamente una unidad, y la variación de pH es 1.

Sin embargo, hay disoluciones que se caracterizan porque su pH permanece prácticamente invariable tanto por dilución como por adición de cantidades moderadas de ácido o de base. Estas disoluciones se llaman **reguladoras, amortiguadoras o tampon**.

Una disolución reguladora debe contener una concentración relativamente grande de un ácido para reaccionar con los iones OH^- que se le añadan, y también debe contener una concentración suficiente de una base para neutralizar los iones H_3O^+ que se le agreguen. Además, los componentes ácido y básico del amortiguador no deben consumirse entre sí en una reacción de neutralización. Estos requisitos se satisfacen con un par ácido-base conjugados.

En la práctica se preparan mezclando, en concentraciones elevadas, un ácido débil (o una base débil) y una de sus sales que contenga su base conjugada, (o su ácido conjugado): ácido acético + acetato de sodio, amoníaco + cloruro de amonio, ácido cianhídrico + cianuro de potasio, etc.



Add Strong Acid, H^+

Add Strong Base, OH^-

Fíjate en la simulación y verás que al añadir H^+ o OH^- el acetato se transforma en ácido acético o al revés, de manera que desaparecen las cantidades añadidas, que deben ser pequeñas frente a las que había inicialmente de ácido o de sal.

Importancia de los medios tamponados

La utilización de disoluciones amortiguadoras para obtener medios tamponados es muy importante, ya que hay multitud de reacciones químicas que únicamente se producen en un estrecho intervalo de pH. Usando disoluciones amortiguadoras se pueden tamponar medios prácticamente en todo el intervalo de pH.

Las disoluciones amortiguadoras son muy importantes en Bioquímica, ya que la mayor parte de los líquidos de los organismos tienen un pH característico, al estar regulados por varios sistemas. Por ejemplo, el pH de la sangre es 7,35 y sus variaciones normales son inferiores a 0,1 unidades, siendo fatal un cambio de pH de 0,4 unidades, la saliva tiene un pH de 6,9; la bilis 7,7; el jugo pancreático 8,3; etc.



8.1 El pH de las disoluciones reguladoras

Vas a tomar como ejemplo el tampon ácido acético-acetato. La concentración del ácido es c_a y la de la sal, acetato de sodio, es c_s . Hay que considerar las reacciones de disociación del ácido acético y de disolución del acetato de sodio (ésta se produce totalmente al ser una sal soluble).

Disociación parcial del ácido	CH_3COOH	+	H_2O	\leftrightarrow	CH_3COO^-	+	H_3O^+
Concentraciones iniciales	c_a				c_s		10^{-7}
Concentraciones en el equilibrio	$c_a - x \approx c_a$				$c_s + x \approx c_s$		$x + 10^{-7} \approx x$

Debido a que la sal produce iones acetato, el equilibrio de ionización del ácido se desplaza a la izquierda, de acuerdo con el principio de Le Chatelier (se conoce como **efecto de ión común**, y es muy habitual en equilibrios en disolución), con lo que **el ácido acético se ioniza todavía menos que en agua pura**.

Para calcular el pH de una disolución tampon hay que considerar que la concentración de acetato en el equilibrio se debe a la disociación de la sal y casi nada a la del ácido, mientras que la concentración de acético es prácticamente la inicial del ácido, por lo que:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(c_s + x)(x + 10^{-7})}{(c_a - x)} \approx \frac{c_s}{c_a} x$$

Es importante que te des cuenta de que debes resolver el equilibrio exactamente igual que en cualquier otro caso. Fíjate en que si c_a y c_s son iguales, entonces $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a$, independientemente de los valores de c_a y c_s .

Aunque no es estrictamente necesaria, se suele utilizar la expresión siguiente:

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] \approx K_a \frac{c_a}{c_s} \Rightarrow \text{pH} \approx \text{p}K_a + \log \frac{c_s}{c_a}$$

9. El pH de las mezclas

Es muy frecuente tener que calcular el pH de una mezcla de ácidos, bases o sales. A veces, en un recipiente hay mezclados dos ácidos, o un ácido y una base, o un ácido y una sal, o dos sales, etc. Además, los ácidos pueden ser fuertes o débiles, y los iones de las sales hidrolizarse o no. Como puedes ver, hay una gran cantidad de casos posibles.

Sin embargo, el análisis que hay que hacer para calcular el pH es bastante lógico y sencillo.



1. **Analiza si hay reacción o no** la hay (solamente se produce la neutralización al mezclar ácido y base), determinando la composición final tras la reacción (tienes que calcular la cantidad de sustancia de sal formada, los posibles excesos de ácido o de base y el volumen total de disolución). Hay tres casos posibles.

- a) no sobra ácido ni base (al final solamente hay sal, que puede hidrolizarse o no).
- b) sobra ácido (al final, hay sal, que puede hidrolizarse o no, y ácido).
- c) sobra base (al final, hay sal, que puede hidrolizarse o no, y base).

2. **Determina el tipo de mezcla de la que hay que calcular el pH** (por ejemplo, sal que no se hidroliza, o sal que se hidroliza con exceso de ácido, o mezcla amortiguadora, etc).

3. **Plantea los equilibrios ácido-base que se producen**, y mira si puedes realizar aproximaciones que simplifiquen la situación (por ejemplo, en la mezcla de un ácido fuerte y uno débil, se puede despreciar el débil a efectos de calcular el pH).

Si los ácidos o las bases que hay son débiles, te puedes encontrar con tres casos posibles:

- a) ácido o base débiles (equilibrio de ionización del ácido o la base).
- b) sal de ácido o base débiles: equilibrio de hidrólisis para formar el ácido o la base débiles.
- c) mezcla de ácido o base débiles con su sal (mezcla amortiguadora): equilibrio de ionización del ácido o la base débiles.

10. Volumetrías ácido-base

El análisis cuantitativo

El trabajo más frecuente en todos los laboratorios químicos consiste en la realización de análisis cualitativos (¿qué sustancias hay en una muestra?) y cuantitativos (¿cuánto hay de cada una de ellas?). El análisis cuantitativo determina las cantidades de sustancias químicas expresadas como **pureza de muestras** o **concentración de disoluciones**. Por ejemplo, determinar el % de un determinado metal contenido en un mineral, el % de ácido acético en un vinagre, la concentración de cloro en el agua, etc.

Si la muestra es sólida, caso muy habitual, lo más práctico es disolverla en agua, normalmente por reacción con ácidos, y llevar la disolución hasta un volumen perfectamente determinado, para aplicar posteriormente a esa disolución técnicas experimentales con objeto de determinar su concentración.

De entre esas técnicas (métodos ópticos, eléctricos, gravimetrías y volumetrías), solamente vas a trabajar con las **volumetrías** o **valoraciones volumétricas**, que consisten en medir volúmenes de dos disoluciones, una de ellas de concentración conocida, para determinar la concentración de la otra.

Valoraciones volumétricas

Los métodos volumétricos son los más sencillos, y, además, el material necesario es barato. Fíjate en que se usa un soporte con una pinza de bureta, una bureta y un erlenmeyer (además, hace falta una pipeta para medir con precisión el volumen de disolución que se añade al erlenmeyer). Con un trabajo adecuado por parte del experimentador se consiguen errores menores del 1%.

Las reacciones químicas en una valoración volumétrica deben ser completas, rápidas y se debe determinar con facilidad el punto final de la reacción, en el que se produce la neutralización total. Las reacciones de neutralización ácido-base cumplen estas tres características.

En las volumetrías se dispone de dos disoluciones, de forma que un volumen determinado de la disolución de concentración desconocida (25 ml generalmente) se coloca en el erlenmeyer, y se llena la bureta con la disolución valorante, de concentración conocida. También se puede colocar la disolución de concentración conocida en el erlenmeyer y la de concentración a determinar en la bureta.

Se va añadiendo disolución desde la bureta hasta que se observa el final de la reacción, por medio del cambio de color del indicador. En ese momento, se lee el volumen añadido de disolución, según la escala de la bureta.

Realización de una volumetría ácido-base

En primer lugar, se toma una cierta cantidad de la disolución problema a valorar, y se sitúa en un matraz erlenmeyer, junto con unas gotas de indicador. La elección del indicador se hace teniendo en cuenta el ácido y la base que reaccionan, como verás más adelante.

Después se toma disolución del agente valorante de concentración conocida, previamente preparada, y con ella se llena la bureta. El agente valorante será un ácido si el problema a valorar es una base; análogamente, el agente valorante será una base si el problema a valorar es un ácido.

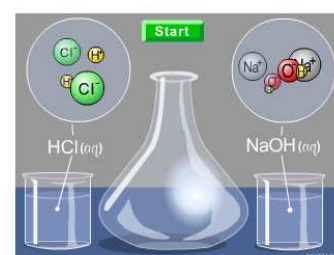
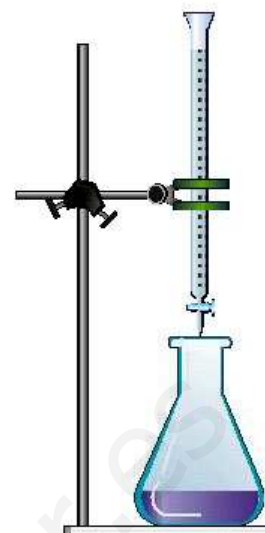
Por último, se va añadiendo poco a poco la disolución de la bureta, agitando el erlenmeyer para lograr una mezcla rápida de ambos reactivos. Esta adición se detiene en el momento del viraje del indicador a un color persistente (punto final de la valoración). Este cambio de color indica que las cantidades puestas a reaccionar han sido las estequiométricas.

10.1 La neutralización

Vas a ver una explicación teórica, basada en la teoría de Brönsted-Lowry, del proceso que tiene lugar cuando un ácido reacciona con una base, en la reacción llamada de neutralización.

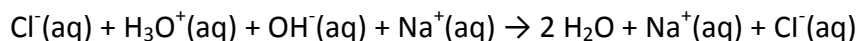
Reacción entre un ácido fuerte y una base fuerte

Toma como ejemplo de ácido fuerte el ácido clorhídrico, $\text{HCl}(\text{aq})$. Ya sabes que en esta disolución acuosa la ionización es completa (los iones presentes son el ión $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, y el ion cloruro, $\text{Cl}^-(\text{aq})$). A esta disolución



se le añaden pequeñas cantidades de una disolución acuosa de hidróxido de sodio, NaOH(aq) (los iones presentes en la misma son el ion sodio, Na⁺(aq), y el ion hidróxido, OH⁻(aq)).

La reacción que ocurre la puedes escribir de la siguiente forma:



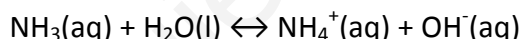
que se puede simplificar como: $\text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq}) + \text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

Esta **reacción es completa**, independientemente de que el ácido o la base sean débiles, ya que su constante de equilibrio es muy grande (es 10^{14} a 25 °C, por ser el proceso inverso de la ionización del agua).

Como vas añadiendo pequeñas cantidades de base fuerte a la disolución de ácido fuerte, la reacción de neutralización es un proceso que tiene lugar mientras existen iones $\text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq})$. Este proceso deja de producirse cuando los iones $\text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq})$ han reaccionado completamente. Ello ocurre cuando las cantidades del ácido y de la base están en la relación estequiométrica, que es un mol de cada sustancia en el ejemplo. En ese instante, la situación química que resulta corresponde a la de una disolución acuosa de la sal formada; en este caso, de cloruro de sodio (iones Na⁺(aq) y Cl⁻(aq)).

Reacción entre un ácido fuerte y una base débil

Como ejemplo de base débil puedes elegir el amoníaco. En disolución acuosa, se establece el equilibrio:



¿Qué ocurre cuando se le añaden pequeñas cantidades de una disolución acuosa de un ácido fuerte, por ejemplo HCl, aunque podría ser cualquier otro?

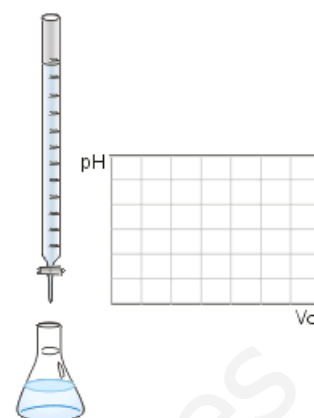
Como se produce la neutralización con los iones H_3O^{+} que origina el ácido, se van consumiendo los iones hidróxido presentes en la disolución, lo que hace que el equilibrio del amoníaco evolucione hacia la derecha, disociándose un porcentaje mayor de NH_3 . Conforme se va añadiendo más ácido, se neutraliza más amoníaco, hasta que se consume totalmente.

Es decir, a pesar de ser una base débil, la neutralización se produce de forma total, de manera que el proceso de neutralización se completa cuando las cantidades del ácido y de la base puestos a reaccionar guardan la relación estequiométrica, 1 mol de ácido por cada mol de base en este caso. Lo mismo sucede si reaccionan un ácido débil con una base fuerte; por ejemplo, ácido acético con hidróxido de sodio.

10.2 Valoración e indicadores

El problema de una valoración ácido-base consiste en determinar el punto de neutralización o punto en el que el ácido (o la base) neutraliza totalmente a la base (o al ácido). Ese punto también recibe el nombre de punto de equivalencia, pero se trata de una terminología que se recomienda no utilizar.

Recuerda que un indicador ácido-base es un ácido débil, con una constante de acidez K_a (o una base débil, K_b). El cambio neto de color del indicador se conoce como viraje y la banda de pH que corresponde al cambio de color se conoce como **intervalo de viraje**. Debes tener presente que el intervalo de viraje de los indicadores está próximo a su pK_a o pK_b y varía aproximadamente en dos unidades ($\Delta pH = pK_a \pm 1$; $\Delta pH = pK_b \pm 1$; $\Delta pH \approx 2$).



El punto de una valoración ácido-base en que el indicador experimenta un cambio de color perceptible y que persiste al menos durante 20 s se denomina **punto final** de la valoración. Es importante elegir el indicador con un punto final lo más próximo posible al punto de neutralización. De esta manera, el cambio de color del indicador se produce, justamente, en el punto de neutralización.

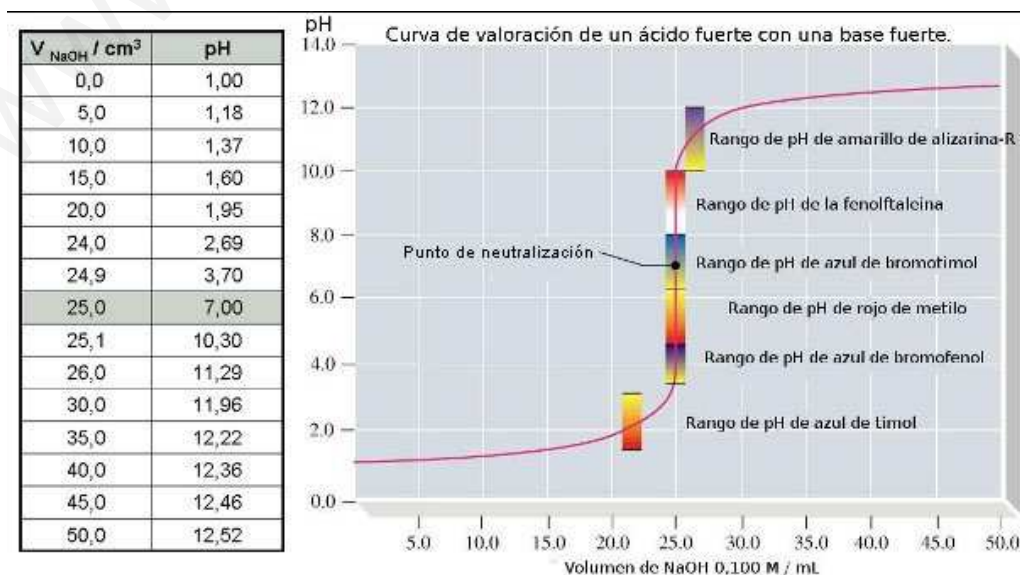
Los indicadores en la valoración

- Se han de utilizar pequeñas cantidades de indicador, ya que resultan suficientes para detectar el cambio de color 1 o 2 gotas de una disolución alcohólica del indicador al 0,1 %.
- El punto de neutralización de la valoración debe quedar comprendido dentro del intervalo de viraje del indicador, para así evitar los errores debidos a la no coincidencia del punto final con el punto de neutralización.
- Se toma como punto final el primer cambio de color neto detectable que permanezca durante 20 o 30 s.

Cambio de pH y elección de indicador

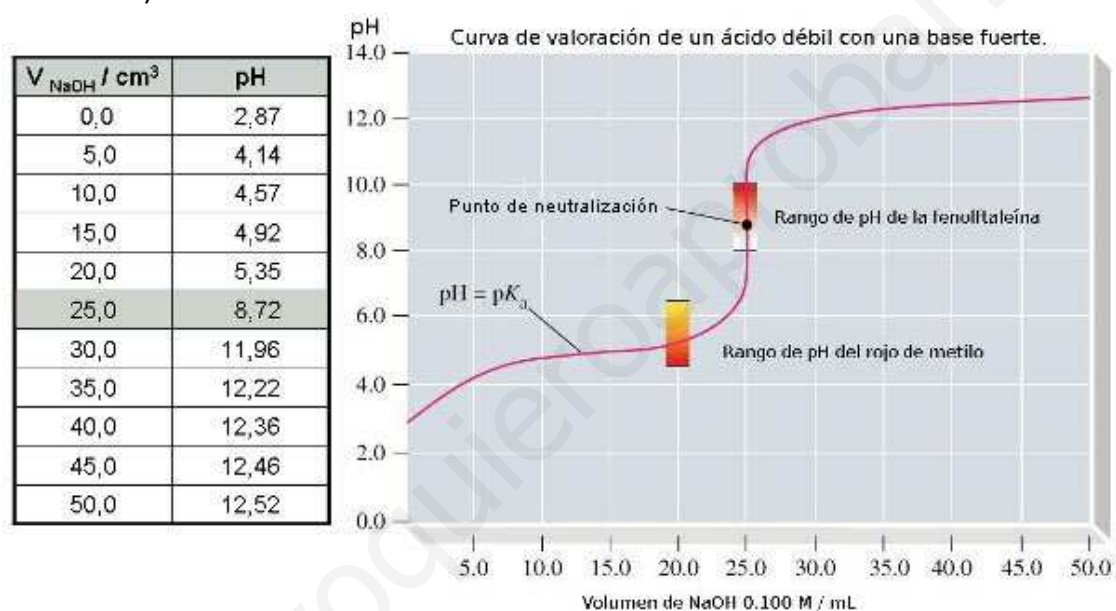
Las valoraciones ácido-base tienen su fundamento en el cambio brusco de la concentración de los iones H_3O^+ que se produce en el punto de neutralización.

Vamos a ver esto con un ejemplo sencillo: la valoración de 25 cm^3 de una disolución 0,100 M de HCl (en el erlenmeyer) con otra disolución 0,100 M de NaOH (se añade desde la bureta). Fíjate en la imagen siguiente: como la reacción de neutralización se produce mol a mol, la neutralización se producirá con 25 cm^3 de disolución de NaOH 0,100 M.



La concentración inicial de los iones H_3O^+ es 0,100 M (como es un ácido fuerte, la disociación es total) y, por tanto, su pH es 1,0. Al ir añadiendo disolución de NaOH, se va neutralizando el HCl, pero el pH varía muy poco como se aprecia en la imagen. Así, por ejemplo, cuando se han añadido 24 cm^3 de disolución de NaOH, es decir, que falta por añadir 1 cm^3 para llegar al punto de neutralización, se puede calcular que el pH es 2,69, como se indica en la tabla. Incluso, cuando sólo falta por añadir $0,1 \text{ cm}^3$ de NaOH, el pH es 3,70. En el punto de neutralización el pH es 7. En cuanto se ha añadido $0,1 \text{ cm}^3$ por exceso de NaOH, el pH es 10,30; y cuando el exceso es de 1 cm^3 , el pH es 11,29.

Se observa así que **en las proximidades del punto de neutralización se produce un salto de pH** (de unas 7 unidades), que puede ponerse de manifiesto con cualquier indicador ácido-base; por ejemplo, añadiendo unas gotas de disolución de tornasol. Antes del punto de neutralización, la disolución que se está valorando (ácida) tomará color rojo, que virará a azul, nada más pasarlo (disolución básica).



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 neutralización la disolución es ya básica ($\text{pH} > 7$), puesto que se hidroliza el ión acetato. 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 neutralización, puesto que ahora se hidroliza el ión amonio.

¿Cuál es el indicador adecuado?

Hay que prestar atención al elegir el indicador apropiado, ya que su cambio de color debe producirse cuando se realice el salto de pH al llegar al punto de neutralización.

Para ello, hay que **elegir un indicador cuya zona de viraje esté dentro del salto de pH**. Si te fijas en la primera imagen, verás que el azul de timol y el amarillo de alizarina no son adecuados para la valoración de ácido fuerte con base fuerte; a partir de la segunda, puedes deducir que el rojo de metilo no es adecuado, pero la fenolftaleína sí.

Para determinar el punto final de una valoración se puede usar un pHmetro: se deja de añadir disolución desde la bureta cuando se produce un salto de pH apreciable, y así no es necesario utilizar un indicador.

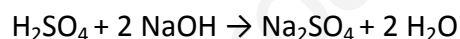
10.3 Determinación de concentraciones y purezas

El objetivo de las valoraciones es determinar la **concentración de una disolución**, que puede llevar además a establecer la **pureza de una muestra sólida**.

Desde el punto de vista operativo, se trata simplemente de resolver un problema de estequiometría, teniendo en cuenta las cantidades de sustancia de ácido y de base que reaccionan.

El caso más sencillo, y muy frecuente, se da cuando reacciona un mol de ácido con un mol de base, como sucede con HCl y NaOH. Por tanto, $n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH})$. Las cantidades de sustancia las expresarás como **c V (concentración por volumen)** si se trata de disoluciones, o como **m/M (masa entre masa molar)** si se trata de sólidos.

En otros casos, como sucede al reaccionar el H_2SO_4 o el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que producen dos iones H_3O^+ o dos iones OH^- , simplemente deberás tenerlo en cuenta: si la reacción es entre NaOH y H_2SO_4 , la neutralización es:



Por tanto, reaccionan dos moles de hidróxido por cada mol de ácido; es decir, $n(\text{NaOH}) = 2 n(\text{H}_2\text{SO}_4)$. También puedes utilizar factores de conversión o bien escribir la proporción de combinación constante para resolver el problema estequiométrico:

$$\frac{1 \text{ mol de } \text{H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ mol de } \text{NaOH}}$$

que se lee "1 mol de H_2SO_4 reacciona con 2 mol de NaOH".

11. Aspectos prácticos

Los ácidos y las bases son sustancias de las que se producen millones de toneladas al año en el mundo, dada la enorme diversidad de usos que tienen en química básica como intermedios en la producción de otras muchas sustancias. Al estudiar el estado de equilibrio ya has visto la síntesis del amoníaco por el método de Haber-Bosch. Al desarrollar la electrolisis en la unidad siguiente, verás cómo se obtiene industrialmente el hidróxido de sodio. La reacción química mediante la que se obtiene el ácido sulfúrico la verás al analizar más adelante la formación de la lluvia ácida.

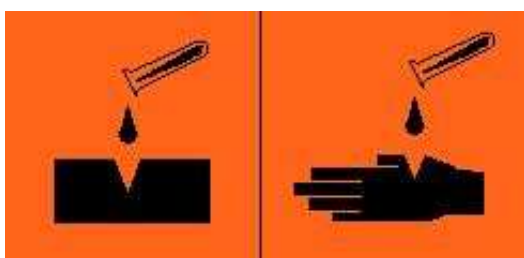


Antes que ver métodos de producción, es más interesante que reconozcas su uso en situaciones muy habituales. Aquí tienes algunas.

El sulfamán todavía se utiliza como **agente de limpieza** en situaciones de suciedad elevada. Se trata de disolución de ácido clorhídrico concentrado, tanto que libera vapores de HCl, muy peligrosos si se respiran directamente.

¿Y los **desatascadores de tuberías**? Si te has fijado en los que se presentan en estado sólido, se trata de escamas o lentejas blancas, que dejan un tacto jabonoso en contacto con la piel (que debes evitar). Se trata de NaOH, y se utiliza como desatascador por el carácter fuertemente exotérmico de su disolución en agua, que reblandece por calentamiento las masas de materia orgánica que atascan las tuberías.

En la **limpieza del cabello** se utilizan champús que la propaganda dice que son ácidos, ya que el pelo y la piel tienen un pH ligeramente ácido, de aproximadamente 5, como ves en la imagen. Los jabones caseros que se utilizaban hace muchos años eran muy básicos, alterando el pH natural de piel y cabello, que se volvía quebradizo. Por esa razón, había costumbre de enjuagar el cabello con agua que llevaba vinagre, que suavizaba el pelo y le devolvía a su pH normal. ¡La sabiduría popular tenía una base química!



Ten en cuenta que los ácidos y bases son **sustancias en general peligrosas**, sobre todo cuando están concentrados, por su alto poder corrosivo, y que hay que tener mucho cuidado con su manejo. Los símbolos de manipulación de sustancias peligrosas incluyen el carácter corrosivo. Si te fijas, lo verás en los camiones que transportan mercancías peligrosas, y también en el etiquetado de productos que tengan esa característica.

Antiácidos

Las membranas mucosas que revisten el estómago segregan los jugos gástricos, que contienen ácido clorhídrico para ayudar en la digestión de los alimentos.

En circunstancias normales, el jugo gástrico muestra un rango de pH entre 1 y 2 debido al HCl. Un valor tan elevado de acidez cumple múltiples funciones: destruye muchas de las bacterias patógenas contenidas en los alimentos; es el pH óptimo para que las enzimas gástricas (pepsina y renina) muestren su máxima eficacia para hidrolizar las proteínas; solubilizan sustancias que contienen hierro y calcio, etc.

Algunas veces, debido al abuso en la comida, el estómago responde produciendo un exceso de ácido clorhídrico, lo que da lugar a **acidez de estómago**, una sensación de quemazón que suele extenderse desde el estómago al cuello. La causa de este malestar es el paso de jugo gástrico desde el estómago hacia el esófago, que no está preparado para soportar un elevado grado de acidez.

Para aliviar el dolor causado por la acidez de estómago se emplean sustancias básicas llamadas genéricamente **medicamentos antiácidos**, cuya función es neutralizar el exceso de ácido clorhídrico.



Uno de los más utilizados es el NaHCO_3 (bicarbonato de sodio), aunque no está recomendado para las personas con hipertensión, ya que una concentración alta de iones sodio tiende a aumentar la tensión arterial. Otro de los problemas del bicarbonato es que modifica rápidamente el pH del estómago y provoca un efecto rebote, de manera que el estómago segrega inmediatamente una cantidad mayor de HCl.

El Alka-Seltzer es un antiácido que, además de bicarbonato, contiene ácido cítrico y aspirina. Este antiácido algunas veces es perjudicial, debido a que la aspirina puede ser dañina para las personas con úlceras y otros desarreglos estomacales.

Los antiácidos más empleados actualmente son hidróxidos y sales insolubles de aluminio y magnesio. El más conocido es el Almax, cuyo principio activo es el almagato, un preparado inorgánico cristalino de aluminio-magnesio hidroxicarbonato hidratado, que actúa como un antiácido neutralizando el exceso de ácido y aumentando el pH gástrico.

El pH de la sangre

El pH de la sangre debe mantenerse entre 7,35 y 7,45, ya que la actividad de las enzimas que catalizan la mayor parte de las reacciones que tienen lugar en la sangre solamente actúan dentro de ese intervalo de pH: variaciones de unas décimas por encima o por debajo pueden producir la muerte.

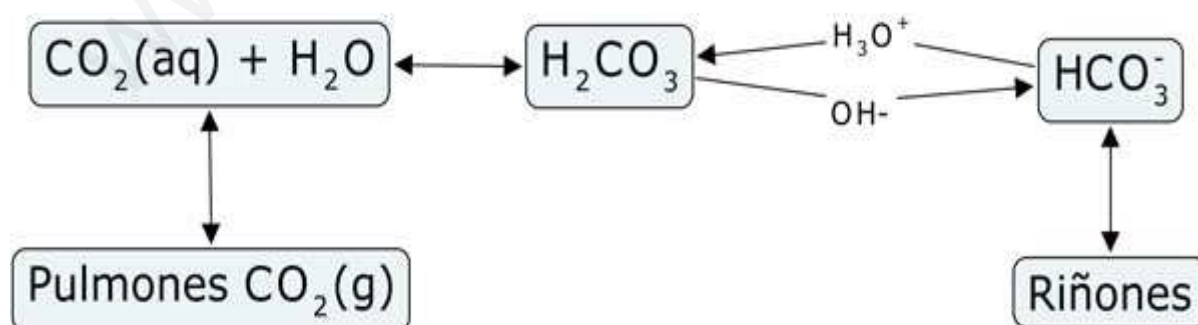
Para conseguir mantener constante el pH, en la sangre hay varios sistemas amortiguadores, siendo el más importante el tampon bicarbonato-ácido carbónico.



El H_2CO_3 se descompone en CO_2 y agua, y el CO_2 se puede eliminar de la sangre en los pulmones y expulsarlo al respirar.

Cuando aumenta la cantidad de iones hidronio, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, de forma que el exceso de CO_2 se elimina en los pulmones.

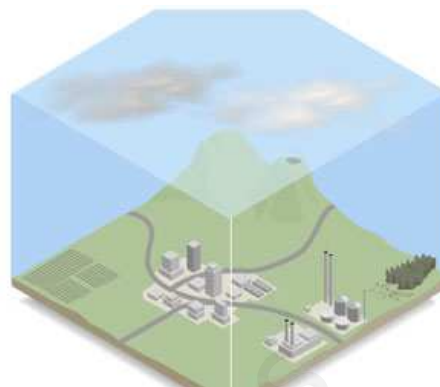
Cuando aumenta la cantidad de iones hidróxido, disminuye la de hidronio y el equilibrio se desplaza a la derecha. El exceso de bicarbonato se elimina a través de los riñones.



11.1 La lluvia ácida

La lluvia es ligeramente ácida. Su pH es aproximadamente 5,6 porque contiene, disuelto, dióxido de carbono de la atmósfera, que da lugar a H_2CO_3 en disolución. La acidez del agua de lluvia empieza a ser preocupante cuando el pH es inferior a 5,6. Entonces se habla de **lluvia ácida**.

En general, se admite que la acidificación de la lluvia se debe a los óxidos de azufre y de nitrógeno presentes en la atmósfera a consecuencia de los procesos de combustión.



La mayor fuente de óxidos de azufre la constituye la combustión de carbón y petróleo en las centrales que generan electricidad. Ambos combustibles contienen pequeños porcentajes de azufre (1-3 %). Los procesos metalúrgicos constituyen otra fuente principal de óxidos de azufre, ya que la cantidad de dióxido de azufre procedente de fuentes naturales es muy pequeña (erupciones volcánicas). El dióxido de azufre se oxida en la atmósfera a trióxido de azufre que reacciona con las gotas de agua formando ácido sulfúrico (H_2SO_4) diluido.

Los óxidos de nitrógeno se generan fundamentalmente cuando se queman combustibles a altas temperaturas, como resultado de la combinación de nitrógeno atmosférico y oxígeno. Los medios de transporte son fuente importante de óxidos de nitrógeno, pero también se producen en los incendios forestales y las quemaduras agrícolas. En el aire, el NO se convierte lentamente en una mezcla de óxidos de nitrógeno, que reacciona con las gotas de agua de lluvia para formar una disolución de ácido nítrico (HNO_3).

Los óxidos de azufre y nitrógeno pueden desplazarse a considerables distancias antes de combinarse con el agua y precipitarse en forma de ácidos, haciendo que el problema creado en unos países sea sufrido también en países vecinos. Así, en Suecia se culpa a Gran Bretaña de la lluvia ácida que padecen y ocurre lo mismo entre Estados Unidos y Canadá.

Las soluciones propuestas están en la línea de reducir las emisiones de estos óxidos. Así, se puede eliminar azufre del petróleo y carbón, o utilizar combustibles de bajo contenido en azufre. También se eliminan los óxidos de azufre producidos en las centrales térmicas, transformándolos en sulfatos. Y ya has visto los catalizadores de los tubos de escape de los automóviles, que transforman el NO otra vez en N_2 .

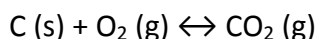
www.yoquieroaprobar.es

Tema 5. Equilibrios de solubilidad-precipitación

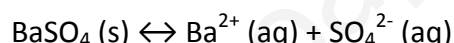
En los temas anteriores has visto sistemas gaseosos en equilibrio, en los que todas las sustancias se encontraban en estado gaseoso a la temperatura de trabajo, como era el caso de la síntesis del amoníaco. Después, te has centrado en los equilibrios entre ácidos y bases, con todas las sustancias en disolución acuosa.

Si todos los reactivos y productos están en el mismo estado físico, el equilibrio es **homogéneo**, pero si uno o más reactivos o productos están en una fase diferente, el equilibrio es **heterogéneo**.

Son ejemplos de este último tipo los equilibrios entre sustancias sólidas y gaseosas:



o entre una disolución saturada y su precipitado:



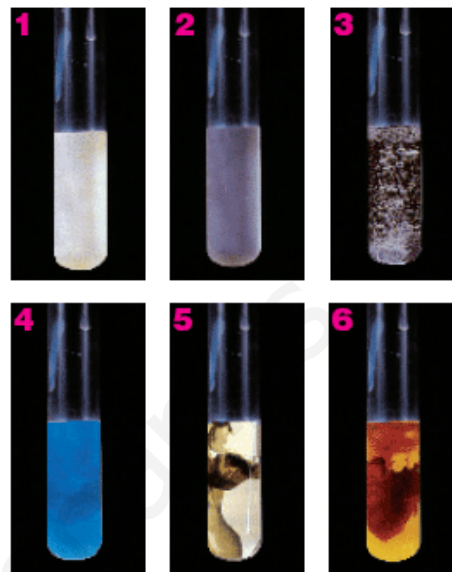
Éste es el caso que vas a ver en este tema, en el que analizarás la **solubilidad de compuestos iónicos poco solubles**, por un lado, y la **formación de precipitados de compuestos iónicos poco solubles**, por otro.

En la imagen puedes ver precipitados de colores característicos en tubos de ensayo: blancos, grises, azules, negros o rojizos. Estos colores permiten identificar los iones que había en disolución; por ejemplo, el precipitado azulado del tubo 4 será muy probablemente hidróxido de cobre (II), que tiene ese color.

Los equilibrios de solubilidad tienen gran importancia en Química. Permiten resolver problemas como la recuperación de sustancias muy caras que están en disolución, como el ion Ag^+ , o la detección y eliminación de las disoluciones de iones tóxicos para los organismos vivos. Otros procesos relacionados con equilibrios de solubilidad son la formación de cavernas de piedra caliza, el ablandamiento del agua dura, la formación de cálculos renales o las caries dentales, como verás en este tema.

1. La constante en los equilibrios heterogéneos

En los equilibrios heterogéneos, alguno de los reactivos o productos es un sólido o un líquido puro, como puedes ver en los ejemplos de la tabla. Ahora bien, la concentración de un sólido o líquido puro coincide con su densidad a una temperatura determinada, y por lo tanto, es constante. Estas constantes se engloban dentro de la constante de equilibrio, cuya expresión queda notablemente más sencilla.



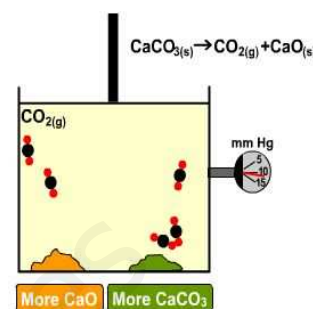
Fíjate en el primer ejemplo, en el que la expresión de la constante de equilibrio real K_{real} sería:

$$K_{real} = \frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]}$$

Pero como $[CaO]$ y $[CaCO_3]$ son constantes, pasan a la izquierda, de forma que la K_c resulta ser solamente la $[CO_2]$.

$$K_{real} \frac{[CaCO_3]}{[CaO]} = K_c = [CO_2]$$

Observa en la simulación cómo al añadir o quitar CaO o $CaCO_3$, sustancias sólidas, no cambia la presión en el recipiente, ya que las cantidades de sólidos no influyen en el equilibrio, y hay la misma cantidad de CO_2 .



Equilibrio heterogéneo	Expresión de K_c	Expresión de K_p
$CaCO_3(s) \leftrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$	$K_c = [CO_2]$	$K_p = P_{CO_2}$
$2 Hg(l) + O_2(g) \leftrightarrow 2 HgO(s)$	$K_c = \frac{1}{[O_2]}$	$K_p = \frac{1}{P_{O_2}}$
$FeO(s) + CO(g) \leftrightarrow Fe(s) + CO_2(g)$	$K_c = \frac{[CO_2]}{[CO]}$	$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$
$CO_2(g) + C(s) \leftrightarrow 2 CO(g)$	$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$	$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$

La constante en los equilibrios heterogéneos

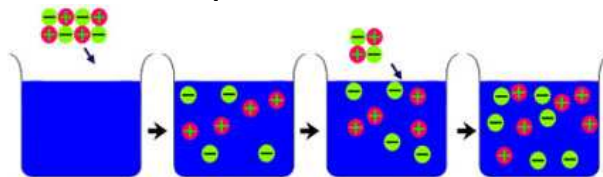
En la expresión de la constante de equilibrio de los equilibrios gaseosos o en disolución no se incluyen los sólidos o líquidos puros.

2. Solubilidad de compuestos iónicos poco solubles

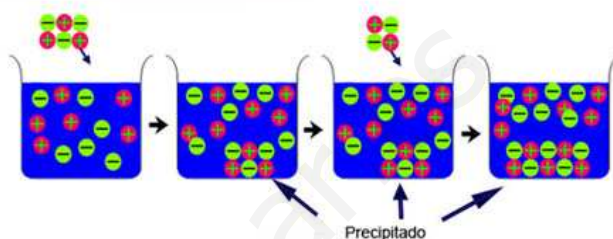
La **solubilidad de una sustancia** es la máxima cantidad de la misma que puede disolverse en un determinado volumen (o masa) de disolvente o disolución a una temperatura determinada. Corresponde a la concentración de la disolución saturada.

Los casos más interesantes son las **disoluciones acuosas**. La solubilidad de una sustancia en agua, a una temperatura dada, es un valor constante y característico de cada sustancia. Se mide generalmente en moles o gramos de sólido disuelto por litro de disolvente (mol/litro o gramos/litro). Por ejemplo, la solubilidad de la sal común (cloruro de sodio) es muy alta, de 359 gramos por litro de agua, de manera que el volumen de la disolución formada es mucho mayor de un litro al disolver los 359 g de sal.

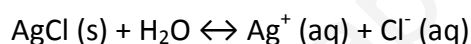
Sin embargo, como vas a tratar **sustancias poco solubles**, al añadir una cantidad de sólido muy pequeña a un litro de agua, disolviéndose todo el sólido, el volumen de la disolución casi no varía, y sigue siendo prácticamente de un litro. Por esta razón, **son equivalentes las medidas de solubilidad por litro de disolvente o por litro de disolución**, con la ventaja en este último caso de que ya es una medida de concentración (moles de sólido disueltos por litro de disolución).



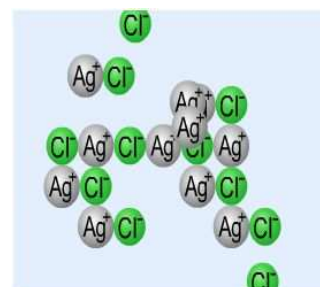
Observa la imagen. Al disolver sustancia, los iones se separan y se reparten por la disolución. Pero llega un momento en que ya no se disuelve más sólido, la disolución se satura y los cristales sin disolver precipitan al fondo del recipiente. Fíjate en que los iones son los mismos en el sólido y en la disolución.



Un ejemplo típico de estas últimas sales lo constituye el cloruro de plata, AgCl. Cuando está sal se añade al agua no se disuelve una cantidad apreciable de sólido. Una vez se alcanza el equilibrio entre el AgCl sólido y sus iones en disolución acuosa se dice que la disolución está saturada:



Vas a estudiar sustancias poco o muy poco solubles; es decir, al añadirlas a agua, la disolución se satura rápidamente, y no se disuelve más sólido. En realidad, se alcanza un estado de equilibrio entre los iones disueltos y los que quedan sin disolver en el sólido: existe un equilibrio dinámico, de modo que tantos iones como se disuelven por unidad de tiempo vuelven a precipitar, transformándose de nuevo en sólido; por tanto, la cantidad de iones por unidad de volumen de disolución permanece constante. En la animación se muestran todos estos aspectos.



Sustancias poco solubles o muy solubles

Solamente vas a tener en cuenta la solubilidad de sales, hidróxidos y óxidos poco solubles. En todos los casos, se trata de compuestos iónicos, cuyos iones interaccionan con las moléculas de agua y pasan a la disolución.

Una sustancia se considera soluble si se puede preparar una disolución a 25 °C con una concentración mayor de 0,1 mol/L sin que aparezca precipitado; es poco soluble si su concentración en disolución está entre 10^{-3} y 0,1 mol/L, y se considera muy poco soluble (o insoluble, aunque realmente todas las sustancias se disuelven algo) si su concentración en disolución es menor de 10^{-3} mol/L.

Anión	Catión	Solubilidad
Todos	Alcalinos	Solubles
NO_3^-	Casi todos	Solubles
Cl^-	Ag^+ , Pb^{2+}	Insolubles
	Resto	Solubles
SO_4^{2-}	Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}	Insolubles
	Resto	Solubles
S^{2-}	Alcalinotérreos	Solubles
	Resto	Insolubles

Es interesante tener una idea sobre la solubilidad de las sustancias con vistas a disponer de reactivos solubles en el laboratorio. Por ejemplo, si nos interesa poder preparar disoluciones de iones cloruro (Cl^-), lo más sencillo es disponer de cloruro de sodio (NaCl), muy soluble y barato. En la tabla puedes ver la solubilidad de algunas sustancias.

2.1 La constante de solubilidad

Siendo rigurosos, no se puede decir que una sal sea completamente insoluble. Aún en las sustancias menos solubles, existe un equilibrio entre la sustancia sólida sin disolver y sus iones en disolución.

Así, por ejemplo, si disuelves una sal poco soluble como el AgCl en agua, se establecerá el siguiente equilibrio: $\text{AgCl (s)} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$ En las llamadas sales insolubles, este equilibrio está casi totalmente desplazado hacia la izquierda, pero existen unas concentraciones (aunque muy pequeñas) de iones Ag^+ y Cl^- , que deben cumplir con la ley del equilibrio químico, esto es:

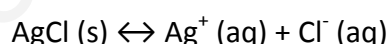
$$K_c = \frac{[\text{Ag}^+ (\text{aq})][\text{Cl}^- (\text{aq})]}{[\text{AgCl}(\text{s})][\text{H}_2\text{O}]}$$

Como la concentración de la sal sólida sin disolver es constante y la del agua en disoluciones diluidas como la presente también, se puede escribir que:

$$K_c [\text{AgCl} (\text{s})] [\text{H}_2\text{O}] = K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

donde K_s es la llamada **constante de solubilidad** o producto de solubilidad.

Por esta razón no se escribe nunca el agua como reactivo:



La expresión de K_s depende de la estequiometría del compuesto: no es lo mismo que se forme un catión y un anión, que se formen dos y uno, etc. En la tabla puedes ver algunos ejemplos, en los que **s es la solubilidad de la sustancia en mol/L**.

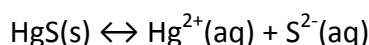
Equilibrio de solubilidad	Expresión de K_s	Relación entre K_s y s
$\text{AgBr (s)} \leftrightarrow \text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{Br}^- (\text{aq})$	$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-]$	$K_s = s \cdot s = s^2$
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 (\text{s}) \leftrightarrow 2 \text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-} (\text{aq})$	$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$	$K_s = (2s)^2 s = 4s^3$
$\text{Cu(OH)}_2 (\text{s}) \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$	$K_s = [\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$	$K_s = s (2s)^2 = 4s^3$
$\text{Al(OH)}_3 (\text{s}) \leftrightarrow \text{Al}^{3+} (\text{aq}) + 3 \text{OH}^- (\text{aq})$	$K_s = [\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3$	$K_s = s (3s)^3 = 27s^4$

Determinación de solubilidades y constantes de solubilidad

Teniendo el dato de K_s puedes conocer la solubilidad de la sustancia y, al revés, conociendo la solubilidad (expresada como concentración) puedes calcular K_s .

¿Qué cantidad de agua hace falta para disolver un gramo de sulfuro de mercurio (II)?

Se trata de que te hagas una idea visual de lo que significa que una sustancia es muy poco soluble. El equilibrio de solubilidad es:



La constante de solubilidad tiene un valor de $3 \cdot 10^{-53}$, extraordinariamente pequeño. Siendo s la solubilidad del sulfuro de mercurio (II) en mol/L,

$$K_s(\text{HgS}) = [\text{Hg}^{2+}] [\text{S}^{2-}]; 3 \cdot 10^{-53} = s^2; s = 5,48 \cdot 10^{-27} \text{ mol/L}$$

$$s = 5,48 \cdot 10^{-27} \text{ mol/L} \cdot 232,5 \text{ g/mol} = 1,27 \cdot 10^{-24} \text{ g/L}$$

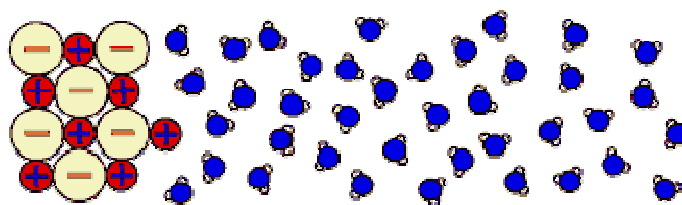
Es decir, en un litro de agua se disuelven $1,27 \cdot 10^{-24}$ g de HgS. ¿Qué significa esa cantidad? ¿Cuánta agua hace falta para disolver un gramo de HgS? Como 1 g es una cantidad $7,85 \cdot 10^{23}$ veces mayor que $1,27 \cdot 10^{-24}$ g, hacen falta precisamente $7,85 \cdot 10^{23}$ litros de agua.

Si esa cantidad de agua estuviese contenida en un cubo, su lado debería tener nada menos que 9224 km. Considerando que la Tierra es una esfera de 6370 km de radio, su volumen es de $1,08 \cdot 10^{24} \text{ dm}^3$ (recuerda que 1 litro y 1 dm^3 ocupan el mismo volumen), con lo que **el volumen de agua necesario para disolver tan solo un gramo de HgS sería ¡el 73% del volumen de la Tierra!**

2.2 Termodinámica de los equilibrios de solubilidad

Como en todo proceso, hay dos factores que influyen en la posibilidad termodinámica de la disolución de sólidos iónicos: ΔH (variación energética) y ΔS (variación entrópica).

Al estudiar el enlace químico y las propiedades de las sustancias ya viste el mecanismo de disolución de los compuestos iónicos, y cómo se destruyen las redes iónicas debido a las interacciones entre los iones y el



disolvente. Como estás tratando con sustancias poco solubles, significa que su energía de red es alta, y resulta difícil romper la estructura cristalina.

Desde el punto de vista energético, casi todos los procesos de disolución de sustancias iónicas son endotérmicos ($\Delta H > 0$). Es decir, hay un aumento de energía química a costa de la disminución de la energía térmica: los iones hidratados tienen mayor energía que los iones en la red, como consecuencia de que las interacciones ión-ión existentes en la red son mayores que las interacciones ión-dipolo del agua en la disolución.

En cuanto a ΔS , en el proceso de disolución siempre se produce un aumento de desorden, ya que los iones hidratados están más "libres" que los iones en la red. Por tanto ΔS , siempre es positiva.

La posibilidad termodinámica de realización de un proceso viene dada por ΔG ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), de forma que cuanto más negativa es ΔG , más desplazado está el proceso en el sentido de formación de iones hidratados. Si ΔG es positiva, la tendencia del proceso es hacia la formación de iones en el cristal.

Si una sustancia es muy soluble, significa que $\Delta G < 0$. Por tanto $\Delta H < T\Delta S$, ya que ambas magnitudes termodinámicas son positivas: cuanto menor sea la energía de red (las interacciones ión-ión) y mayores sean las interacciones ión-dipolo del agua, menos positiva (o incluso negativa) será ΔH , favoreciéndose la disolución.

Si una sustancia es muy poco soluble, quiere decir que $\Delta H > T\Delta S$, y el equilibrio está muy desplazado a la izquierda (el efecto entrópico no compensa al entálpico).

Efecto de la temperatura en el desplazamiento de los equilibrios de solubilidad

Si la mayoría de las reacciones de disolución son endotérmicas, significa que al aumentar la temperatura se mejora la solubilidad de las sustancias: al aumentar la temperatura, el sistema se desplaza en el sentido endotérmico, que precisamente es el de disolución del sólido.

Observa el vídeo, en el que se ve cómo forma el precipitado amarillo de PbI_2 (s) y cómo se disuelve totalmente al calentar. Al dejar enfriar la disolución, se ve cómo vuelve a precipitar. El efecto de "lluvia de oro" producido resulta muy característico y espectacular.

Valores de la constante de solubilidad

Cuanto menos espontáneo sea el proceso de disolución, menos sustancia se disolverá y menor será el valor de K_s . Hay valores muy pequeños de K_s , del orden de 10^{-50} .

3. Reacciones de precipitación

De forma similar a como viste en los gases, se define el **producto iónico, Q**, como el producto de las concentraciones de los iones presentes en una disolución dada, elevadas a sus correspondientes coeficientes estequiométricos.

Esta expresión del producto iónico Q, es igual a la de la constante de solubilidad, K_s , pero con las concentraciones que hay en un instante concreto, no necesariamente en el estado equilibrio.

Por tanto, comparando los valores de Q y K_s podrás predecir el comportamiento de la disolución: si está en equilibrio, si se puede disolver más sustancia, etc.

Cociente de reacción y constante de solubilidad

$Q < K_s$	La disolución no está saturada y puede disolverse más sólido: es la condición necesaria para que una sal se disuelva.
$Q = K_s$	La disolución está saturada: el sistema está en equilibrio y no se puede disolver más sal.
$Q > K_s$	La disolución está sobresaturada y el exceso de sal disuelta formará sólido hasta que $Q = K_s$. Es la condición necesaria para que una sustancia precipite.

¿Qué sucede cuando se mezclan dos disoluciones que contienen iones que forman un compuesto iónico poco soluble? Por ejemplo, al mezclar disoluciones de HgCl_2 y de NaI , siendo ambas sustancias muy solubles, están presentes en la misma disolución los iones Hg^{2+} y I^- .

Al verter una disolución sobre la otra, se observa la rápida formación de un producto insoluble de color naranja. Este sólido es yoduro de mercurio (II), HgI_2 , y se dice de él que es un precipitado. En la disolución permanecen los iones NO_3^- (aq) y K^+ (aq), que son espectadores al no intervenir en la precipitación.

En este caso, el sistema en equilibrio es $\text{HgI}_2 (\text{s}) \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{I}^- (\text{aq})$. Fíjate en que ahora se trata de estudiar el proceso hacia la izquierda, la formación del sólido a partir de los iones en la disolución.

¿Qué condiciones deben cumplirse para que se forme HgI_2 , esa sustancia naranja muy poco soluble? No siempre que se mezclan las disoluciones se forma el precipitado: **para que aparezca el sólido**, las concentraciones de los iones que lo van a formar deben superar el nivel permitido por la K_s del compuesto insoluble, es decir, **Q debe ser mayor que K_s** .

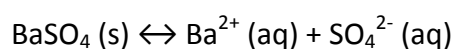
Debes tener en cuenta que en el proceso de mezcla se produce un efecto de dilución de los iones: si mezclas volúmenes iguales de dos disoluciones, sus concentraciones respectivas pasan a ser la mitad por el efecto de dilución.

4. Desplazamiento de los equilibrios de solubilidad

En muchas ocasiones hay que disolver una sustancia en un medio que ya contiene otras sustancias disueltas. Si en el medio existe algún ión de los que intervienen en el equilibrio de solubilidad de la sustancia que se quiere disolver, su solubilidad se verá alterada. Es lo que se llama **efecto del ión común**.

También ocurre el efecto del ión común cuando a una disolución que se encuentra en el límite de saturación de una sustancia poco soluble, sin que todavía haya aparecido precipitado, se le añade una sustancia soluble que origina un ión común con la sustancia anterior. El equilibrio de solubilidad se desplaza en el sentido de disminuir la concentración del ion común, produciéndose un precipitado de la sal poco soluble.

Por ejemplo si a una disolución de sulfato de bario (muy poco soluble) que se encuentra en el límite de saturación se le añade Na_2SO_4 o BaCl_2 , sólidos o en disolución, se produce un precipitado de $\text{BaSO}_4 (\text{s})$, ya que al aumentar la concentración de SO_4^{2-} o Ba^{2+} (iones comunes), el equilibrio de solubilidad se desplaza en el sentido de formación de precipitado. Por supuesto, si ya hubiese precipitado de BaSO_4 se observaría que su cantidad aumentaba.



En resumen, **por efecto de ión común disminuye la solubilidad de las sustancias**.

4.1 El efecto del pH

Si al disolverse parcialmente una sustancia poco soluble origina iones H_3O^+ o OH^- , o bien reacciona químicamente para originarlos, al variar la acidez del medio también cambiará la solubilidad de la sustancia.

Los casos más importantes son la solubilidad de hidróxidos y la de sales que se hidrolizan. De esta forma se disuelven carbonatos, sulfuros, fosfatos, etc. En el caso de los carbonatos se desprende CO_2 , ya que el ácido carbónico, H_2CO_3 , que se forma es inestable y se descompone.

Solubilidad de hidróxidos

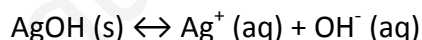
Al añadir $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ a agua se establece el equilibrio $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^-(\text{aq})$.

¿Qué sucede al añadir disolución de una sustancia básica, por ejemplo NaOH, sólido o disuelto? Aumenta la $[\text{OH}^-]$, con lo que, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, el equilibrio de solubilidad del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se desplaza a la izquierda, y disminuye su solubilidad.

¿Y qué sucederá al añadir una sustancia ácida, por ejemplo disolución de HCl? Aumenta la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ y disminuye la $[\text{OH}^-]$, con lo que, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, el equilibrio de solubilidad del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se desplaza a la derecha, y aumenta su solubilidad.

Precipitación de hidróxidos

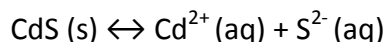
Fíjate en el vídeo, en que se ve la precipitación de AgOH, sólido blanquecino. Se produce cuando a una disolución de Ag^+ se le añaden iones OH^- , o cuando a una disolución con gran cantidad de iones OH^- (una disolución básica), se le añaden iones Ag^+ , con lo que se sobrepasa el valor de K_s y se forma el precipitado.



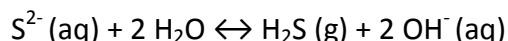
Naturalmente, cuanto mayor se la concentración de OH^- en la disolución (¡más básica sea!), menos soluble será el AgOH, por efecto de ión común. Pero si se eliminan iones OH^- , por ejemplo por neutralización al añadir disolución de un ácido, el equilibrio se desplazará para producirlos, redisolviéndose el precipitado.

Solubilidad de sales que se hidrolizan

Considera lo que sucede al añadir a agua una cierta cantidad de una sal cuyo anión se hidroliza en disolución, ya que proviene de un ácido débil y tiene tendencia a producirlo. Por ejemplo, el equilibrio establecido al añadir CdS(s) a agua:



Simultáneamente se establece el equilibrio en el que se hidroliza el ión sulfuro para producir ácido sulfhídrico.



Al añadir una sustancia básica, por ejemplo disolución de NaOH, aumenta la $[\text{OH}^-]$ y el equilibrio de hidrólisis se desplaza a la izquierda de acuerdo con el principio de Le Chatelier, con lo que

aumenta la $[S^{2-}]$, por lo que el equilibrio de solubilidad se desplaza a la izquierda y disminuye la solubilidad.

Al añadir una sustancia ácida, por ejemplo disolución de HCl, aumenta la $[H_3O^+]$, con lo que disminuye la $[OH^-]$, el equilibrio de hidrólisis se desplaza a la derecha, lo que produce que disminuya la $[S^{2-}]$, por lo que el equilibrio de solubilidad se desplaza a la derecha y aumenta la solubilidad.

Solubilidad y pH

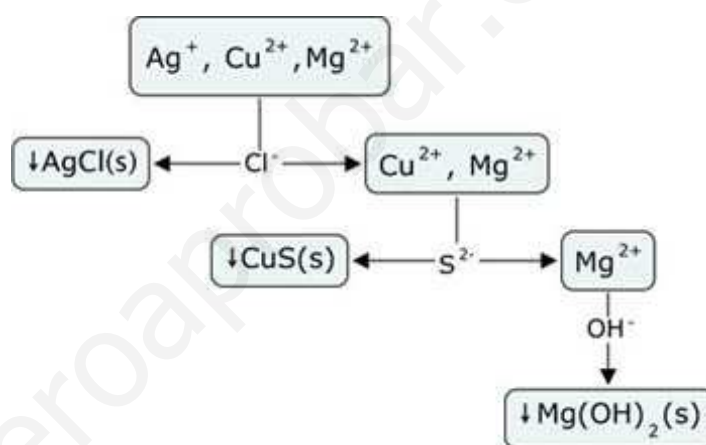
La solubilidad de los hidróxidos y de las sales que se hidrolizan aumenta al añadir sustancias ácidas y disminuye al añadir sustancias básicas.

5. Aplicaciones en el laboratorio

Separación de iones

Si en una disolución hay varios iones, se pueden separar haciendo precipitar alguno de sus compuestos poco solubles.

Fíjate en la imagen, en la que se muestra el procedimiento para separar tres iones que están presentes en la misma disolución.

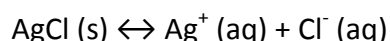


Hay que diseñar un procedimiento para que al añadir un reactivo se forme precipitado de uno de ellos, que se separa por filtración, y los otros iones permanezcan en disolución. Se repite el proceso hasta separar todos los iones.

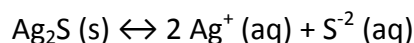
En primer lugar se añade Cl^- , precipitando $AgCl$, que es el único cloruro insoluble. Después de filtrar, a la disolución resultante se le añade S^{2-} , con lo que precipita el CuS . Este precipitado se filtra, quedando en disolución iones Mg^{2+} , que se pueden precipitar en forma de hidróxido al añadir OH^- .

Efecto salino

Cuando a una disolución de iones Ag^+ se le añade disolución de iones Cl^- , se forma un precipitado blanco de $AgCl$, que tiene una K_s de $1,8 \cdot 10^{-10}$, estableciéndose el equilibrio:



Si posteriormente se añade disolución de iones S^{2-} (Na_2S , por ejemplo), se forma Ag_2S , precipitado de color negro, que como tiene una K_s de $6 \cdot 10^{-30}$ es mucho más insoluble que el $AgCl$, estableciéndose el equilibrio:



Como este segundo equilibrio se desplaza a la izquierda al formarse precipitado de Ag_2S , desaparecen de la disolución los iones Ag^+ ; por tanto, el primer equilibrio se desplaza a la derecha para formarlos. En resumen, se redisuelve el precipitado de AgCl blanco para formarse uno de Ag_2S negro.

En resumen, **por efecto salino desaparece un precipitado para formarse otro más insoluble.**

Identificación de iones

Hay algunos precipitados que tienen una coloración característica que permiten identificar la presencia de los iones que los forman. Por ejemplo, como ya sabes, el PbI_2 es de color amarillo canario; si se quiere saber si en una disolución hay iones Pb^{2+} , se toma una muestra en un tubo de ensayo y se le añaden unas gotas de disolución de I^- : si se forma precipitado, la identificación es positiva.

También se puede identificar la presencia de iones I^- añadiendo Hg^{2+} , debido al intenso color rojo característico del HgI_2 (s). Y mediante la misma reacción, la existencia en disolución de iones Hg^{2+} , añadiendo disolución de iones ioduro.

Determinación de concentraciones

Algunas de las técnicas más desarrolladas en el trabajo de laboratorio se dirigen hacia la determinación de la concentración de una disolución. De esa forma se hace el análisis químico del agua mineral de la tarea, que nos indica los diferentes iones que hay disueltos y sus cantidades respectivas por litro de disolución.



La técnica más sencilla es la volumetría, en la que se mide el volumen de un reactivo de concentración conocida que reacciona totalmente con un volumen dado de una disolución de concentración desconocida. Cuando la reacción es de precipitación, se trata de volumetrías de precipitación.

Una de las más conocidas es el método de Mohr para determinar Ag^+ , que se utilizó durante muchos años para determinar la pureza de la plata en la Casa de Moneda de España. Se trata de la reacción que ya conoces en la que los iones Ag^+ reaccionan con iones Cl^- para formar AgCl .

Los iones complejos y su aplicación en Química

Se trata de compuestos en los que un ión de un metal de transición está unido a un conjunto de iones o moléculas que lo rodean, como es el caso del FeSCN^{2+} , $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ o $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$. La mayoría son muy solubles y tienen colores característicos; en la imagen puedes ver el color rojo sangre del FeSCN^{2+} en comparación con el color producido por los iones Fe^{3+} que lo forman.

Por ejemplo, cuando a una disolución que tiene iones Ag^+ se le añade disolución de NH_3 , se establece el equilibrio $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ para el que se define su constante de equilibrio de formación.

Si la constante es muy grande, significa que el equilibrio está muy desplazado a la derecha, y que el complejo es muy estable y tiene una gran tendencia a formarse. El complejo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ tiene una K_f de 10^8 , el $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ de 10^{12} , el $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ de 10^{21} y el $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ de 10^{31} .

En el laboratorio tienen tres aplicaciones fundamentales:

1. Identificación de iones

Precisamente se utilizan esos colores para identificar iones: si a una disolución en la que se quiere investigar la presencia de iones Fe^{3+} se le añade unas gotas de disolución de SCN^- y toma color rojo sangre, se puede asegurar que hay iones Fe^{3+} , ya que son los únicos que producen esa coloración.



Algunos iones complejos tienen colores específicos, y se utilizan para saber si en una disolución hay un ión concreto. Por ejemplo, el $[\text{FeSCN}]^{2+}$ tiene color rojo sangre, y solamente lo da el Fe^{3+} cuando reacciona con el SCN^- para formar ese complejo. Por tanto, si a una disolución se le añade SCN^- y se produce color rojo sangre, podemos afirmar que hay disuelto Fe^{3+} .

También es característico el color azul intenso del $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

2. Redisolución de precipitados

En un recipiente hay un precipitado blanco $\text{AgCl}(s) \leftrightarrow \text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$. Si se añade NH_3 concentrado se establece el equilibrio de formación de complejos $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Como se consumen iones plata para formar el complejo, el equilibrio de precipitación se desplaza a la derecha, de manera que si se añade suficiente amoníaco, se puede disolver todo el precipitado que había inicialmente.

3. Enmascaramiento de iones

Si a una disolución de AgNO_3 , sal muy soluble que produce $\text{Ag}^+(aq)$, se le añade una disolución que contiene Cl^- (HCl , NaCl , etc), se forma precipitado de $\text{AgCl}(s)$, estableciéndose el equilibrio $\text{AgCl}(s) \leftrightarrow \text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$. Pero si previamente añadimos disolución de CN^- , se forma el complejo $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, que es más estable que el $\text{AgCl}(s)$, y al añadir Cl^- no se observa la formación de precipitado blanco de $\text{AgCl}(s)$. Es decir, la presencia del ión CN^- ha enmascarado la presencia del Ag^+ en la formación de $\text{AgCl}(s)$, ya que hay Ag^+ , pero no reacciona y parece que no lo haya.

6. Aplicaciones en el entorno

Protección de monumentos de mármol

Los monumentos levantados en Grecia y Roma han pervivido hasta 2000 e incluso más años sin más daños que los ocasionados por la incultura, así como por el mero aprovechamiento de los materiales como elementos de construcción.

Sin embargo, en los últimos 50 años los daños se han acelerado notablemente debido a un efecto potenciado por la actividad humana: la lluvia ácida.



El azufre que contienen muchos combustibles produce SO_3 , que con el vapor de agua atmosférico da lugar a H_2SO_4 , es decir, a lluvia ácida.

Cuando llueve, el CaCO_3 que forma el mármol se transforma en CaSO_4 en la superficie del monumento, y como el sulfato de calcio es más soluble que el carbonato, el efecto de la lluvia es mayor, y el monumento se deteriora más deprisa.

En muchos monumentos de mármol se hace un tratamiento con Ba(OH)_2 y urea, de forma que la superficie del monumento queda recubierta por una fina capa de BaCO_3 , sólido con el mismo aspecto que el mármol y prácticamente la misma solubilidad. Sin embargo, por efecto de la lluvia ácida se transforma en BaSO_4 , que tiene una constante de solubilidad de $1,1 \cdot 10^{-10}$, mientras que la del CaSO_4 que se forma sin el tratamiento es de $9,1 \cdot 10^{-6}$. Es decir, con este tratamiento ¡la lluvia ácida contribuye a proteger el mármol!

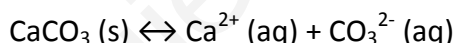


Eliminación de la dureza de las aguas

¿Qué significa que un agua es dura? Se trata de agua con un alto contenido en sales, sobre todo de calcio. Se suele considerar dura un agua que tiene disueltos más de 120 mg/L de CaCO_3 .

Se trata de aguas que producen poca espuma con los detergentes, y que en el caso de las aguas minerales suelen tener depósitos blanquecinos en el fondo de la botella.

¿Cómo se puede evitar la formación de sales cálcicas, o bien disolverlas cuando ya se han formado? Una solución es añadir EDTA, una sustancia que forma un complejo muy estable con los iones calcio. Es decir, si hay carbonato de calcio sólido se establece el equilibrio:



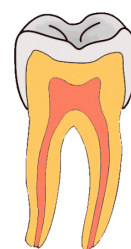
Al añadir EDTA, se une a los iones Ca^{2+} , formando un compuesto complejo soluble. Como la cantidad de Ca^{2+} disminuye, el equilibrio de solubilidad se desplaza a la derecha para producirlo, redisolviéndose el precipitado.

Fíjate en las etiquetas de los suavizantes que se utilizan al lavar la ropa: suelen tener EDTA para evitar la precipitación de sales cálcicas y que las fibras de la ropa se queden rígidas y "rasquen".

Caries dental

La caries consiste en el debilitamiento y posterior rotura de la dura capa exterior de las piezas dentales. Para evitar la formación de caries, es necesaria una adecuada higiene bucal, que se suele complementar con tratamientos protectores a base de flúor (administración directa de iones fluoruro o pastas dentífricas que tienen iones fluoruro).

El esmalte dental es hidroxiapatito, de fórmula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, que por acción de los ácidos se disuelve, dando lugar a caries. La administración de fluoruro produce la sustitución de los iones OH^- por iones F^- , dando lugar a fluorapatito, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, más insoluble que el hidroxiapatito y más resistente a la acción de los ácidos. En la imagen puedes ver cómo la perforación del esmalte de la parte superior de una muela llega hasta la materia blanda interior, en la que están las raíces nerviosas, que al quedar sin protección provocan un dolor intenso, sobre todo frente a cambios de temperatura.



Tema 6. Reacciones redox y electroquímica

Un tipo muy importante de reacciones son las denominadas de **oxidación-reducción**, también llamadas **redox** o de **transferencia de electrones**. Hay que destacar el interés teórico de estas reacciones, ya que gracias al desarrollo de esta parte de la Química se establecieron los primeros indicios de la relación entre electricidad, estructura atómica y enlace químico.

Un ejemplo de las mismas son las reacciones de combustión, cuya importancia energética ya has estudiado, y también hay reacciones redox de tanto interés industrial como la obtención de metales (hierro mediante la reducción con carbón en un horno alto o aluminio por electrolisis), o la obtención de energía eléctrica de bajo voltaje en pilas o acumuladores. La corrosión de metales, así como los procesos biológicos de la respiración y la fotosíntesis o los procesos que suceden en las pilas son también reacciones de oxidación-reducción.

Fíjate en la imagen: se está "quemando" el magnesio. En realidad, se está oxidando al reaccionar con el oxígeno del aire, formando óxido de magnesio y desprendiéndose una gran cantidad de energía en forma de luz y calor.



El litio es un metal muy reactivo. Tanto, que reacciona violentamente con el agua, produciendo una disolución de hidróxido de litio, en la que hay iones Li^+ . En el vídeo puedes ver la llamarada producida en la reacción.

El magnesio no reacciona con agua, pero sí lo hace con ácido clorhídrico, dando lugar a una disolución de cloruro de magnesio, MgCl_2 , en la que hay iones Mg^{2+} , desprendiéndose gas hidrógeno. La simulación muestra el proceso a escala de partículas.

El hierro se oxida por acción del aire y del agua, dando lugar a óxido e hidróxido de hierro, en los que hay iones Fe^{2+} o Fe^{3+} . Observa el puente oxidado por la acción de los agentes atmosféricos.



¿Cómo puedes explicar que se produzcan estas reacciones redox? ¿Es posible predecir si una reacción redox se va a producir o no?

Y una vez que sabes que una reacción redox se produce, ¿cómo se puede aprovechar para obtener energía eléctrica? Es decir, ¿cómo se monta una pila? En la imagen tienes una pila de las que más se utilizan.

Y al revés, ¿cómo se pueden producir reacciones químicas no espontáneas utilizando corriente eléctrica?

La **Electroquímica estudia la relación entre reacciones químicas y corriente eléctrica**, como vas a ver en este tema.

1. Reacciones de transferencia de electrones

La primera forma de entender las reacciones de oxidación y reducción proponía que la oxidación era la combinación de una sustancia con el oxígeno y la reducción el proceso inverso, esto es, la disminución del contenido de oxígeno de una sustancia. Por ejemplo:

Oxidación	Combinación de una sustancia con el oxígeno	$C + O_2 \rightarrow CO_2$ $2 FeO + 3/2 O_2 \rightarrow Fe_2O_3$	$M_1 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow M_1O$
Reducción	Disminución del contenido de oxígeno de una sustancia	$2 MgO + C \rightarrow 2 Mg + CO_2$ $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$	$M_2O + C \rightarrow 2 M + CO$

Con ese planteamiento, se dice que el metal M_1 se ha oxidado, mientras que el metal M_2 se ha reducido. El término reducción proviene precisamente de que, al perder oxígeno, disminuye (se "reduce") la masa de los óxidos metálicos.



En las imágenes puedes ver óxido de hierro en estado puro, así como el óxido formado al oxidarse la chapa de hierro de un automóvil.

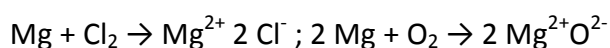
Generalización de los conceptos de oxidación y reducción

Pero de la misma forma que has visto en el tema de transferencia de protones para los términos ácido y base, este concepto, tan restringido en un principio, se ha ido generalizando.

En primer lugar se vio que, muchas veces, cuando el oxígeno reacciona con un compuesto que contiene hidrógeno, en lugar de combinarse con el compuesto, lo que hace es quitarle hidrógeno para formar agua. Por ejemplo: $HCl + O_2 \rightarrow Cl_2 + H_2O$.

Por ello, el concepto de oxidación se extendió para incluir también la eliminación de hidrógeno (deshidrogenación) y, a la inversa, la reducción como la adición de hidrógeno (hidrogenación). En este sentido, es una oxidación el proceso $CH_3-CH_2OH \rightarrow CH_3-CHO + H_2$ y una reducción la reacción $CO + 2 H_2 \rightarrow CH_3OH$.

Años después, los químicos se dieron cuenta de que casi todos los elementos no metálicos producían reacciones análogas a las del oxígeno. Así, la combinación entre magnesio y cloro es $Mg + Cl_2 \rightarrow MgCl_2$. Una vez conocida la estructura electrónica de los átomos y la naturaleza del enlace químico, se pudo ver que esta reacción es análoga a $2 Mg + O_2 \rightarrow 2 MgO$. En efecto, utilizando los diagramas de Lewis de los iones formados en cada caso:



En los dos casos, el metal pierde sus dos electrones de valencia y se transforma en su catión. Puesto que el metal experimenta el mismo cambio en ambos procesos, es necesario ampliar el **concepto de oxidación, relacionándolo con la ganancia o pérdida de electrones.**

Los electrones en las reacciones redox

Oxidación: pérdida de electrones.

Reducción: ganancia de electrones.

Transferencia 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: tanto el oxígeno como el halógeno ganan electrones (los cedidos por el metal) y se transforman en sus respectivos aniones.

Por tanto, **todo proceso de oxidación va unido necesariamente a otro de reducción.** Se ha de hablar, pues, de reacciones de oxidación-reducción, de **reacciones redox.** En ellas hay una transferencia de electrones desde la sustancia que se oxida, perdiendo electrones, a la que se reduce, ganándolos.

Muchas veces es difícil deducir si una reacción es redox, especialmente cuando intervienen compuestos con enlaces covalentes. Por ejemplo, fíjate en la reacción $\text{Si} + 2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiCl}_4$. No hay ni pérdida ni ganancia de electrones, puesto que se forman enlaces covalentes. Sin embargo los enlaces son polares, al ser un átomo más electronegativo que otro, y por tanto hay una ganancia parcial de electrones por parte del elemento más electronegativo, a costa de una pérdida parcial por parte del elemento más electropositivo.

Para resolver el problema de qué átomos ganan o pierden electrones (total o parcialmente) se utilizan los llamados **números de oxidación.**

2. Número de oxidación

Seguro que recuerdas que cada átomo de un compuesto se caracteriza por un estado de oxidación, debido a los electrones ganados o perdidos (totalmente en los enlaces iónicos, parcialmente en los enlaces covalentes) con respecto al átomo aislado. El número que indica este estado se llama **número de oxidación** (estado de oxidación o índice de oxidación) del elemento en dicho compuesto.

El número de oxidación se puede definir como la carga eléctrica formal (es decir, que puede no ser real) que se asigna a un átomo en un compuesto. Su asignación se hace teniendo en cuenta que el número de oxidación de:

- un elemento libre (H_2 , I_2 , Al, P_4 , S_8) es cero.
- un ión monoatómico (Cl^- , Na^+ , Al^{3+} , S^{2-}) es igual a la carga del ión.
- los metales alcalinos es +1 y de los metales alcalinotérreos es +2.
- los halógenos en los haluros es -1.

- el hidrógeno en la mayoría de los compuestos (H_2O , $Ca(OH)_2$, H_2SO_4) es +1, excepto en los hidruros metálicos (NaH , CaH_2), en los que es -1.
- el oxígeno en la mayoría de los compuestos (H_2O , HNO_3 , CO_2) es -2, excepto en los peróxidos (H_2O_2), en los que es -1.

La suma algebraica de los números de oxidación de todos los elementos debe ser:

- cero en una sustancia neutra (MnO_2 , HNO_2 , $K_2Cr_2O_7$).
- igual a la carga del ion en un ion poliatómico (SO_3^{2-} , NH_4^+).

Estas reglas no son del todo arbitrarias. Están basadas en la suposición de que un enlace polar se puede extrapolar a un enlace iónico. Con esta idea, se supone que en los compuestos con enlaces covalentes los electrones de enlace pertenecen formalmente al átomo más electronegativo (lo que no es real). En el caso de sustancias simples moleculares (Cl_2 , O_2), como los átomos tienen la misma electronegatividad la carga formal de cada uno debe ser cero.

En la tabla tienes los números de oxidación más habituales de los elementos. Están relacionados con su situación en la tabla periódica y con las características de los enlaces que forman: por ejemplo, en los alcalinotérreos -grupo 2- es +2 porque como tienen dos electrones en la capa más externa tienen tendencia a perderlos para alcanzar la estructura de gas noble.

Grupo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Periodo																
1	H +1, -1															
2	Li +1	Be +2											B +3	C +4,-4	N -3, +2,+3,+4,+5	O -2,-1
3	Na +1	Mg +2											Al +3	Si +4,-4	P -3,+3,+5	S -2, +2,+4,+6
4	K +1	Ca +2	Sc +3	Ti +4	V +5	Cr +6	Mn +7	Fe +2,+3	Co +2,+3	Ni +2,+3	Cu +1,+2	Zn +2	Ga +3	Ge +4,-4	As -3,+3,+5	Se -2,+4,+6
5	Rb +1	Sr +2	Y +3	Zr +4	Nb +5	Mo +6	Tc +7	Ru +2	Rh +2	Pd +2,+4	Ag +1	Cd +2	In +3	Sn +4,+2	Sb -3,+3,+5	Te -2,+4,+6
6	Cs +1	Ba +2	La +3	Hf +4	Ta +5	W +6	Re +7	Os +2	Ir +2	Pt +2,+4	Au +1,+3	Hg +1,+2	Tl +1,+3	Pb +4,+2	Bi +3,+5	Po +2
7	Fr +1	Ra +2	Ac +3	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh

Valencia y número de oxidación

Por otra parte, hay que distinguir valencia de número de oxidación. Fíjate en el $NaNO_2$ y en el NH_3 . En ambos el nitrógeno tiene valencia III (forma tres enlaces covalentes), pero su número de oxidación es +3 en el nitrito de sodio y -3 en el amoníaco.

El número de oxidación en las reacciones redox

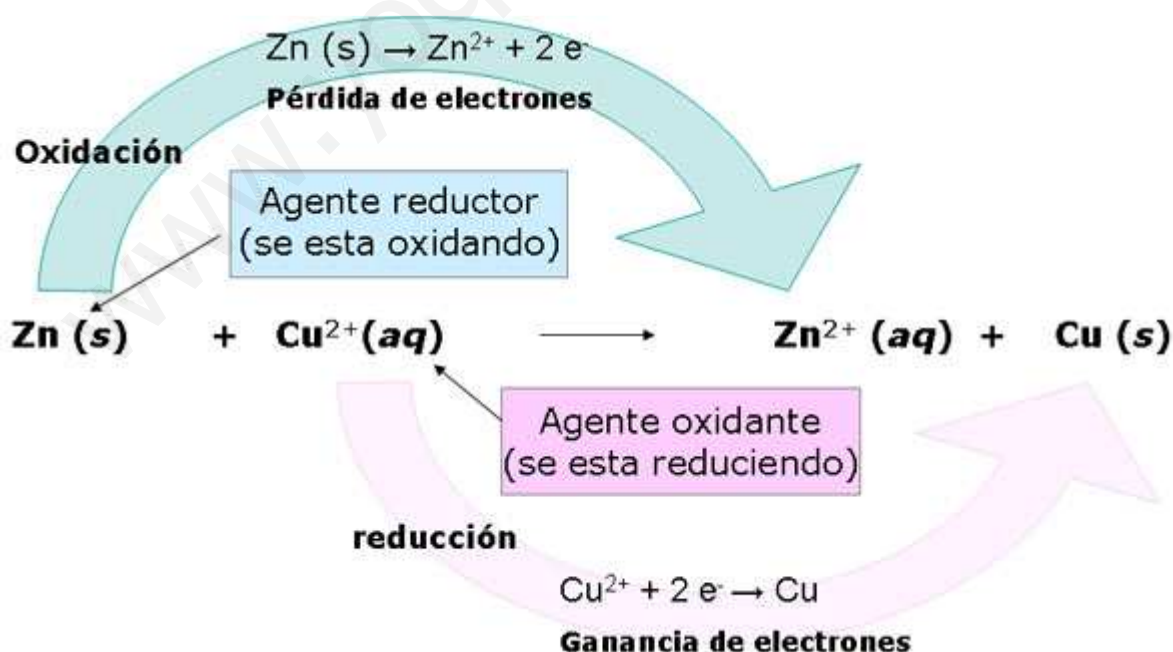
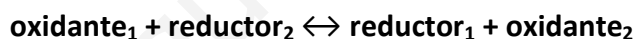
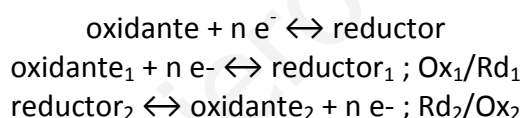
Un elemento se oxida cuando aumenta su número de oxidación y se reduce cuando disminuye (esto es, se reduce) su número de oxidación, por lo que se puede afirmar que:

Oxidación	Reducción
Ganancia de oxígeno	Pérdida de oxígeno
Pérdida de hidrógeno	Ganancia de hidrógeno
Pérdida de electrones	Ganancia de electrones
Aumento del nº de oxidación	Disminución del nº de oxidación

3. Oxidantes y reductores. Pares redox

Un oxidante es una especie química (átomo, molécula o ión) que produce la oxidación de otra, llamada reductor.

Ahora bien, para que una sustancia oxide a otra tiene que captar electrones, que provienen de esa otra sustancia, por lo que disminuirá su número de oxidación y por tanto, ella misma se reducirá. Y a la inversa, el reductor tiene que ceder electrones y, por tanto, se oxida. Las reacciones redox ocurren, pues, entre parejas de oxidación-reducción, llamadas **pares conjugados de oxidación-reducción** o, simplemente, pares redox:



Seguro que todo esto te recuerda a las reacciones ácido-base. El paralelismo entre los pares conjugados ácido-base (según la teoría de Brønsted-Lowry) y los pares redox se ve claramente en el cuadro siguiente:

	Ácido - base	Redox
Transferencia de	protones	electrones
Donor	ácido	reductor
Aceptor	base	oxidante

Oxidantes y reductores

Oxidante: sustancia que oxida a otra, por lo tanto se reduce y contiene un elemento cuyo número de oxidación disminuye.

Reductor: sustancia que reduce a otra, por lo tanto se oxida y contiene un elemento cuyo número de oxidación aumenta.

El aluminio

Este metal tiene una característica muy particular. Observa la olla de aluminio de la imagen. Su superficie es metálica, brillante y dura. Pero es que lo que ves no es aluminio, sino óxido de aluminio, ya que el metal se oxida en contacto con el aire, formándose una película de un espesor muy pequeño. Esa capa protege al metal, evitando que se oxide totalmente, y le proporciona mayor resistencia, al ser un material más duro que el aluminio.



Si tienes oportunidad, raya una superficie de aluminio con una llave y verás que la raya es mucho más brillante (¡aparece el aluminio!), pero en muy poco tiempo toma el color del resto del objeto, al formarse la capa de óxido.

3.1 Fuerza oxidante y reductora

Lo mismo que en el caso de ácidos y bases, **el concepto de oxidante o reductor es relativo:** una sustancia se oxida o se reduce dependiendo de con qué sustancia 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 de potasio, $KMnO_4$.

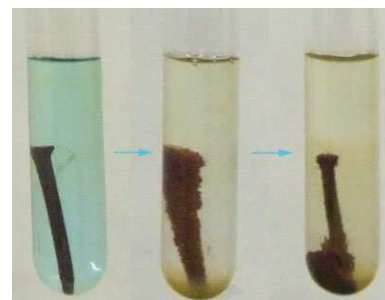
La fuerza oxidante y reductora es fácil de interpretar en casos sencillos. Por ejemplo, los átomos de Na tienen tendencia a ceder un electrón, para estabilizarse según el modelo del octete electrónico, con lo que se oxidan; los átomos de cloro tienden a ganar un electrón (por la misma razón), reduciéndose. Por tanto, al hacer reaccionar ambas sustancias se transfiere un electrón de un átomo de Na a uno de Cl, ionizándose ambos (Na^+ y Cl^-) en un proceso redox.

Es decir, los átomos muy electronegativos son oxidantes, mientras que los poco electronegativos son reductores.

De la misma forma, puedes entender fácilmente que si un reductor es fuerte, su oxidante conjugado será débil, y a la inversa, un oxidante fuerte tiene como conjugado un reductor débil.

Más adelante verás cómo se establece una escala cuantitativa que permite comparar la capacidad oxidante o reductora de las sustancias.

En el vídeo puedes ver la reacción entre el hierro y los iones cobre (II). La reacción es $\text{Fe(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$. En el proceso se oxida el Fe a Fe^{2+} , desapareciendo hierro del clavo y formándose iones hierro en disolución, mientras que se reduce el Cu^{2+} a Cu, desapareciendo iones Cu^{2+} de la disolución (que por esa razón pierde el color azul) y se forma cobre metálico sobre el clavo de hierro. Este proceso lo puedes ver con más detalle en la imagen.



Oxidantes y reductores de uso habitual

En la tabla siguiente puedes ver los oxidantes y reductores más habituales.

Oxidantes	Halógenos: F_2 , Cl_2 , Br_2 y I_2 Oxígeno: O_2 Oxoaniones: NO_3^- , IO_3^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
Reductores	Metales alcalinos y alcalino-térreos: Li, Na, Mg, Ca Metales de transición: Zn, Fe, Sn Oxoaniones: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_3^{2-} No metales: H_2 , C

La tendencia a oxidarse o reducirse

Se puede **establecer una escala de la fuerza relativa** de los pares redox: cuanto mayor es la tendencia de una sustancia a ceder electrones, más fácilmente se oxida y mayor es su poder reductor, mientras que cuanto mayor es la tendencia a captarlos, mejor se reduce y mayor es su poder oxidante.

4. Ajuste de reacciones redox

El ajuste estequiométrico de los equilibrios redox implica a veces una gran dificultad cuando se pretende hacerlo mediante el método clásico, que es el que conoces (ir ajustando elemento a elemento entre reactivos y productos). Hay que tener presente que en un equilibrio redox no sólo existe una transformación de sustancias, sino también una transferencia electrónica de unas a otras.

El método de ajuste que vas a utilizar se llama **método del ión electrón**. Se basa en que la reacción redox puede ser separada en dos semirreacciones, una de oxidación y otra de reducción, algo que realmente se puede hacer experimentalmente, como comprobarás al ver cómo funcionan las pilas.

Etapas en el ajuste:

1. Escribir la disociación iónica para detallar las sustancias tal como intervienen en la reacción redox.

- Determinar la variación de los números de oxidación e identificar las sustancias que se oxidan y que se reducen.
- Plantear las semirreacciones redox indicando los reactivos y productos en ambas y el número de electrones que se pierde en la oxidación y que se gana en la reducción
- Ajustar la masa y la carga eléctrica en las semirreacciones, utilizando, si es necesario, los iones H^+ en medio ácido o los iones OH^- en medio básico, además de agua.
- Igualar el número de electrones cedidos y tomados, buscando el mínimo común múltiplo del número de electrones intercambiado en los dos procesos, para que se cedan en la oxidación los mismos que se ganan en la reducción.
- Sumar las semirreacciones y compensar las sustancias que aparecen en reactivos y productos.
- Escribir la reacción inicial, ajustando las especies químicas que no intervienen en la reacción redox (espectadoras).
- Comprobar elemento a elemento que la reacción está bien ajustada.

Con mucha frecuencia se invierten los pasos 3 y 4, pero se llega al mismo resultado. La secuencia de pasos indicada sigue un planteamiento más químico.

5. Volumetrías redox

Al igual que sucede con los ácidos y las bases, se puede conocer la concentración de una disolución al hacerla reaccionar en un proceso redox con otra cuya concentración esté determinada con exactitud. Este método se denomina **valoración redox**.

Las valoraciones redox requieren el mismo tipo de cálculos que has realizado en las reacciones ácido-base, e igualmente es necesario **determinar el punto final de la valoración** mediante indicadores redox.

Un **indicador redox** es una sustancia cuyo color es intenso, bien definido, y distinto en sus estados oxidado y reducido. Como en las reacciones ácido-base, se añaden unas gotas de disolución de indicador al erlenmeyer. Cuando se realiza la reacción redox y se alcanza el punto final, la siguiente gota añadida desde la bureta supone un exceso de reactivo, que reacciona con el indicador y produce un cambio de color observable.

En la siguiente tabla tienes una lista de algunos indicadores redox, y sus respectivos colores en las formas reducida y oxidada:

Indicador	Color reducido	Color oxidado
Azul de Metileno	Azul	Incoloro
Difenilamin-Sulfato de Bario	Incoloro	Púrpura
Nitro-Ferroína	Rojo	Azul-Pálido
Rojo neutro	Rojo	Incoloro
Tionina	Violeta	Incoloro
Ferroína	Rojo	Azul-Pálido

Algunas sustancias sirven como **autoindicadores**. Por ejemplo, el permanganato de potasio puede ser usado como oxidante y como indicador redox al mismo tiempo. Esta sustancia tiene un color rosa muy pálido cuando está reducido, y un color violeta fuerte cuando está oxidado. De esta forma, cuando se hace una valoración con permanganato de potasio, la primera gota en exceso de oxidante causará la aparición de este color violeta, indicando el final de la valoración.

En el vídeo puedes ver cómo se va decolorando el permanganato al añadirlo a una disolución con la que reacciona. En el momento en que ya no haya reacción, permanecerá el color violeta.

Otros indicadores son específicos, reaccionando con uno de los reactivos, como sucede por ejemplo con el almidón, que produce un color azul intenso cuando reacciona con el yodo, o el ion tiocianato (SCN^-), que reacciona con el hierro (III) produciendo un color rojo.

5.1 Cálculos en las reacciones redox

Energética de las reacciones redox

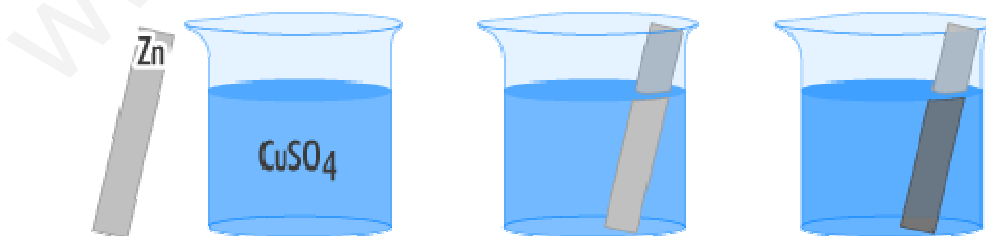
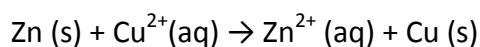
Cuando se produce una reacción redox también hay intercambios energéticos apreciables, que pueden originar incrementos de temperatura muy notables, por lo que es interesante hacer un análisis energético de estas reacciones.

Cálculos estequiométricos

Al igual que ocurre con cualquier otro tipo de reacciones, con las reacciones de oxidación-reducción también puedes realizar cálculos estequiométricos después de ajustarlas.

6. Pilas electroquímicas

Observa la reacción redox producida al sumergir una lámina de cinc en una disolución de sulfato de cobre (II), que se encuentra formando iones $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ y $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$. El color azul de la disolución va desapareciendo y la lámina de cinc queda recubierta por un depósito rojizo-negrusco de cobre metálico. Se produce espontáneamente la reacción:



La diferencia de energía entre reaccionantes y productos de una reacción redox que se produce espontáneamente se desprende en forma de calor, pero se puede aprovechar convirtiéndola en energía eléctrica. Para ello es necesario forzar a los electrones a pasar por un circuito eléctrico externo. Esto se consigue separando físicamente los dos procesos de la reacción de tal forma que tengan lugar en dos compartimentos distintos. De esta forma se obliga a los electrones que se liberan en el **ánodo, donde se produce la oxidación**, a pasar a través de un hilo conductor u otro

circuito eléctrico (lámpara, amperímetro, etc.) por el que circulará entonces una corriente eléctrica, antes de que se capten en el **cátodo**, en el que se produce la reducción.

Estos sistemas en los que se transforma energía química en energía eléctrica se llaman **pilas electroquímicas**, **pilas galvánicas** o sencillamente pilas.

La imagen de la izquierda muestra la **pila Daniell**, en la que la reacción es: $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$

Pulsando en la imagen podrás ver la simulación, con los electrones circulando que hacen que se encienda la bombilla.

Descripción de una pila

Las dos láminas metálicas se llaman **electrodos**. Aquél en el que se produce la oxidación, que por convenio se sitúa a la izquierda, recibe el nombre de **ánodo**, y **cátodo** el otro electrodo, en el que se produce la reducción.

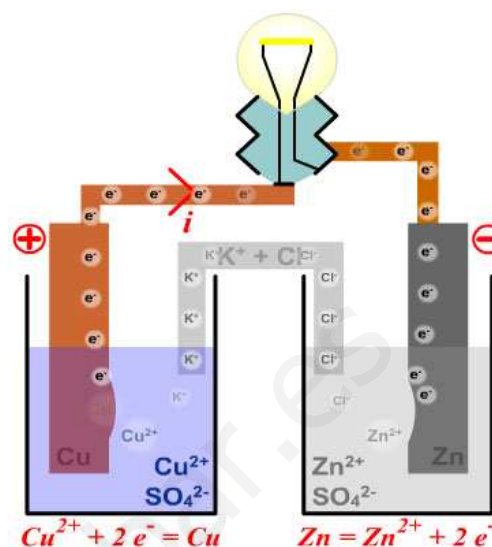
La separación de los dos procesos puede efectuarse mediante:

- un **tabique poroso** (por ejemplo, de porcelana).
- realizándolos en dos recipientes distintos, unidos por un **punte salino**, que es un tubo de vidrio que contiene una disolución concentrada de un electrólito inerte respecto al proceso redox.

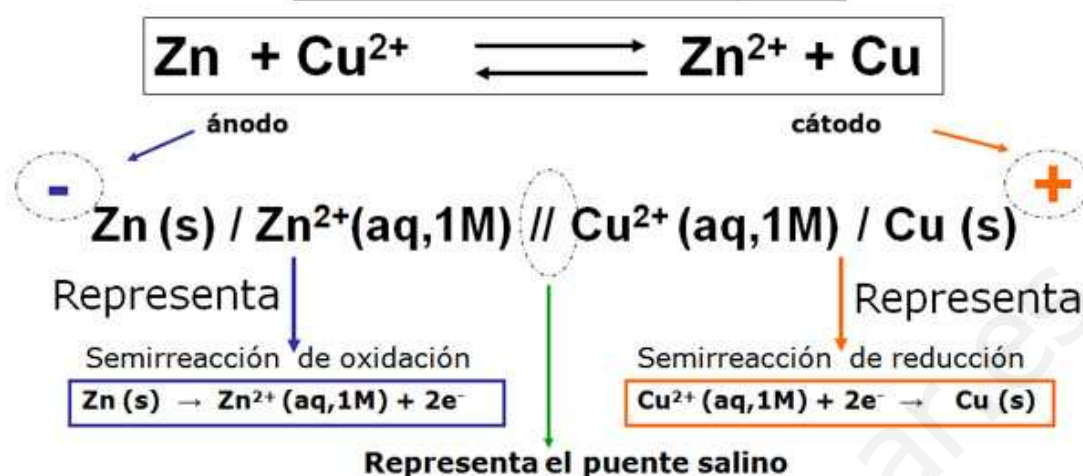
Por ambos métodos se impide que se mezclen las disoluciones anódica y catódica, pero se permite la conducción de los iones.

El puente salino o el tabique poroso tienen **dos funciones**:

- **Cerrar el circuito**, ya que permite la circulación de iones a través de ellos.
- **Mantener la neutralidad eléctrica de las disoluciones** de cada parte de la pila: la cantidad de iones cinc va aumentando, con lo que el recipiente de la derecha quedaría con carga positiva, impidiendo la salida de los electrones, que quedarían atraídos; por tanto, pasan iones negativos desde el puente salino para mantenerlo neutro. Además, en el recipiente de la izquierda va disminuyendo la cantidad de iones cobre, por lo que pasan iones positivos del puente salino para que la disolución se mantenga neutra y no repela a los electrones que deben llegar al electrodo de cobre.



Notación de una pila



La primera pila

Alejandro Volta estudió los efectos del entonces llamado "galvanismo" (la corriente eléctrica) y en 1800 comunicó por carta al presidente de la Royal Society de Londres la primera noticia de su invento: la pila o columna. Su nombre está relacionado con la forma del aparato, como puedes ver en la imagen.

Volta apiló discos de igual tamaño de cobre y de cinc, colocados de forma alterna, que llevan intercalados entre cada uno de ellos un paño humedecido. Esta "pila de discos" empieza y termina con discos de diferente tipo. Se produce un flujo eléctrico conectando con un alambre los discos situados en los extremos.

Impregnando el paño en determinadas sales la corriente obtenida era mucho mayor, y también se producía diferente corriente utilizando otras combinaciones de metales.

Sus investigaciones le llevaron a obtener la conclusión de que algunas combinaciones de metales producían mayor efecto que otras y, con sus mediciones, hizo una lista del orden de eficacia. Precisamente ése es el origen de la serie electroquímica que se utiliza hoy en día en química y que verás más adelante.



7. Potenciales de electrodo

Una de las propiedades más importantes de las pilas es su **voltaje**, o **diferencia de potencial entre sus electrodos**, porque **mide la energía eléctrica que suministra la pila a través de la reacción química que en ella se produce**.



El voltaje o potencial de una pila, E , depende de las reacciones del electrodo, de las concentraciones de las sustancias que intervienen en la pila y de la temperatura. Cuando las concentraciones son iguales a 1 M y la temperatura de 25 °C se habla de potencial estándar, E° .

Para calcular el potencial de una pila, resulta adecuado y simplifica el problema dividir la reacción total de la pila en las dos semirreacciones que la forman: el electrodo en el que se produce la oxidación, llamado ánodo, tiene un determinado potencial (o energía potencial eléctrica), debido a la carga negativa adquirida por los electrones producidos, mientras que en el cátodo, donde se produce la reducción, también existe un determinado potencial debido a la carga positiva adquirida.

En general, estos potenciales se llaman potenciales de electrodo, y están originados por las reacciones redox producidas en la interfase electrodo-disolución.

El potencial de referencia

Como siempre que se habla de energías potenciales, el problema estriba en definir el nivel de energía potencial cero. Sin embargo, hay que recordar que no es necesario conocer el valor absoluto de la energía potencial de los sistemas, porque lo que siempre interesa es medir diferencias de energía potencial. En el caso de las pilas, **lo que interesa es conocer la diferencia de potencial entre los electrodos como medida de la energía que puede suministrar.**

Por otro lado, aunque necesitésemos medir potenciales absolutos, tampoco lo podríamos hacer, puesto que los aparatos de medida únicamente miden diferencias de potencial.

La solución adoptada consiste en asignar arbitrariamente potencial cero a un semisistema redox concreto y comparar el potencial de los demás semisistemas con el de ese electrodo de referencia. Este electrodo debe ser de fácil construcción y reversible (reacción realizable en los dos sentidos). El electrodo usado universalmente con este fin es el **electrodo estándar de hidrógeno**.

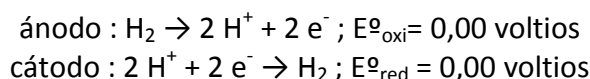
Como es un **electrodo de gas**, con una ampolla dentro de la cual se inyecta gas hidrógeno a la presión de 1 atmósfera, resulta de manejo muy incómodo, por lo que se utilizan otros más consistentes, como el de la figura, de Ag y AgCl.



7.1 El electrodo estándar de hidrógeno

Consta de una pieza de platino sumergida en una disolución de concentración unidad de iones hidronio; además, se burbujea hidrógeno gas a través de la superficie de platino en una corriente ininterrumpida, de modo que la presión de hidrógeno se mantiene constante a 1 atmósfera. Es decir, se trata de un electrodo de gas: $(\text{Pt}) \text{H}_2 (1 \text{ atm}) / \text{H}^+ (1 \text{ M})$

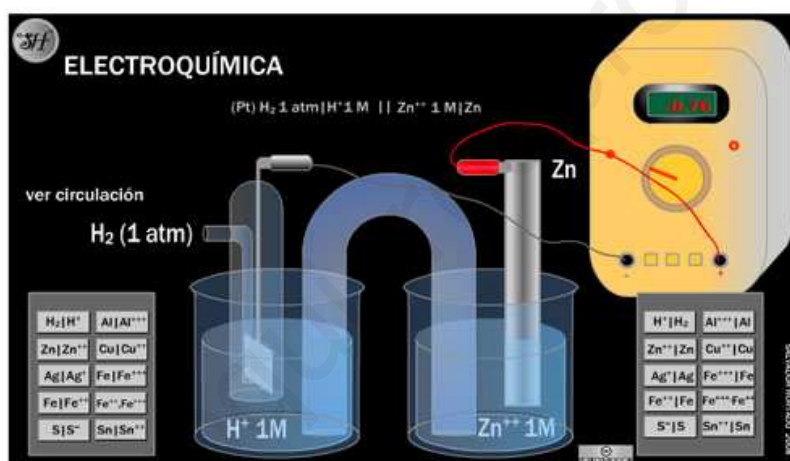
Según que actúe como polo negativo o positivo en una pila, la reacción que tiene lugar en el electrodo de hidrógeno es:



Este electrodo tiene como inconveniente su difícil manejo. Por esta razón, se usan otros electrodos, más cómodos y que tienen un potencial fijo frente al hidrógeno. El más usado es el electrodo de calomelanos, constituido por mercurio líquido y una disolución saturada de Hg_2Cl_2 y KCl 1 M, cuyo potencial a 25 °C es 0,28 voltios frente al electrodo de hidrógeno.

Para determinar el potencial estándar de un electrodo o semipila determinado (es decir, cuando las concentraciones de las sustancias que intervienen en la reacción son la unidad), **se forma una pila entre este electrodo y el de hidrógeno y se mide la diferencia de potencial entre los electrodos de la pila.**

Activa en el simulador "Ver circulación de electrones", y recuerda que **los electrones se mueven desde puntos de menor potencial eléctrico a puntos de mayor potencial.** Por tanto, **el electrodo negativo (de menor potencial) es en el que se produce la oxidación, ya que en él se generan los electrones que van al electrodo en el que se produce la reducción, que es el de mayor potencial.**



Potenciales de reducción

Por convenio, se miden potenciales de reducción; es decir, si en un electrodo que forma una pila con el electrodo de hidrógeno se produce la reducción, se asigna a ese semisistema redox **potencial de reducción positivo**, ya que hay **más tendencia a la reducción que en el semisistema del electrodo de hidrógeno.**

Por el contrario, si en el electrodo se produce la oxidación, su potencial de reducción es negativo, ya que en ese electrodo hay menos tendencia a la reducción que en el de hidrógeno, por lo que en este último se produce la reducción.

8. Escala de potenciales estándar de reducción

Si al electrodo de hidrógeno se le asigna arbitrariamente el potencial cero, el potencial de la pila coincide con el potencial del otro electrodo. Por ejemplo, si se monta una pila en la que la reacción de pila es $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$ y la pila tiene un potencial experimental de 0,34 V,

significa que el potencial de reducción en el semisistema del cobre es de 0,34 V, que es el valor que aparecerá en la tabla de potenciales normales o estándar de reducción.

Es importante señalar que el potencial de oxidación de un semisistema es igual en valor absoluto al de reducción, pero de signo contrario, ya que se refiere a la reacción contraria.

Los **potenciales normales se indican en la forma $E^\circ (M^{n+}/M)$ siempre en el sentido de reducción.**

Variación del potencial estándar de reducción en la tabla periódica

Como puedes ver en la tabla, los valores más positivos se encuentran a la derecha (oxidantes) y los más negativos a la izquierda (reductores): los metales tienen tendencia a perder electrones (uno los metales alcalinos, dos los alcalinotérreos, dada su estructura electrónica, etc), con lo que se oxidan y son reductores, mientras que los no metales tienen tendencia a ganarlos para completar su última capa electrónica, reduciéndose, por lo que son oxidantes.

Grupo Período	1	2	13	14	15	16	17	18
1	H 0,00							He
2	Li -3,05	Be -1,85	B	C	N	O +1,23	F +2,87	Ne
3	Na -2,71	Mg -2,36	Al -1,66	Si	P	S -0,48	Cl +1,36	Ar
4	K -2,92	Ca -2,87	Ga -0,49	Ge	As	Se -0,67	Br +1,09	Kr
5	Rb -2,93	Sr -2,89	In -0,34	Sn -0,14	Sb	Te -0,84	I +0,54	Xe
6	Cs -2,92	Ba -2,91	Tl -0,34	Pb -0,13	Bi +0,20	Po	At	Rn
7	Fr	Ra -2,92						

Capacidad oxidante y reductora

Cuanto más positivo es el potencial estándar de reducción, mayor tendencia hay a que se produzca la reducción. Por tanto, cada semisistema provoca la oxidación de cualquier otro con menor potencial de reducción, situado en la tabla por encima de él, y también la reducción de cualquier otro con mayor potencial de reducción, situado en la tabla por debajo de él.

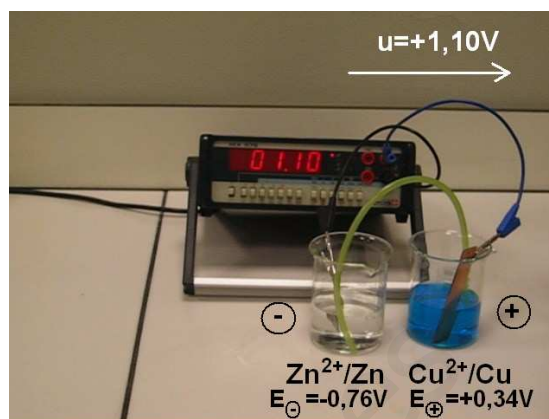
Es decir, cuanto mayor es el potencial de reducción de un semisistema, mayor es su capacidad oxidante, y cuanto menor es su potencial de reducción, mayor es su capacidad reductora.

Escala de potenciales estándar de reducción

Electrodo	Semirreacción de reducción	Eº/ V	Poder
Li ⁺ / Li	Li ⁺ + e ⁻ → Li (s)	-3,05	R E D U C T O R
K ⁺ / K	K ⁺ + e ⁻ → K (s)	-2,92	
Ca ²⁺ / Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ → Ca (s)	-2,76	
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e ⁻ → Na (s)	-2,71	
Mg ²⁺ / Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ → Mg (s)	-2,36	
Al ³⁺ / Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ → Al (s)	-1,68	
H ₂ O/ H ₂ ,OH ⁻ , Pt	2 H ₂ O + 2e ⁻ → H ₂ (g) + 2 OH ⁻ (aq)	-0,83	
Zn ²⁺ / Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ → Zn (s)	-0,73	
Cr ³⁺ / Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ → Cr (s)	-0,74	
Fe ²⁺ / Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ → Fe (s)	-0,44	
Co ²⁺ / Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ → Co (s)	-0,28	
Ni ²⁺ / Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ → Ni (s)	-0,25	
Sn ²⁺ / Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ → Sn (s)	-0,14	
Pb ²⁺ / Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ → Pb (s)	-0,13	
H ⁺ /H ₂ , Pt	2 H ⁺ + 2 e ⁻ → H ₂ (g)	0,00	
S, H ⁺ /H ₂ S, Pt	S (s) + 2H ⁺ (aq) + 2e ⁻ → H ₂ S (s)	+0,14	O X I D A N T E
Cu ²⁺ /Cu ⁺ , Pt	Cu ²⁺ (aq) + e ⁻ → Cu ⁺ (aq)	+0,15	
Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺ , Pt	Sn ⁴⁺ (aq) + 2e ⁻ → Sn ²⁺ (aq)	+0,15	
AgCl/Ag, Cl ⁻ , Pt	AgCl (s) + e ⁻ → Ag (s) + Cl ⁻ (aq)	+0,22	
Cu ²⁺ / Cu	Cu ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Cu (s)	+0,34	
O ₂ ,H ₂ O/OH ⁻ ,Pt	O ₂ (g) + 2 H ₂ O + 4 e ⁻ → 4 OH ⁻ (aq)	+0,40	
Cu ⁺ / Cu	Cu ⁺ (aq) + e ⁻ → Cu (s)	+0,52	
I ₂ /I ⁻ , Pt	I ₂ (s) + 2e ⁻ → 2 I ⁻ (aq)	+0,54	
Pt, Fe ³⁺ / Fe ²⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺	+0,77	
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	+0,80	
Br ₂ /Br ⁻ , Pt	Br ₂ (l) + 2e ⁻ → 2 Br ⁻ (aq)	+1,08	
O ₂ ,H ⁺ /H ₂ O,Pt	O ₂ (g) + 4 H ⁺ (aq) + 4 e ⁻ → 2 H ₂ O	+1,23	
Cl ₂ /Cl ⁻ , Pt	Cl ₂ (g) + 2e ⁻ → 2 Cl ⁻ (aq)	+1,36	

8.1 Potencial de una pila

Con los datos de la tabla de potenciales normales de reducción puede calcularse el voltaje que proporciona una pila formada por cualquier pareja de electrodos, y predecir la polaridad de los mismos. Para ello, no tienes más que escribir las reacciones del electrodo y sus respectivos potenciales, con los signos adecuados. El polo negativo será el electrodo de menor potencial, esto es, el más negativo (o menos positivo), que tenderá a ceder electrones; mientras que el polo positivo será el de mayor potencial (más positivo), que tenderá a captar electrones.



El voltaje de la pila será la diferencia de ambos potenciales, y la reacción global de la pila la suma de las correspondientes reacciones.

$$E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{mayor}} - E^{\circ}_{\text{menor}}$$

Fíjate en que solamente debes tener en cuenta que se mantiene el signo del dato del potencial estándar en el proceso en el que se produce la reducción, y se cambia en el caso en el que se produce la oxidación.

En la imagen puedes ver cómo se aplica a la pila Daniell.

$$E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{mayor}} - E^{\circ}_{\text{menor}} = 0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,10 \text{ V}$$

Potencial de una pila

Para calcular el potencial estándar de una pila, al potencial estándar mayor (reducción en el cátodo) se le quita el potencial estándar menor (oxidación en el ánodo), calculándose así la diferencia entre ambos valores, la diferencia de potencial.

Espontaneidad de las reacciones redox

Cuanto más tendencia a producirse tenga una reacción redox, ya que la diferencia de potenciales de reducción es mayor y más positivo es el potencial de la pila que se puede construir, más espontánea es y más negativa es la entalpía libre de reacción ΔG .

Hay una relación directa entre el potencial de pila y la entalpía libre de reacción: $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$ donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción ajustada de la pila, F es el Faraday (96540 culombios) y E° el potencial normal de la pila.

Además, hay que tener en cuenta que el potencial de la pila depende de las concentraciones iónicas en disolución. La ecuación de Nernst relaciona el potencial de una pila en condiciones estándar (E°) con el potencial si las concentraciones son diferentes (E), donde Q es el cociente de reacción:

$$E = E^{\circ} - \frac{2,303 RT}{nF} \log Q$$

¿Por qué se agotan las pilas?

Conforme se va produciendo la reacción de la pila, va disminuyendo la cantidad de reactivos y aumentando la de productos, con lo que el cociente de reacción aumenta y, de acuerdo con la ecuación de Nernst, el potencial de la pila E disminuye.

En consecuencia, las pilas van dando un voltaje menor a medida que se van utilizando, su espontaneidad va siendo menor (al disminuir E , aumenta ΔG) y la pila se agota.

Para medir concentraciones iónicas

El potencial de los electrodos depende de las concentraciones iónicas en disolución. De esta forma, el potencial de un electrodo de cobre es 0,34 voltios si la $[Cu^{2+}] = 1 \text{ mol/L}$, pero diferente en el resto de casos.

La ecuación de Nernst relaciona el potencial de una pila en condiciones estándar (E^0) con el potencial si las concentraciones son diferentes (E):

$$E = E^0 - \frac{2,3030RT}{nF} \log Q$$

donde Q es el cociente de reacción.

Por ejemplo, en la pila Daniell $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \leftrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$, se cumple que:

$$Q = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

Por tanto, si se sabe la $[Cu^{2+}]$ y se mide el potencial de la pila, se puede determinar la $[Zn^{2+}]$.

Este hecho permite disponer de **electrodos selectivos, cuyo potencial depende de la concentración de un ión concreto**. Si es sensible a la concentración de los iones hidrógeno y la escala de medida es logarítmica, se tiene un medidor de pH, un pHmetro, como el que tienes en la imagen.



8.2 Predicción de reacciones redox

Una de las aplicaciones más interesantes de la serie de potenciales estándar de reducción es la posibilidad de predecir si una reacción redox puede ocurrir espontáneamente o no. Con ese fin utilizarás la tabla de potenciales de reducción.

Una reacción redox es espontánea si es positivo el valor del potencial estándar de la pila que podrían formar las dos semirreacciones que constituyen la reacción redox tal como aparece en la reacción correspondiente.

Como ya viste en termoquímica, la espontaneidad de una reacción se relaciona con la variación de energía libre de la misma (ΔG). Debe existir, pues, una relación entre la ΔG de la reacción redox y el potencial que produce.

	Proceso espontáneo	Proceso no espontáneo	Equilibrio
ΔG^0	< 0	> 0	0
E^0	> 0	< 0	0

¿Cuándo se produce una reacción redox?

Se puede generalizar que si un semisistema tiene un potencial de reducción mayor que el de otro semisistema, en el primero se produce la reducción y en el segundo la oxidación. Por tanto, los semisistemas con potenciales muy positivos se usan como oxidantes y los que lo tienen muy negativo, como reductores.

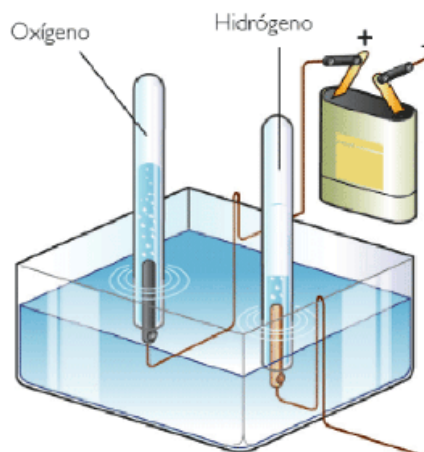
9. Procesos electrolíticos

En las cubas electrolíticas se producen reacciones redox no espontáneas. La energía necesaria se aporta en forma de energía eléctrica. Es decir, se trata del proceso inverso de las pilas electroquímicas.

En la tabla puedes ver la comparación de las características de una pila y de una cuba electrolítica:

Pila voltaica	Cuba electrolítica
La reacción redox es espontánea	La reacción redox no espontánea
La reacción química produce una corriente eléctrica	La corriente eléctrica produce una reacción química
Se convierte la energía química en eléctrica	Se convierte la energía eléctrica en química
El ánodo es el polo negativo	El ánodo es el polo positivo
El cátodo es el polo positivo	El cátodo es el polo negativo
Hay dos electrolitos	Hay un solo electrolito

Uno de los procesos electrolíticos más conocidos es la descomposición del agua en sus elementos. Para ello, se añade un poco de ácido sulfúrico al agua para que conduzca la corriente eléctrica, y se hace el montaje de la figura. Fíjate en que el volumen de H_2 desprendido es el doble que el de O_2 , con lo que se demuestra la composición de la molécula de agua (doble cantidad de sustancia de un elemento que del otro).



Electrolisis del NaCl fundido

En el cátodo, que en la cuba es el polo negativo, se produce la reducción del Na^+ a $Na(s)$, y en el ánodo, el polo positivo en la cuba, la oxidación del Cl^- a cloro gas. Esta reacción no es espontánea, ya que a la temperatura de la experiencia ($600\text{ }^\circ\text{C}$) ΔG tiene un valor de 323 kJ/mol , energía que se debe suministrar por medio de la corriente eléctrica si se quiere descomponer 1 mol de $NaCl$. Como los productos obtenidos, $Na(s)$ y $Cl_2(g)$, se recombinarían espontáneamente, se deben obtener por separado.

Electrolisis del NaCl disuelto

Si se electroliza una disolución de NaCl, los productos obtenidos son distintos, como puedes ver en el vídeo, ya que además de los iones Cl^- y Na^+ hay también iones H^+ y OH^- , que intervienen en el proceso redox total.

En estos casos en los que hay varias posibilidades de reacción, se descargan en los electrodos los iones que menor energía eléctrica necesitan para hacerlo. En el caso anterior, se descargan Cl^- y H^+ , formándose $\text{Cl}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2(\text{g})$, como se comprueba experimentalmente, ya que es más fácil reducir H^+ que Na^+ , dados sus potenciales estándar (el potencial de reducción H^+/H_2 es de 0 V, mientras que el de Na^+/Na es de -2,71 V).

9.1 Ley de Faraday

El proceso en que un metal X se deposita en un electrodo por procedimientos electrolíticos se puede representar mediante la ecuación $\text{X}^{n+}(\text{aq}) + n e^- \rightarrow \text{X}(\text{s})$, lo que significa que por cada mol de X depositado habrán circulado n moles de electrones.

La carga eléctrica contenida en un mol de electrones se obtiene multiplicando la carga del electrón (**e**) por el número de Avogadro (**N_A**). La nueva constante obtenida se denomina Faraday (**F**).

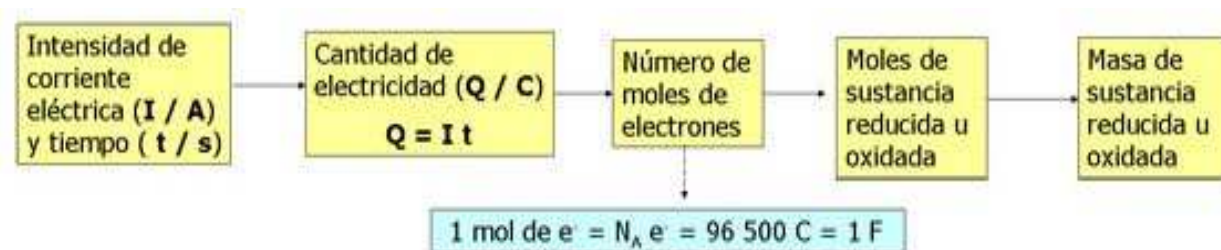
$$1F = eN_A = 1,602 \cdot 10^{-19} \frac{\text{C}}{e^-} 6,023 \cdot 10^{23} \frac{e^-}{\text{mol}}$$

$$1F = 96487 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \approx 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$$

Es decir, para depositar un mol de X se necesitan n faradays (96500 C). Como la proporción de reacción es constante, si circula una intensidad de corriente **I** durante un tiempo **t**, la carga eléctrica **Q** será **Q = I t** y depositará una masa **m** del metal de masa molar **M**. En consecuencia:

$$\frac{M}{nF} = \frac{m}{It}$$

Esta relación fue descubierta hacia 1832 por el físico inglés M. Faraday y recibe el nombre de **ley de Faraday**. Esta ley se aplica al desprendimiento de cualquier elemento, tanto en el cátodo, caso de la deposición de metales, como en el ánodo, caso de los gases. En el esquema puedes ver la ley de Faraday, indicándose en cada caso la magnitud y su unidad.



$$m \text{ g de } X \frac{1 \text{ mol de } X}{M \text{ g de } X} \frac{n \text{ mol de } e^-}{1 \text{ mol de } X} \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol de } e^-} = I t \text{ culombios}$$

10. Aplicaciones de las reacciones redox

Tipos de pilas

Evidentemente, interesan pilas que tengan una diferencia de potencial elevada, para que puedan realizar el máximo trabajo eléctrico posible. Además, su construcción debe ser sencilla y han de resultar de fácil manejo.

La **pila Daniell** es un ejemplo de pila húmeda y no posee estas características, ya que es frágil e incómoda (¿imaginas tener que llevar semejante dispositivo de un sitio a otro?). Igual sucede con la **pila Leclanché**, que usa un electrodo de cinc y otro de carbono, rodeado este último por dióxido de manganeso con cloruro amónico como electrólito.

Las pilas que más se usan y que ya conoces son las **pilas secas**, que son una modificación de la pila Leclanché en la que la disolución se ha sustituido por una pasta sólida. El potencial de esta pila es de 1,5 voltios y es independiente del tamaño o cantidad de reactivos que lleve, ya que con el tamaño aumenta la corriente eléctrica que produce, pero no el voltaje entre los electrodos. Por supuesto, como los reactivos se van transformando con el uso, llega un momento en que la pila se agota (está descargada).

Otras pilas de este tipo son las **pilas alcalinas** de manganeso-cinc ($\text{MnO}_2\text{-Zn}$) y de cadmio-mercurio (Cd-HgO), en las que las reacciones se producen en medio básico, caracterizadas por mantener un voltaje más elevado durante un tiempo mayor.

Existen otras pilas, llamadas secundarias, **acumuladores** o **baterías**, capaces de regenerar los reactivos por aplicación de corriente eléctrica. Cuando se descargan, la energía química se transforma en eléctrica, mientras que se produce el proceso contrario en la carga. Un ejemplo muy utilizado es la batería del teléfono móvil.

En la simulación siguiente tienes un panorama general de los tipos de pilas que hay en el mercado. Es importante que diferencies los tipos que hay, además de alguna de sus ventajas e inconvenientes, así como su uso.



Para que la Torre Eiffel no se oxide

Como sabes, la Torre Eiffel es una enorme estructura de hierro considerada como el símbolo de París. Se construyó en poco más de dos años y se inauguró en 1889, con motivo de la Exposición Universal que ese año tuvo lugar en París. Tiene 325 metros de altura hasta la punta de la antena, y durante más de cuarenta años fue el edificio más alto del mundo.



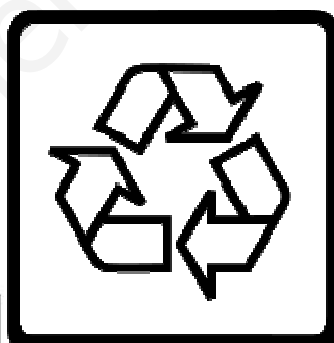
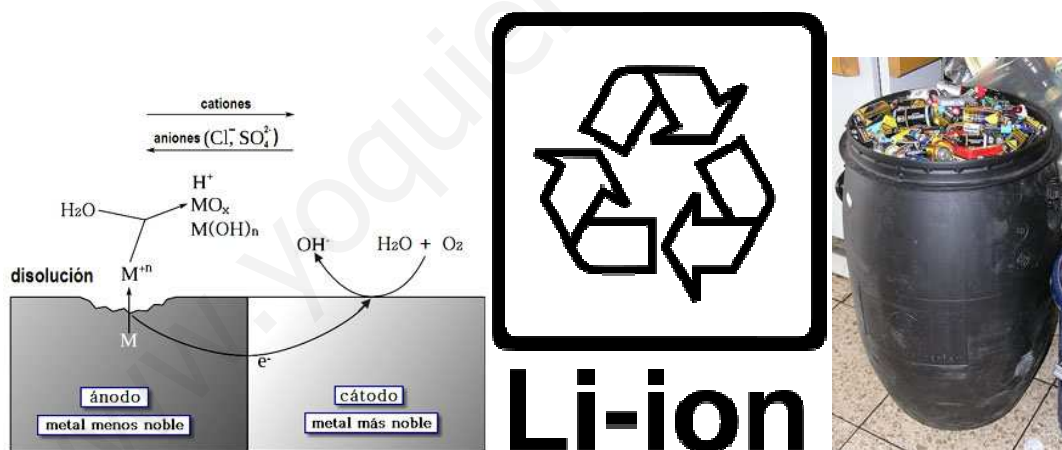
Para evitar que el hierro se oxide y se debilite, necesita un mantenimiento global cada 7 años, en que se gastan nada menos que 70 toneladas de pintura, ya que se debe pintar una superficie de 200 000 m².

Si se hubiera pintado después de un galvanizado (tratamiento anticorrosión), se ahorrarían 10 millones de euros cada 7 años, porque no haría falta más que retocar la pintura.

Prevención de la corrosión

Es imprescindible que los metales no se oxiden para que mantengan sus propiedades mecánicas: si se oxidasen las vigas de hierro, los edificios podrían caer. Existen muchos tipos de tratamiento: pintar el metal, recubrirlo con una capa de otro metal más resistente, o bien protegerlo de la forma que puedes ver en la imagen.

Fíjate en que el metal más noble no se oxida, sino que lo hace el menos noble (el más reactivo). Por ejemplo, las conducciones de hierro se pueden proteger con ánodos de cinc, que se van oxidando y que cada cierto tiempo hay que reemplazar.



Li-ion

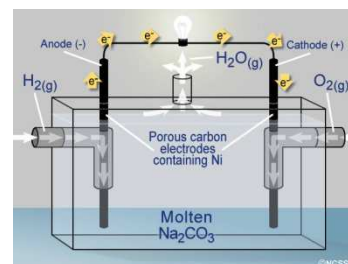


Reciclaje de pilas

En España se consume anualmente una enorme cantidad de pilas, así que puedes hacerte una idea de las que se utilizan en el mundo. Es necesario reciclarlas (fíjate en el símbolo de reciclado de las pilas de litio), llevándolas a contenedores que se tratan en plantas especializadas. De esta forma se evita que los metales pasen a las corrientes de agua y al terreno si se depositan en vertederos.

Pilas de combustible

Son dispositivos en los que la fuente de energía química que produce la corriente eléctrica se almacena en depósitos externos, que se pueden recargar. Actualmente ya hay autobuses de hidrógeno circulando por muchas ciudades. En el simulador puedes ver su funcionamiento.



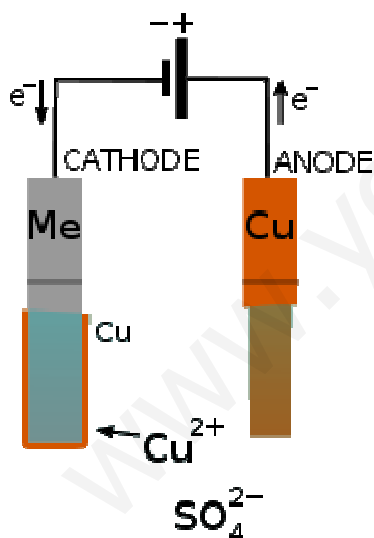
Síntesis electrolítica del aluminio

Una gran cantidad de metales y productos químicos industriales importantes se obtienen por electrolisis (aluminio, sodio, cloro, hidróxido de sodio, etc).

El método de producción del aluminio no es precisamente moderno, ya que el método industrial utilizado es el proceso Bayer, que fue patentado por Karl Bayer en 1889. La bauxita, utilizada como materia prima, se transforma en alúmina, Al_2O_3 , que se utiliza para producir aluminio mediante electrólisis según el proceso denominado de Hall-Heroult. Para ello se disuelve en un baño fundido de criolita (Na_3AlF_6) y se electroliza en una celda electrolítica usando electrodos de carbono, siendo la reacción producida:



Por el elevado punto de fusión, el consumo energético necesario para obtener aluminio es muy elevado y lo convierte en uno de los metales más caros de obtener, resultando mucho más rentable el reciclado del mismo (¡hay que reciclar las latas de refrescos!).



Recubrimientos metálicos

La galvanoplastia es una de las aplicaciones más importantes. Consiste en aplicar una delgada capa de metal sobre una superficie conductora de corriente: el cromado da a los metales una superficie brillante, el acero se galvaniza con cinc para protegerlo de la corrosión, los metales se platan o doran por galvanoplastia, etc.

El objeto que va a recubrirse hace de cátodo en el circuito, y se sumerge en un baño electrolítico que contiene los iones que se desea depositar. Controlando la intensidad de la corriente y el tiempo de electrolisis se puede fijar el espesor y cantidad de capa depositada.

En la imagen puedes ver el cobreado de un metal: se oxida el cobre del ánodo, que pasa en forma de iones a la disolución, y se deposita en el cátodo sobre el metal a recubrir de cobre.

La batería de los coches

El modelo de acumulador más tradicional es el de plomo: la batería de acumuladores de los coches está formada por seis acumuladores de plomo asociados en serie, siendo su voltaje de 12 voltios.

El electrodo positivo es de dióxido de plomo, y el negativo de plomo, sumergidos en una disolución de ácido sulfúrico.

El estado de la batería se comprueba por la densidad del electrolito: una densidad baja indica que la concentración de sulfúrico es pequeña y la batería está parcialmente descargada (la disolución de sulfúrico es más densa que el agua). También lo indica la aparición de un precipitado blanco de sulfato de plomo en los electrodos.

En la simulación tienes una información sencilla y completa del funcionamiento de la batería de los coches.

consumer.es EROSKI
Información útil para la vida cotidiana



Baterías de coche

www.yoquieroaprobar.es

Tema 7. Estructura atómica y sistema periódico

En cursos anteriores ya has estudiado los aspectos básicos de la estructura atómica, que se establecieron entre finales del siglo XIX y principios del XX. En la tabla siguiente se resumen las características de las partículas fundamentales.

Nombre	Símbolo	Carga/C	Carga relativa	Masa en reposo/kg	Masa en reposo/u	Masa en reposo aproximada/u
Electrón	e ⁻	-1,60 10 ⁻¹⁹	-1	9,109 10 ⁻³¹	0,0005	0
Protón	p ⁺	1,60 10 ⁻¹⁹	1	1,672 10 ⁻²⁷	1,0066	1
Neutrón	n	0	0	1,675 10 ⁻²⁷	1,0084	1

Recordarás que el modelo nuclear de Rutherford (1911) proponía que los electrones giraban alrededor del núcleo en órbitas circulares. En el núcleo central se encontraban los protones (los neutrones no se descubrieron hasta 1932).



Forma de representar un átomo de un elemento



- X Símbolo del elemento
- A Número másico ($A = p + n$)
- Z Número atómico ($Z = p$)

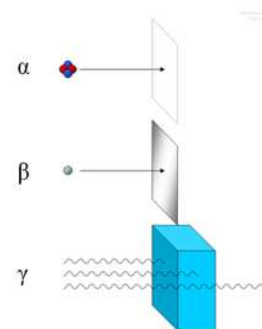
También sabes que la partícula que caracteriza a los elementos químicos es el número de protones nucleares, magnitud llamada **número atómico**. Hay átomos del mismo elemento que tienen diferente número de neutrones -¡los **isótopos**!- y que tienen diferente número de electrones - **iones**, positivos o negativos, cuando se pierden o ganan electrones-.

Sin embargo, debes tener presente que el modelo actual se utiliza porque explica adecuadamente las observaciones experimentales, ya que los modelos fueron cambiando conforme se iban descubriendo nuevos hechos que exigían su modificación.

¿Por qué es estable el núcleo?

Si te paras a pensar un momento, seguro que te das cuenta de por qué se ha planteado la pregunta. Efectivamente, en el núcleo hay protones, de carga positiva, concentrados en un volumen muy pequeño, ya que el radio del núcleo viene a ser la diezmilésima del radio del átomo. Por tanto, ¡las fuerzas repulsivas deben ser enormes!

Pero la presencia de neutrones en el núcleo estabiliza los núcleos mediante fuerzas atractivas nucleares, muy intensas pero de corto alcance (teoría del **campo mesónico de Yukawa**). Eso sí, cuando el número de protones va siendo muy grande, los núcleos se van inestabilizando, convirtiéndose en radiactivos.

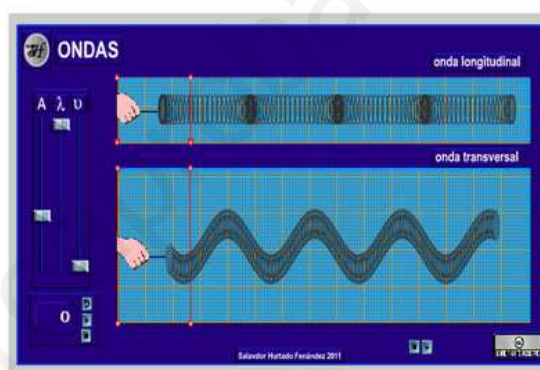
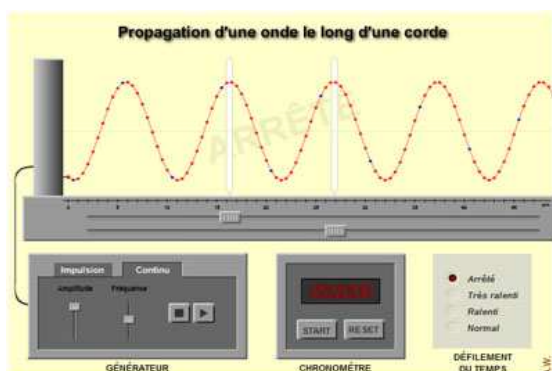


1. Cuantización de la energía

Ondas

La energía se puede transferir entre dos puntos por desplazamiento de materia -un choque, por ejemplo- o mediante un movimiento ondulatorio, una onda, sin desplazamiento de materia. Aunque se estudian en la Física de 2º de Bachillerato, ahora vas a ver dos simulaciones con objeto de que reconozcas sus características fundamentales: tipo de onda, amplitud, longitud de onda, frecuencia, número de ondas y velocidad.

En la primera puedes ver la propagación de un onda en una cuerda. Deteniendo la onda y moviendo las barras deslizadoras puedes determinar la **longitud de onda**, que es la mínima distancia entre dos puntos que se encuentran en el mismo estado de vibración. La **frecuencia** indica la cantidad de ondas que se produce por segundo (su unidad es el hertzio, Hz o s^{-1}), y el **número de ondas** la cantidad de ondas por unidad de longitud (habitualmente, cm^{-1}).



Fíjate en que tanto al producirse un pulso o la onda continua, los puntos de la cuerda vibran perpendicularmente a la dirección de movimiento de la onda, pero no avanzan en esa dirección. Puedes modificar la amplitud y la frecuencia, y determinar los valores de la longitud de onda, la velocidad y el número de ondas.

En la segunda simulación puedes ver cómo se generan ondas en un muelle, diferenciando ondas longitudinales (desplazamiento de la onda en la dirección de la vibración) o transversales (en direcciones perpendiculares).

Por último, hay un tipo especial de ondas que no necesitan materia para propagarse: son las **ondas electromagnéticas**, originadas por la propagación de un campo eléctrico y otro magnético perpendiculares. El caso más conocido es la luz, que se propaga en el vacío a $3 \cdot 10^8$ m/s, pero hay otros tipos de ondas electromagnéticas que te resultarán muy conocidos, como puedes ver en la presentación (ondas de radio, microondas, rayos X, etc).

Fotones

Algunos hechos experimentales descubiertos a partir de la mitad del siglo XIX sugerían que la energía radiante -por ejemplo, la luz-, no se transmitía de forma continua, sino que lo hacía en paquetes discretos (fotones).

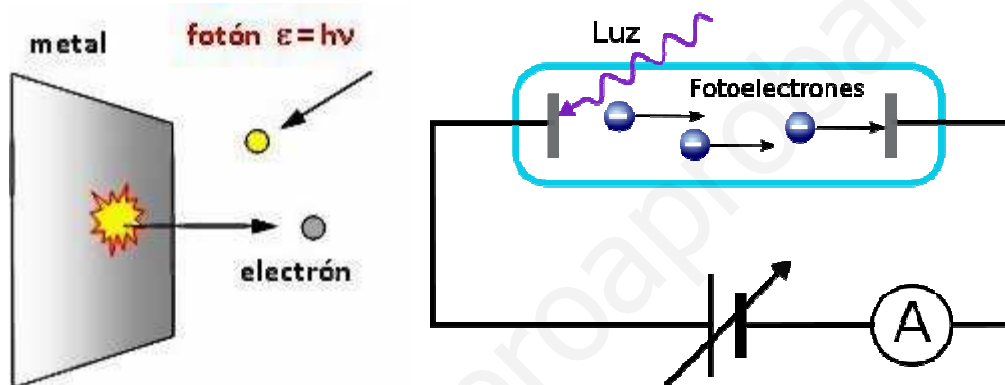
Observando la **radiación del cuerpo negro**, Planck postuló en 1900 que la energía absorbida o emitida por la materia no es continua (no se puede absorber o emitir cualquier cantidad de

energía), sino que se transfiere en unidades elementales de energía, **cuantos de energía** o **fotones**.

La energía de un fotón es $E = h\nu$, donde h es la constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Js) y ν es la frecuencia de la energía radiante absorbida o emitida.

De acuerdo con la física de las ondas, la energía transferida en forma de radiación viene caracterizada por su longitud de onda λ y su frecuencia ν , relacionadas de la forma $\lambda = v/\nu$, donde v es la velocidad de desplazamiento de la onda (en el caso de la radiación electromagnética es la velocidad de la luz, c).

Posteriormente, **Einstein** estudió el **efecto fotoeléctrico** (emisión de electrones por algunos metales al incidir luz sobre ellos), y le dio una explicación basándose en la cuantización propuesta por Planck. Precisamente por eso recibió el premio Nobel en 1921.



1.1 Espectros atómicos

Uno de los avances fundamentales en el conocimiento de la estructura atómica vino originado por el trabajo de los espectroscopistas, que durante la segunda mitad de siglo XIX se dedicaron a recoger las impresiones fotográficas que dejaba la radiación (habitualmente luz) emitida por los diferentes elementos químicos conocidos. Esos registros se conocen con el nombre de **espectros**. Para obtenerlos, se comunicaba una gran cantidad de energía a la sustancia, mediante calor o chispa eléctrica, y utilizando un espectroscopio se analizaba y registraba la radiación emitida.

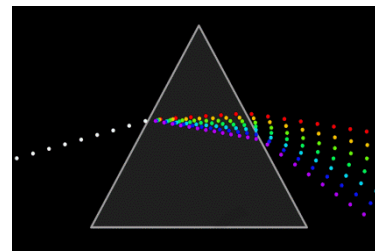
Cuando se calienta sodio o una sal de sodio a la llama, se emite un luz amarillo-naranja muy intensa. En otros casos, la luz es verde, o de otros colores. Y en otras ocasiones, la radiación emitida no es visible por el ojo humano.

También se puede comunicar energía eléctrica utilizando una bobina de Ruhmkorff: si se conectan los extremos de un tubo de descarga, en lugar de formarse un arco eléctrico se produce luz de colores diferentes según cuál sea el gas que hay en el tubo.

La energía de la radiación emitida viene dada por la expresión $E = h\nu = hc/\lambda$, donde E es la energía (J), h es la constante de Planck, ν es la frecuencia (Hz), λ es la longitud de onda (m) y c la velocidad de la luz ($3 \cdot 10^8$ m/s).

De esta ecuación se deduce que la energía de una radiación electromagnética es directamente proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda. La radiación infrarroja es de menor frecuencia que la visible, y ésta menor que la ultravioleta y los rayos X. De ahí que los rayos X sean más nocivos para la salud que la radiación infrarroja o la luz emitida por una bombilla.

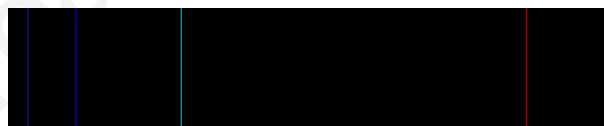
En el caso de la luz, el espectro es continuo, con radiaciones de todas las frecuencias. Pero al calentar un elemento gaseoso hasta que llega a la incandescencia, se produce una emisión de luz que, al hacerla pasar por un prisma, se descompone en forma de un espectro discontinuo, que consta de una serie de líneas correspondientes a determinadas frecuencias y longitudes de onda.



A este tipo de espectros se les conoce como **espectros de emisión**, y tienen como característica fundamental que cada elemento químico presenta un espectro característico propio, específico y diferente de los del resto de elementos, que sirve como "**huella digital**" permitiendo identificarlo fácilmente. De esa forma se descubrió el helio, identificando un elemento desconocido al realizar el análisis espectral de la radiación solar durante un eclipse de sol en 1868.

La ecuación de Rydberg

El espectro más sencillo y estudiado es el del hidrógeno. Las líneas que aparecen en la imagen corresponden a la zona visible, y forman la llamada serie de Balmer. Hay otra serie en la zona ultravioleta, más energética (serie de Lyman) y tres más en el infrarrojo (series de Paschen, Brackett y Pfund).



Analizando las longitudes de onda de las radiaciones emitidas, Balmer obtuvo en 1885 una ecuación puramente experimental que permitía reproducir las líneas correspondientes a las cinco series, en la que R es la constante de Rydberg ($1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$).

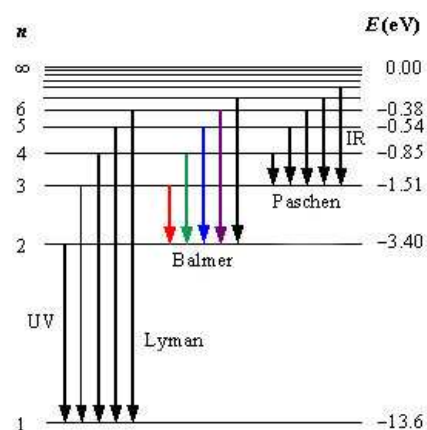
$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Para la serie de Lyman, $n_1=1$ y $n_2=2,3,4,5,\dots$. Para las de Balmer, Paschen, Brackett y Pfund, n_1 es 2, 3, 4 ó 5, respectivamente, y n_2 es un número entero mayor que n_1 .

2. El modelo de Bohr

En 1913, Bohr aplicó la teoría cuántica de Planck y las leyes de la mecánica de Newton al modelo atómico de Rutherford, proponiendo que el átomo está cuantizado; es decir, que **el electrón no puede girar a cualquier distancia del núcleo ni tener cualquier energía, sino solamente algunas de entre todas las posibles.**

Este modelo se basa en **tres postulados**:



1. El electrón gira alrededor del núcleo en órbitas circulares estacionarias, en las que el electrón es estable y no emite energía.
2. Solamente son posibles las órbitas en las que el momento angular del electrón es un múltiplo entero de $h/2\pi$. Es decir, $mvr = nh/2\pi$
3. Cuando un electrón pasa de una órbita a otra de menor energía, la diferencia energética se emite en forma de fotones, de acuerdo con la ecuación de Planck, dando lugar a los espectros de emisión.

El primer principio va en contra de la física clásica, ya que las partículas cargadas, como los electrones, cuando llevan movimiento acelerado pierden energía, por lo que el electrón debería caer sobre el núcleo. Y el segundo no tiene ninguna base física, ya que Bohr lo introdujo para ajustar sus cálculos a los resultados experimentales.

Cuando se resuelve el planteamiento matemático del modelo, se obtiene que tanto el radio de giro del electrón en las órbitas como sus energías respectivas dependen de un número, **n**, que limita las posiciones y energías del electrón en el átomo. Tiene valores enteros a partir de 1, y se llama **número cuántico principal**.

$$r = a_0 n^2$$
$$E = -\frac{E_0}{n^2}$$

donde a_0 y E_0 son los valores del radio de giro y de la energía del electrón en la primera órbita, con $n=1$ y tienen unos valores de 0,529 angstroms y -13,6 eV respectivamente.

Observa que al aumentar n las órbitas se van haciendo más grandes (con radios $a_0, 4a_0, 9a_0, 16a_0$, etc).

Cuando un electrón pasa de una órbita en la que tiene más energía (n_2) hasta otra de menor energía (n_1 , más interna), emite la energía radiante correspondiente a esa diferencia energética $\Delta E = E_2 - E_1$. Teniendo en cuenta la ecuación de Planck:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -\frac{E_0}{n_2^2} - \left(-\frac{E_0}{n_1^2}\right) = E_0 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

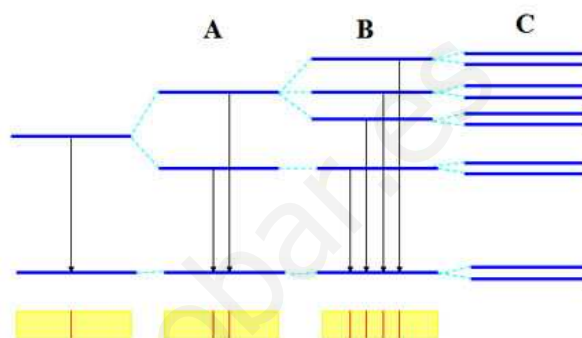
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{E_0}{hc} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

Éste fue el **gran éxito de Bohr**: aplicando su método, llegó a obtener la misma ecuación experimental a que habían llegado los espectroscopistas, con los mismos valores de la constante R y de los números n_1 y n_2 . ¡Pero ahora tenían un significado físico, relacionado con la situación y energía de los electrones en el átomo!

Como habrás observado, se habla de **órbitas** y de **niveles de energía** de forma prácticamente indistinta: en un caso se hace referencia a la situación de electrón en el átomo, y en el otro a la energía que tiene en cada una de ellas. En la imagen puedes ver el origen de las series espectrales del hidrógeno.

2.1 Números cuánticos

Al ir mejorando la calidad de los espectroscopios utilizados, se observó que algunas de las líneas que aparecían en los espectros en realidad estaban formadas por dos líneas muy juntas. Es decir, donde había una única transición entre niveles energéticos, en realidad había dos, lo que significa que no había un único nivel energético inicial, sino dos de energía muy parecida (A en la imagen).



Para explicar este hecho experimental, Sommerfeld completó el modelo de Bohr, proponiendo que los electrones podían moverse en órbitas elípticas, además de en circulares. Para ello, tuvo que introducir un número relacionado con la excentricidad de la elipse, **l** o **número cuántico secundario**, que toma valores entre 0 y $n-1$.

De esta forma, si $n=2$, puede haber dos órbitas, con $l=0$ o con $l=1$: precisamente los dos niveles de origen en las transiciones energéticas hasta la órbita con $n=1$.

Por otra parte, al realizar los espectros bajo la influencia de un campo magnético se observaba otro desdoblamiento de líneas en tres, cinco o siete (efecto Zeeman). En consecuencia, el nivel energético de origen se desdobla en tres, cinco o siete niveles energéticos donde solamente hay uno sin campo magnético.

Es necesario un nuevo número cuántico para dar cabida a este hecho: el **número cuántico magnético m**, que depende del valor de l , y toma valores entre $-l$ y $+l$ pasando por 0. Está relacionado con la orientación espacial de las órbitas.

Fíjate en la imagen: la parte A corresponde al espectro de emisión sin campo magnético, mientras que la parte derecha se ha realizado con campo magnético. Donde hay tres niveles con la misma energía (se llaman **degenerados**), se desdoblan en tres niveles de energía diferente, que dan lugar a tres líneas espectrales. Como las energías de esos niveles son muy parecidas, las tres diferencias de energías también lo son, y las tres líneas espectrales están muy juntas en el registro espectral.

Por último, observa en C que todos los niveles se desdoblan en dos. Este hecho está relacionado con una propiedad del electrón llamada **spin**.

Los números cuánticos

La situación y energía del electrón en el átomo de hidrógeno viene determinada por tres números cuánticos:

- **n**, número cuántico **principal**, que toma valores enteros 1, 2, 3, etc.
- **l**, número cuántico **secundario**, que para cada valor de n toma valores desde 0 hasta n-1.
- **m**, número cuántico **magnético**, que para cada valor de l toma valores -l, ..., 0, ..., +l.

3. Mecánica cuántica ondulatoria

A pesar de las sucesivas correcciones del modelo atómico de Bohr, éste se manifestaba insuficiente para dar una explicación de todos los fenómenos y experiencias a escala atómica, además de no ser aplicable a átomos con más de un electrón.

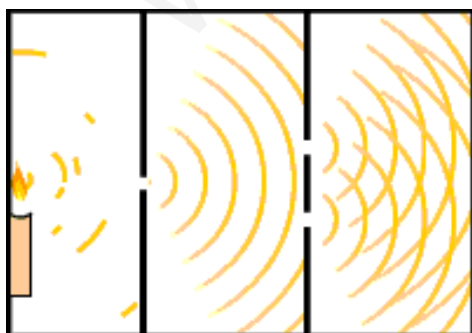
La necesidad de introducir, de forma un tanto arbitraria, nuevos números cuánticos para poder explicar los nuevos hechos experimentales mediante la teoría original de Bohr es consecuencia del hecho de que ésta es una aplicación de las ideas cuánticas a la mecánica clásica. Es decir, los principios y leyes de la escala macroscópica se aplican a escala microscópica con algunas correcciones, cuando lo que se ha de cambiar es el planteamiento del problema, **un nuevo "punto de vista" bajo el cual observar el fenómeno.**

Junto con la ecuación de Planck, dos ideas surgidas después de 1920 dieron origen a un nuevo planteamiento para elaborar un modelo de átomo, la **mecánica cuántica ondulatoria**:

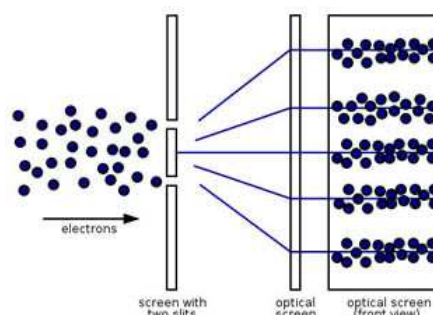
- La **dualidad onda-corpúsculo** de **De Broglie**.
- El **principio de incertidumbre** de **Heisenberg**.

3.1 Hipótesis de De Broglie

En 1923, De Broglie lanzó la hipótesis de que la materia en general también presenta el doble comportamiento que presentaba la luz, esa dualidad onda-corpúsculo. No se quedó en el planteamiento cualitativo, extraordinariamente atrevido, sino que lo reflejó en la expresión $\lambda = h/mv$, en la que m es la masa de la partícula, v la velocidad con la que se mueve y λ la longitud de onda asociada a su movimiento. Esta hipótesis fue comprobada experimentalmente por Davidson y Germer en 1927, que observaron que una corriente de electrones se difractaba, fenómeno típicamente ondulatorio.



Fíjate en las imágenes. A la izquierda se ve la experiencia de las dos rendijas de Young con una fuente de luz, de manera que interfieren los dos haces de luz. A la derecha se observa el comportamiento ondulatorio de una corriente



de electrones que pasa a través de dos rendijas, dando lugar a bandas de interferencia en la pantalla en la que inciden los electrones.

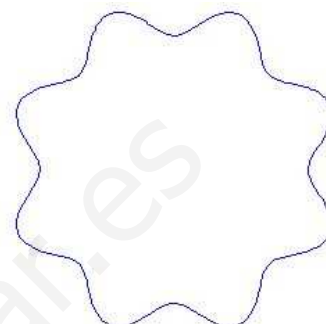
En el caso de un electrón que se mueva a una velocidad que sea la décima parte de la de la luz, su onda asociada tiene una λ de 0,242 angstroms, del orden del tamaño de la zona en la que se mueve el electrón del átomo de hidrógeno. Solamente tienes que sustituir en la expresión de De Broglie los valores de la masa del electrón ($9,1 \cdot 10^{-31}$ kg), la constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Js) y la velocidad de la luz ($3 \cdot 10^8$ m/s).

La hipótesis de De Broglie y el modelo de Bohr

Si consideras un electrón que gira en una órbita circular, como proponía Bohr, pero tienes en cuenta su naturaleza ondulatoria -la onda asociada a su movimiento-, la longitud de la trayectoria circular debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda para que la órbita sea estable, como puedes ver en la imagen.

$$2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{mv} \qquad mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

Fíjate en que la conclusión que se alcanza es precisamente el segundo postulado de Bohr.



3.2 Principio de incertidumbre de Heisenberg

Enunciado por Heisenberg en 1927, el principio de **incertidumbre** o de **indeterminación** afirma que no se puede conocer a la vez y con total exactitud la posición de una partícula en movimiento y cualquier magnitud relacionada con su velocidad (velocidad, energía cinética ó momento lineal mv). El producto de los errores cometidos en el caso de posición y velocidad es de:

$$\Delta x \Delta v \geq \frac{h}{4\pi m}$$

El carácter ondulatorio del electrón viene asociado cualitativamente a la idea de una cierta deslocalización que impide situar al electrón en un punto determinado, e introduce un grado de indeterminación en el movimiento que puede seguir el electrón, que, en consecuencia, carece de una trayectoria absolutamente determinada.

Una forma de interpretar esta indeterminación es que es una consecuencia del mismo proceso de medida, que, como toda interacción, perturba aquello que se observa, y que solamente **se manifiesta en partículas de masa muy pequeña que se mueven a altas velocidades**.

De forma simplificada, es imposible "ver" un electrón, porque habría que "iluminarlo", de manera que el electrón absorbería la radiación incidente, incrementaría enormemente su energía cinética y cambiaría su posición, con lo que no podríamos saber dónde estaba. Naturalmente, este hecho es inapreciable en la vida ordinaria (¡tu posición no cambia porque estés expuesto a la luz del sol!).

La consecuencia más importante es que hay que **modificar el concepto de órbita** del modelo de Bohr-Sommerfeld, ya que en una órbita se sabe con total exactitud dónde está el electrón -su radio de giro- y la energía que tiene.

La mecánica cuántica propone el **concepto de orbital**, relacionándolo con la zona del espacio en la que es muy probable encontrar al electrón, por lo que se habla de "nube" electrónica. Es decir, no hay total seguridad sobre su situación, manteniéndose un cierto grado de "incertidumbre".

Al sustituir el valor de la masa del electrón en el principio de incertidumbre, se obtiene que $\Delta x \Delta v \geq 5,76 \cdot 10^{-5}$. Es decir, un error en la posición del orden de 1 angstrom (10^{-10} m), que supone prácticamente el desconocimiento de la situación del electrón, ya que el tamaño del átomo de hidrógeno es de ese orden, lleva a un error en la velocidad de $5,76 \cdot 10^5$ m/s. Considerando que la velocidad media del electrón es del orden de $3 \cdot 10^6$ m/s (la centésima parte de la velocidad de la luz), el error en la velocidad es del orden del 20%.

4. Orbitales atómicos

El desarrollo de la mecánica cuántica ondulatoria lo realizaron Heisenberg, Dirac y Schrödinger hacia 1927. Su planteamiento excede con mucho los límites del Bachillerato, por lo que solamente vas a ver algunas de las ideas de partida, así como las conclusiones más importantes necesarias para estudiar la estructura electrónica de los átomos.

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0$$

Ψ : función de onda

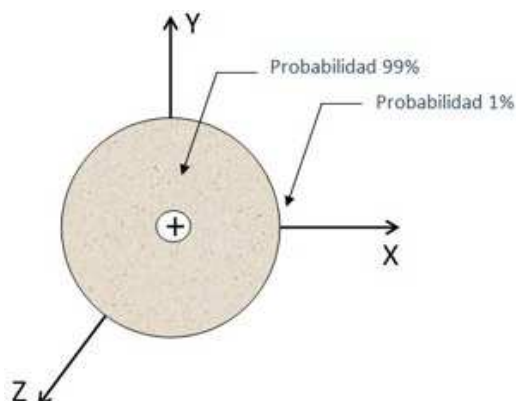
m : masa del electrón

h : constante de Planck

E : energía total del electrón (dependen de sus coordenadas x, y, z)

V : energía potencial del electrón (dependen de sus coordenadas x, y, z)

- Se aplica al átomo de hidrógeno, con un solo electrón, y se basa en la **resolución de una ecuación** que proporciona como resultados las funciones de onda, llamadas funciones orbitales, que representan los posibles estados del electrón en el átomo. A la vez, se obtiene la energía del electrón en cada una de esos estados. En la imagen puedes ver la **ecuación de onda de Schrödinger**, en la que m es la masa del electrón y h la constante de Planck.
- Las **funciones orbitales** se suelen llamar orbitales, y son funciones matemáticas ondulatorias muy complejas.
- Dependen del valor de **tres números**, llamados **números cuánticos**, que tienen exactamente los mismos nombres y valores que los obtenidos aplicando el modelo de Bohr. Aparecen al resolver la ecuación de onda, no de forma arbitraria como sucede en el modelo de Bohr.
- El **significado físico** lo proporciona el cuadrado de Ψ . Para cada punto del espacio, indica la probabilidad de que un electrón se encuentre en ese punto. Por tanto, **se sustituye el concepto de trayectoria definida por una partícula por el de probabilidad de localizarla en una determinada región del espacio**.



Concepto de orbital o función orbital

Se entiende por **orbital** la función matemática que describe cada uno de los **posibles estados del electrón en un átomo**, caracterizados por los valores de los números cuánticos $\Psi(n, l, m)$. Para tener una idea visual de su significado, también se suele llamar orbital a la **zona del espacio en la que es muy probable encontrar un electrón**. Se delimita por una superficie dentro de la cual hay un 95% o 99% de probabilidad de encontrar al electrón. Dependiendo de cuál sea el orbital, tiene formas y tamaños diferentes.

¿Orbitales vacíos?

Aunque se dice habitualmente que un orbital está vacío, **la terminología no es correcta**. La situación de un electrón en un átomo queda descrita mediante una función orbital (un orbital): si no hay electrón, no hay orbital. Por tanto, no es lo más adecuado representar los orbitales mediante cajas, vacías o con electrones, pero se utiliza con frecuencia, ya que permite visualizar de una forma sencilla la situación de los electrones en los átomos.

4.1 Números cuánticos y orbitales

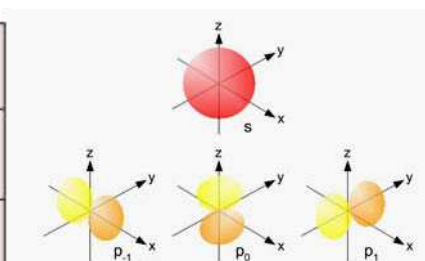
Los orbitales se nombran indicando el valor de n y una letra dependiendo del valor de l (**s** si $l=0$; **p** si $l=1$; **d** si $l=2$ y **f** si $l=3$). En la tabla adjunta se detallan los nombres de todos los orbitales posibles hasta $n=4$. En el caso de los orbitales p , se indica con un subíndice la orientación, x , y ó z (no es necesario que sepas los nombres exactos de los orbitales d ó f).

n	l	m	orbital
1	0	0	1s
2	0	0	2s
	1	-1,0,1	2p (2p _x , 2p _y , 2p _z)
3	0	0	3s
	1	-1,0,1	3p (3p _x , 3p _y , 3p _z)
	2	-2,-1,0,1,2	3d
4	0	0	4s
	1	-1,0,1	4p (4p _x , 4p _y , 4p _z)
	2	-2,-1,0,1,2	4d
	3	-3,-2,-1,0,1,2,3	4f

Características físicas de los orbitales

Las características de los orbitales en los que se encuentran los últimos electrones determinan las propiedades de los átomos y, en definitiva, de las sustancias: reactividad, tipo de enlace, geometría molecular, etc. Por esa razón, es muy importante que compares y diferencies las características físicas de los orbitales, de acuerdo con la tabla siguiente. Ten en cuenta que el "tamaño" de un orbital debes entenderlo como el volumen de la superficie límite dentro de la cual hay una probabilidad determinada de encontrar al electrón que se encuentra en ese estado.

n	Tamaño y energía Al aumentar n , el orbital es más grande y tiene más energía
l	Forma y energía s : esférico; p : doble lóbulo; d : cuatro lóbulos; f : ocho lóbulos Al aumentar l la energía aumenta un poco
m	Orientación p _x , p _y , p _z : orientados según los respectivos ejes



En la imagen puedes ver los diferentes tipos de orbitales para $n=2$: un orbital s y tres orbitales p .

Los tres orbitales p con igual n tienen la misma energía, y se dice que están **degenerados**. Lo mismo sucede con los cinco orbitales d y los siete orbitales f .

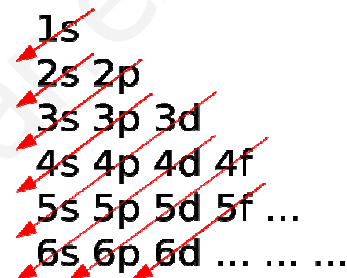
5. Configuraciones electrónicas

El átomo de hidrógeno tiene un único electrón. ¿Qué orbital describirá su situación en el átomo? ¿Qué sucederá en el caso del helio, que tiene dos electrones? Y al continuar el proceso, pasando de un elemento químico al siguiente, que tiene un electrón más, ¿cómo se van modificando las estructuras electrónicas?

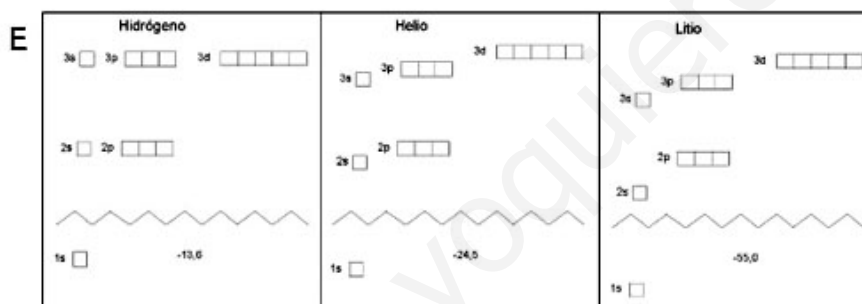
En primer lugar, se sigue el **principio de mínima energía**. El **estado fundamental** de un átomo es el de menor energía, aquél en que los electrones están en los orbitales de menor energía posible. Si un átomo absorbe energía, el electrón más externo, que está más débilmente ligado al núcleo, pasa a un orbital de mayor energía; se trata de un **estado excitado**.

El conjunto de orbitales que tienen energías parecidas se llama **capa**. Cada capa se caracteriza por el número cuántico principal n de los orbitales que la forman.

¿Cuál es la secuencia de energía de los diferentes orbitales? Para recordarla, en la imagen de la derecha puedes ver el diagrama de Möeller, que indica la **secuencia de ocupación de orbitales**, en el orden que marca la flecha.



1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d



De momento, fíjate en la secuencia de niveles de energía. El orbital 4s tiene menor energía que el 3d, y por esa razón se colocan en él los electrones antes que en el 3d.

Alteraciones de ese tipo se producen después: tras el 4p se

llena el 5s, luego el 4d, etc. Se debe a las interacciones entre todos los electrones que hay en los átomos polielectrónicos.

Como verás más adelante, la forma más sencilla de recordar la secuencia energética es utilizar la tabla periódica, así que no es necesario que uses el diagrama de Möeller.

La **diferencia de energía entre capas electrónicas va disminuyendo**: de la primera a la segunda es muy grande, pero se hace menor de la segunda a la tercera, todavía menor de la tercera a la cuarta, etc.

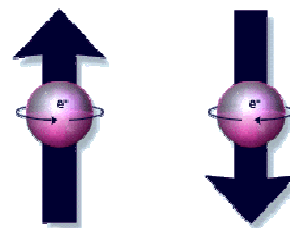
Además, **la energía de los niveles va siendo menor conforme aumenta el número atómico del elemento**, ya que hay más protones en el núcleo para atraer los electrones (la energía del orbital 1s del H es de -13.5 eV, mientras que la del mismo orbital del litio es -55 eV). También cambian las diferencias energéticas entre niveles, lo que permite explicar que las transiciones energéticas, y, por tanto los espectros, sean diferentes para cada elemento químico.

5.1 Principios de Pauli y de Hund

El número cuántico de spin

Para describir la situación de los electrones en el átomo hace falta utilizar un número cuántico más s , llamado de **spin**. Está relacionado con una propiedad del electrón que puede tener dos valores, $+1/2$ ó $-1/2$.

Todavía se piensa que tiene que ver con el giro del electrón sobre sí mismo como una peonza (de ahí viene el nombre). En la imagen se ven los dos sentidos de giro del electrón, en el sentido de las agujas del reloj o al revés, pero no está demostrado que ese hecho realmente se produzca (¿se ha "visto" alguna vez un electrón?).



La situación del electrón en el átomo

Para describir la situación de un electrón en un átomo hay que utilizar cuatro números cuánticos: tres referidos al orbital (n , l y m) y uno referido al propio electrón (s).

Como ya has visto, para determinar la situación de todos los electrones de un átomo hay que tener en cuenta el **principio de mínima energía**, relacionado con la energía de los orbitales. Además, hay que tener en cuenta otros dos principios, que tienen que ver son el spin de los electrones.

Principio de exclusión de Pauli

En un átomo no puede haber dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales. Como un orbital que caracterizado por tres números cuánticos y el cuarto es el de spin, en un orbital concreto puede haber dos electrones, uno de spin $+1/2$ y otro de spin $-1/2$. Un tercer electrón tendría spin $+1/2$ o $-1/2$, y coincidirían sus cuatro números cuánticos con los de uno de los dos electrones anteriores.

Esa es la consecuencia práctica: **en un orbital puede haber dos electrones como máximo**.

Principio de máxima multiplicidad de Hund

La multiplicidad es una medida del número de **electrones desapareados** que hay en un átomo (electrones solos en un orbital; es decir, orbitales semillenos). Tiene comprobación experimental mediante la medida de las propiedades magnéticas de los átomos.

Los **orbitales degenerados** de un átomo (los tres orbitales $2p$, por ejemplo) en primer lugar se semillenan, colocándose un electrón en cada uno de los orbitales p_x , p_y y p_z , y después se termina de llenar cada uno de ellos. De esta forma se alcanza una **multiplicidad máxima** en cada caso.

Para escribir estructuras electrónicas

1. Se llenan los orbitales de menor energía posible (principio de mínima energía).
2. En cada orbital solamente pueden situarse dos electrones (principio de exclusión de Pauli).
3. Los orbitales degenerados (p , d , f) primero se semillenan y después se terminan de llenar (principio de máxima multiplicidad de Hund).

5.2 Estructuras electrónicas de los átomos

Escribir la estructura electrónica del litio, que tiene 3 electrones, es muy sencillo. Pero la del cesio, que tiene 55, seguro que resulta mucho más complicada de escribir. Para simplificar, cuando los orbitales degenerados están llenos, no se detallan (se escribe $2p^6$). Y cuando hay un solo electrón en el orbital no es necesario detallarlo ($2s$ equivale a $2s^1$).

Si te fijas en las estructuras electrónicas, verás que cuando se pasa de un gas noble al elemento siguiente, añadiendo un electrón y un protón, el nuevo electrón tiene un número cuántico principal una unidad mayor que el último electrón del gas noble: está situado en la capa siguiente. Luego los gases nobles tienen la capa más externa completa (además, fíjate en que el número de la capa más externa ocupada coincide con el número cuántico principal).

Pero, y sobre todo, se tiene en cuenta que las propiedades de los elementos dependen de la configuración electrónica en la capa más externa. Por tanto, esa es la única que se detalla, y **para indicar las capas interiores se escribe entre corchetes el símbolo del gas noble que tiene todas las capas interiores completas**.

De esta forma, la estructura del cesio se escribe $[\text{Xe}] 6s$, ya que el xenon tiene completas las cinco primeras capas electrónicas, mientras que el cesio tiene un único electrón en la sexta. Los gases nobles, elementos que tienen la capa completa, son He (1^a), Ne (2^a), Ar (3^a), Kr (4^a), Xe (5^a) y Rn (6^a).

Estructuras electrónicas teóricas y reales

Cuando los últimos electrones están en orbitales de tipos d ó f, en algunos casos se dan estructuras electrónicas que no coinciden con las que se obtienen aplicando los principios que ya conoces. No va a suponer ninguna dificultad, porque solamente vas a trabajar con elementos cuyo último electrón está en orbitales de tipo s ó p (elementos llamados representativos).

6. El sistema periódico y su evolución

Después de haber establecido la estructura electrónica de los átomos, el paso siguiente es relacionarla con las propiedades de los elementos.

La Tabla Periódica es una ordenación bidimensional que refleja esa relación. Es la tabla de datos fundamental de la Química, y es muy importante que sepas utilizarla porque, independientemente de si conoces o no un elemento, puedes ser capaz de predecir algunas de sus propiedades de forma muy sencilla: los iones que formará, el tipo de sustancias a que dará lugar, etc. Son las llamadas **propiedades periódicas**.

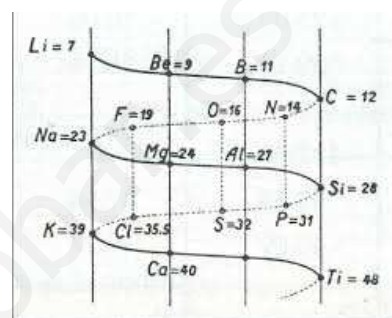
¡Cada vez es más difícil encontrar nuevos elementos! En 2010 se conocían 114 elementos, el último de ellos sintetizado en laboratorio en 2009, aunque hay noticias de que se han obtenido algunos átomos del elemento 116. Solamente se consigue de vez en cuando en centros de investigación que disponen de aceleradores de partículas y tras procesos muy laboriosos (el laboratorio de Darmstadt, en Alemania, destaca por haberse descubierto en él los últimos elementos). Hasta hay quien dedica una canción a un nuevo elemento: el "Eminemium".

Piensa en que en 1250 se conocían apenas 10 elementos y que hubo que esperar hasta 1669 para conocer 14. En 1771 se llegó a los 20, y a 62 en 1868. En 1935, en pleno desarrollo de la mecánica cuántica ondulatoria, se alcanzaban los 88, y los 109 en 2006. Los últimos elementos se obtienen en cantidades muy pequeñas y pueden transcurrir años hasta que se reconocen definitivamente como nuevos elementos químicos.

Ordenaciones periódicas

Con la aplicación de las técnicas experimentales, en el siglo XIX se constató que había elementos químicos que tenían propiedades parecidas. De esta forma, comenzaron a proponerse ordenaciones de elementos que tenían propiedades similares.

En las **triadas de Dobereiner** había grupos de tres elementos de forma que el de en medio tenía una masa relativa promedio de la masa de los otros dos; el **caracol telúrico de Chancourtois** era un cilindro con los elementos ordenados siguiendo una espiral, y los elementos con propiedades parecidas estaban en la misma vertical; y las **octavas de Newlands** eran grupos de ocho elementos que se colocaban uno encima de otro, y los elementos con propiedades parecidas también quedaban uno encima de otro.



En 1869, El alemán Lothar Meyer y el ruso Dimitri Mendeleiev establecieron una **ordenación de elementos por orden creciente de masa atómica**, de manera que **los elementos que estaban en la misma columna tenían propiedades físicas y químicas parecidas**. Pero fue Mendeleiev el que publicó antes sus resultados y el que se ha llevado el reconocimiento universal.

En la imagen tienes esa primera ordenación, que es relativamente parecida a la tabla periódica que se utiliza en la actualidad.

Observa que hay dos elementos, de masas atómicas 68 y 70, que se indican con un interrogante. Eran elementos desconocidos entonces, pero que se descubrieron pocos años después. Observa la tabla y fíjate en la precisión de las previsiones de Mendeleiev, basadas en la repetición periódica de las propiedades.

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.

	Ti = 50	Zr = 90	? = 180.		
	V = 51	Nb = 94	Ta = 182.		
	Cr = 52	Mo = 96	W = 186.		
	Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4.		
	Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198.		
	Ni = Co = 59	Pd = 106,8	Os = 199.		
H = 1	Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200.		
Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112		
B = 11	Al = 27,1	? = 68	U = 116	Lu = 197?	
C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118		
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?	
O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?		
F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127		
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204.
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207.
		? = 45	Ce = 92		
		? Er = 56	La = 94		
		? Yt = 60	Di = 95		
		? In = 75,5	Th = 118?		

Д. Менделѣевъ

Propiedad	Ekasilicio	Germanio
Masa atómica	72	72,6
Densidad	5,5	5,36
Color	Gris	Gris
Punto de fusión	Alto	998 °C
Acción del aire	Al calentar da un polvo blanco	Al calentar da un polvo blanco
Fórmula del óxido	XO ₂	GeO ₂
Propiedades del cloruro	XCl ₄ , densidad 1,9 g/cm ³	GeCl ₄ , densidad 1,88 g/cm ³

Éste fue su gran éxito y la razón por la que se le considera el padre de la tabla periódica.

Sin embargo, **la tabla actual** es diferente. Propuesta ya en el siglo XX, se debe a **Werner y Paneth**, tiene 18 columnas y 7 filas y los **elementos ordenados por orden creciente de número atómico**. La ordenación resultante difiere poco de la de Mendeleiev: hay tres parejas de elementos en los que un elemento está precedido por otro de masa atómica mayor, como es el caso del telurio, de masa relativa 127,6 y el yodo, de masa relativa 126,9.

Criterio de ordenación de elementos

El criterio de ordenación de elementos en la tabla periódica actual es el **orden creciente de número atómico**, de izquierda a derecha y de arriba a abajo de manera que en la misma columna (grupo o familia) queden dispuestos los elementos con propiedades químicas parecidas.

Hay tres elementos descubiertos por españoles

En 1748 Antonio de Ulloa descubrió el platino en Colombia; en 1783 los hermanos Elhúyar aislaron el wolframio en Méjico, y en 1801 Antonio José del Río descubrió en Méjico el vanadio (aunque recibió este nombre 30 años después).

7. El sistema periódico actual

En primer lugar, es importante que reconozcas la forma y distribución de la tabla. Puedes imprimir la tabla siguiente para tenerla a mano cuando la necesites, o pulsar sobre ella para verla ampliada con todo detalle.



Tabla Periódica de los Elementos

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																
IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	VIII B	IB	IIB	IIIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIA	VIIIA																
1 H 1,00784	2 He 4,002602											3 B 10,811	4 C 12,0107	5 N 14,00643	6 O 15,999	7 F 18,9984032	8 Ne 20,1797																
3 Li 6,941	4 Be 9,012182											13 Al 26,981538	14 Si 28,0855	15 P 30,973761	16 S 32,06	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948																
11 Na 22,98976928	12 Mg 24,304											19 K 39,0983	20 Ca 40,078											27 Co 58,933200	28 Ni 58,6934	29 Cu 63,546	30 Zn 65,409	31 Ga 69,723	32 Ge 72,64	33 As 74,9216	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,798
19 K 39,0983	20 Ca 40,078	21 Sc 44,955910	22 Ti 47,887	23 V 50,9415	24 Cr 51,9961	25 Mn 54,938045	26 Fe 55,845	27 Co 58,933200	28 Ni 58,6934	29 Cu 63,546	30 Zn 65,409	31 Ga 69,723	32 Ge 72,64	33 As 74,9216	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,798																
37 Rb 85,4678	38 Sr 87,62	39 Y 88,90585	40 Zr 91,224	41 Nb 92,90638	42 Mo 95,94	43 Tc (98)	44 Ru 101,07	45 Rh 102,90550	46 Pd 106,42	47 Ag 107,8682	48 Cd 112,411	49 In 114,818	50 Sn 118,710	51 Sb 121,760	52 Te 127,60	53 I 126,90447	54 Xe 131,293																
55 Cs 132,90545	56 Ba 137,327	57 to 71										61 Tl 204,3833	62 Pb 207,2	63 Bi 208,98038	64 Po (209)	65 At (210)	66 Rn (222)																
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 to 103										113 Nh (284)	114 Fl (289)	115 Mc (288)	116 Lv (293)	117 Ts (294)	118 Og (294)																
Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope.																																	
<p>Note: The subgroup numbers 1-18 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the Latin equivalents of those numbers.</p>																																	

Características de la tabla

- Las columnas se llaman **grupos**. La tabla actual consta de 18 grupos. Reciben este nombre por agrupar elementos de propiedades químicas similares.
- Las filas de la tabla se llaman **periodos**. Hay 7 periodos. Dentro de cada uno de ellos, los elementos están ordenados por número atómico creciente de izquierda a derecha.
- Hay dos filas de 14 elementos fuera de la tabla. En realidad, deberían estar situadas a la derecha del bario y el radio, pero se colocan fuera porque la tabla quedaría demasiado alargada, y su manejo resultaría incómodo.

Grupos cuyo nombre debes saber

1. Alcalinos.
2. Alcalinotérreos.
17. Halógenos.
18. Gases nobles.

También **es importante que sepas los elementos del segundo periodo**: Li, Be, B, C, N, O, F y Ne, ya que te permitirán situar al resto de los elementos de sus respectivos grupos.

7.1 Estructuras electrónicas y sistema periódico

Grupos, periodos y configuración electrónica

Dentro de un mismo grupo todos los elementos tienen la misma configuración electrónica en su última capa (conocida como capa de valencia), en la que tienen tantos electrones como el número del grupo en que se encuentran.

En los elementos de un mismo periodo el último electrón está situado en la misma capa, que corresponde al número de periodo. Puedes comprobarlo utilizando cualquiera de los simuladores disponibles.

Zonas de la tabla

Por último, vas a aprender cómo sabiendo dónde está un elemento en la tabla puedes escribir su configuración electrónica, y cómo sabiendo ésta puedes situar al elemento en la tabla.

Utilizando de nuevo el simulador, ve recorriendo los elementos de la tabla en orden creciente de número atómico: desde el Hidrógeno al Helio, siguiendo por el Li, Be, B, etc (al terminar un periodo, pasas al primer elemento del siguiente). De esa forma, vas añadiendo un electrón cada vez que pasas al elemento siguiente (el electrón diferenciador). ¡Fíjate en las estructuras electrónicas!

En la imagen siguiente se reflejan las conclusiones que puedes obtener:

1. La zona amarilla es la zona s, porque los elementos situados en ella tienen su último electrón en un orbital s, que está precisamente en la capa dada por el periodo (en el Li en la segunda capa, 2s, por estar el Li en el segundo periodo; en el K en el 3s, etc). Se indica **ns**, donde n es el número del periodo.

2. En la zona verde el último electrón está en un orbital p, caracterizado por el número del periodo. Se indica **np**, donde n es el número del periodo.
3. En la zona azul el último electrón está en un orbital d, caracterizado por el número anterior al periodo en el que se encuentra el elemento. Por eso se indica **(n-1)d**.
4. Finalmente, la zona marrón se indica **(n-2)f** ya que el último electrón está en un orbital f, pero dos unidades inferior al número del periodo.

Grupo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
Período																				
1	H 1s ¹																	He 1s ²		
2	Li 2s ¹	Be 2s ²											B 2p ¹	C 2p ²	N 2p ³	O 2p ⁴	F 2p ⁵	Ne 2p ⁶		
3	Na 3s ¹	Mg 3s ²											Al 3p ¹	Si 3p ²	P 3p ³	S 3p ⁴	Cl 3p ⁵	Ar 3p ⁶		
4	K 4s ¹	Ca 4s ²	Sc 3d ¹	Ti 3d ²	V 3d ³	Cr 3d ⁴	Mn 3d ⁵	Fe 3d ⁶	Co 3d ⁷	Ni 3d ⁸	Cu 3d ⁹	Zn 3d ¹⁰	Ga 4p ¹	Ge 4p ²	As 4p ³	Se 4p ⁴	Br 4p ⁵	Kr 4p ⁶		
5	Rb 5s ¹	Sr 5s ²	Y 4d ¹	Zr 4d ²	Nb 4d ³	Mo 4d ⁴	Tc 4d ⁵	Ru 4d ⁶	Rh 4d ⁷	Pd 4d ⁸	Ag 4d ⁹	Cd 4d ¹⁰	In 5p ¹	Sn 5p ²	Sb 5p ³	Te 5p ⁴	I 5p ⁵	Xe 5p ⁶		
6	Cs 6s ¹	Ba 6s ²	*	Hf 5d ²	Ta 5d ³	W 5d ⁴	Re 5d ⁵	Os 5d ⁶	Ir 5d ⁷	Pt 5d ⁸	Au 5d ⁹	Hg 5d ¹⁰	Tl 6p ¹	Pb 6p ²	Bi 6p ³	Po 6p ⁴	At 6p ⁵	Rn 6p ⁶		
7	Fr 7s ¹	Ra 7s ²	**	Rf 6d ²	Db 6d ³	Sg 6d ⁴	Bh 6d ⁵	Hs 6d ⁶	Mt 6d ⁷	Ds 6d ⁸	Rg 6d ⁹	Cn 6d ¹⁰	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo		
Lantánidos	*	La 5d ¹	Ce 4f ¹	Pr 4f ²	Nd 4f ³	Pm 4f ⁴	Sm 4f ⁵	Eu 4f ⁶	Gd 4f ⁷	Tb 4f ⁸	Dy 4f ⁹	Ho 4f ¹⁰	Er 4f ¹¹	Tm 4f ¹²	Yb 4f ¹³	Lu 4f ¹⁴				
Actinidos	**	Ac 6d ¹	Th 5f ¹	Pa 5f ²	U 5f ³	Np 5f ⁴	Pu 5f ⁵	Am 5f ⁶	Cm 5f ⁷	Bk 5f ⁸	Cf 5f ⁹	Es 5f ¹⁰	Fm 5f ¹¹	Md 5f ¹²	No 5f ¹³	Lr 5f ¹⁴				
		subnivel ns		subnivel np																

Es importante que utilices el simulador hasta que tengas claras las zonas de la tabla. De todos modos, en este curso solamente vas a trabajar de forma general con elementos situados en las zonas s y p, llamados elementos representativos.

El hidrógeno y el helio

Fíjate en que el H tiene un electrón en la capa más externa (estructura 1s), lo mismo que los alcalinos (Li: 2s; Na: 3s; K: 4s; etc). Pero también le falta un electrón para completar la capa más externa, como le sucede a los halógenos (F, Cl, Br y I). Es decir, está en el grupo 1, pero, teniendo en cuenta su estructura electrónica, podría estar en el 17. Por ejemplo, tiene tendencia a perder un electrón, formando el ión H⁺, como los alcalinos, pero forma moléculas biatómicas dando lugar a la sustancia gaseosa H₂, como los halógenos.

Algo parecido sucede con el helio, que está en el grupo 18 pero podría estar en el 2. Sus propiedades son las características de los gases nobles, y no se parece en nada a los alcalinotérreos. En ambos casos, los elementos se sitúan en el grupo con el que tienen las semejanzas más relevantes.

8. Variación de las propiedades de los elementos

El agrupamiento de los elementos según los valores de sus propiedades experimentales fue el primer criterio de ordenación: densidad, reactividad, puntos de cambio de estado, fórmula del óxido formado,

Vas a analizar solamente algunas propiedades, precisamente las más relevantes a la hora de justificar y hacer previsiones sobre la forma de unirse los átomos de los diferentes elementos y sobre el tipo de sustancias formadas.

Por ejemplo, el sodio y el cloro son dos elementos extraordinariamente reactivos. ¿Cómo puedes justificarlo basándote en sus estructuras electrónicas? ¿Sucede lo mismo con el resto de los alcalinos y de los halógenos? Observa en las imágenes cómo se conservan los alcalinos para que no reaccionen: litio y sodio sumergidos en un líquido inerte, y el resto en ampollas herméticas. Los halógenos se encuentran formando moléculas biatómicas, dado lugar a las sustancias gaseosas flúor y cloro, líquida el bromo y sólida el yodo.



La estructura electrónica de los gases nobles

En química, el término **noble indica no reactivo**. Los gases nobles son gases inertes, no reactivos. Parece ser que tener la capa más externa completa indica estabilidad, situación de energía mínima.

En general, los átomos tienen tendencia a adquirir estructura electrónica de gas noble, ganando, perdiendo o compartiendo electrones: es la conocida **regla del octete** (los elementos de los periodos 2º y 3º tienen ocho electrones en la última capa).

8.1 Radio atómico

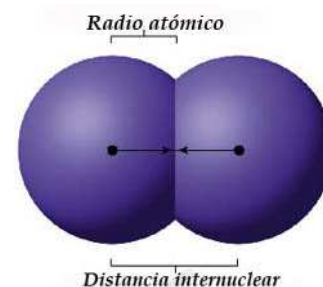
¿Pero se puede hablar del radio de los átomos? Ya has visto que no, de acuerdo con el principio de indeterminación: siempre hay una cierta probabilidad de que el último electrón de un átomo se encuentre fuera de la zona límite del 95%, que es la que se representa habitualmente.

Para disponer de una medida del tamaño de los átomos, se hace la suposición de que cuando se unen dos átomos compartiendo electrones (mediante enlace covalente), son dos esferas que

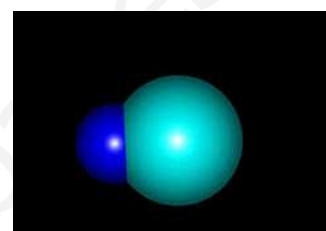
quedan superpuestas en parte. Así, cuando se mide la distancia de enlace entre dos átomos de hidrógeno en la molécula de hidrógeno, ese valor es el doble del **radio atómico**.

El radio atómico se define como **la mitad de la distancia entre dos núcleos del elemento unidos por enlace covalente**.

En realidad, un átomo libre es más grande que el mismo átomo unido, ya que sus electrones están más "concentrados" en el espacio cuando están unidos a otro átomo. Por ejemplo, el radio atómico del hidrógeno es de 0,30 angstroms, cuando la distancia a la que es más probable que se encuentre el electrón en el átomo de hidrógeno sin enlazar es de 0,53 angstroms.



Utilizando este método, el radio atómico del H es de 0,30 angstroms y el del Cl de 0,99. Si el método es coherente, la distancia experimental de enlace en el HCl debe ser de $0,30 + 0,99 = 1,29$ angstroms: la coincidencia de valores es prácticamente total, ya que el valor experimental es de 1,27 angstroms.

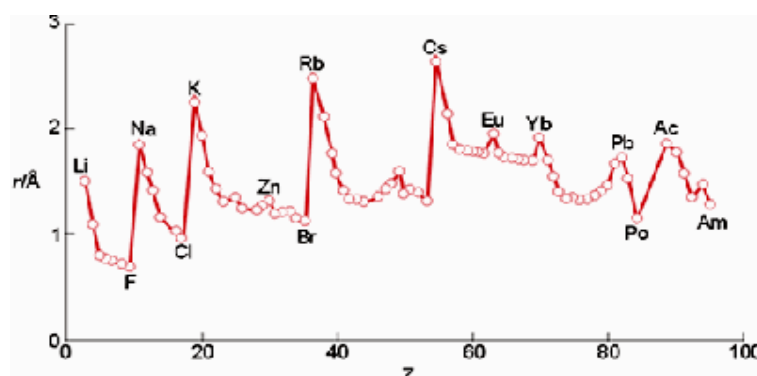


De una forma similar se puede definir el radio de los átomos en los metales, a partir de las distancias entre los átomos en las redes metálicas.

Observa la imagen siguiente. ¿Por qué aumenta la secuencia de radios atómicos de Li, Na, K, Rb y Cs? Todos los elementos alcalinos tienen un electrón en la capa más externa, pero en el litio es la segunda, en el sodio la tercera, en el potasio la cuarta, y así sucesivamente. Como la estructura electrónica es la misma pero en una capa cada vez de mayor tamaño (aumenta el número cuántico principal n !), el átomo va siendo cada vez más grande.

Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At

¿Y qué sucede en los periodos? Fíjate en que el tamaño disminuye al ir de litio a flúor, y de sodio a cloro, de potasio a bromo, etc. El electrón que diferencia un átomo de otro (berilio de litio, magnesio de sodio, etc) se coloca en la misma capa y **aumenta la carga nuclear efectiva**, con lo que se produce un efecto de contracción de la nube electrónica que justifica la disminución experimental de tamaño.



La atracción de los electrones por el núcleo queda determinada por la carga nuclear efectiva. Su valor depende de:

- a) la relación de protones y electrones: cuanto mayor sea, más atraídos están los electrones.
- b) la distancia entre protones y electrones: al ir colocándose los electrones en orbitales de la misma capa, quedan más atraídos que si se colocasen en una capa más externa.

Variación del tamaño de los átomos

Grupos: al bajar en un grupo, la estructura electrónica es la misma pero en una capa más externa, por lo que los electrones están menos atraídos y el tamaño es mayor.

Periodos: al ir hacia la derecha, aumenta la carga nuclear efectiva y el tamaño disminuye.

8.2 Radio iónico

Hay elementos que forman iones positivos (cationes), perdiendo electrones, mientras que otros los ganan, formando iones negativos (aniones).

En ambos casos, varía la relación entre protones y electrones; es decir, varía la **carga nuclear efectiva**. Por ejemplo, el sodio tiene la estructura electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, con once electrones en total. Forma el ión Na^+ al perder un electrón: la carga nuclear efectiva pasa de ser $11p/11e$ a ser de $11p/10e$, con lo que los electrones están más atraídos, quedan más cerca del núcleo y el tamaño disminuye.

Al formarse un catión siempre se produce este efecto de aumento de carga nuclear efectiva y disminución de tamaño.

Li 123	Li^+ 60	Be 90	Be^{2+} 31	O 70	O^{2-} 140	F 68	F^- 136
Na 154	Na^+ 95	Mg 136	Mg^{2+} 65	S 102	S^{2-} 190	Cl 99	Cl^- 181
K 203	K^+ 133	Ca 174	Ca^{2+} 99	Se 116	Se^{2-} 202	Br 114	Br^- 187
Rb 216	Rb^+ 148	Sr 191	Sr^{2+} 113	Te 136	Te^{2-} 222	I 133	I^- 212
r_{cov}	r_{ion}	r_{cov}	r_{ion}	r_{cov}	r_{ion}	r_{cov}	r_{ion}
Radios expresados en pm							

En el caso de los elementos alcalinos, al perder el único electrón que tienen en la capa más externa **queda como última capa ocupada la capa anterior**, con lo que el tamaño se hace aún menor. Lo mismo sucede con los alcalinotérreos al perder los dos electrones que tienen en su última capa.

¿Qué sucede con los aniones? Cuando un átomo gana electrones, la carga nuclear efectiva disminuye, con lo que el tamaño siempre aumenta, y más cuantos más electrones gana, como puedes ver en la imagen.

8.3 Energía de ionización

La energía de ionización (E_I) es la **energía que hay que suministrar a un átomo neutro, gaseoso y en estado fundamental para arrancarle el electrón más externo, que está más débilmente retenido, y convertirlo en un catión monopositivo gaseoso.**

Se puede expresar así: $A(g) + E_I \rightarrow A^+(g) + e^-$

La energía de ionización es igual a la energía con que el núcleo atómico mantiene unido al electrón: es la energía necesaria para ionizar al átomo.

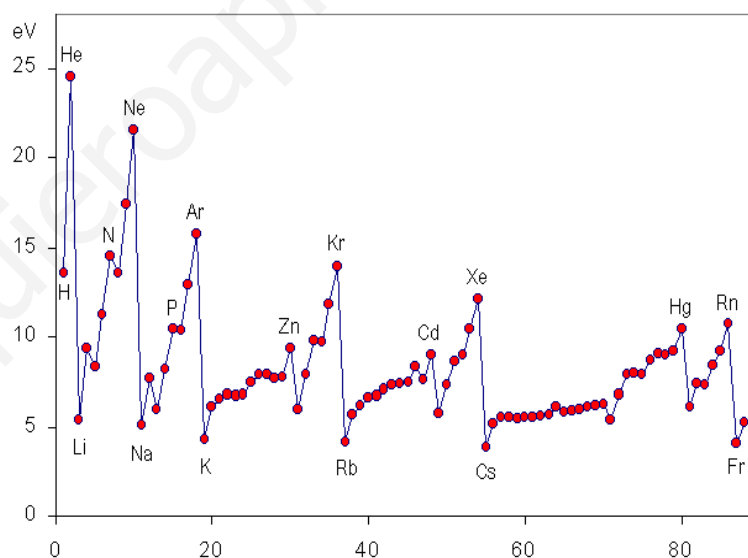
Al ser la energía de ionización una medida cuantitativa de la energía de unión del electrón en el átomo, la variación de esta magnitud ayuda a comprender las diferencias cualitativas entre estructuras electrónicas.

La magnitud de la energía de ionización depende de tres factores fundamentales: estructura electrónica de la última capa, radio atómico y carga nuclear. El factor determinante es la configuración electrónica de la última capa, puesto que cuanto más estable sea, es decir, cuanto más se parezca a la de estructura completa, estructura de gas noble, mayor será la energía necesaria para arrancar un electrón.

¿Cómo evoluciona esta magnitud en la tabla periódica?

Ya has visto que en los grupos el tamaño de los átomos se hace mayor conforme se baja en la tabla; por tanto, el último electrón está más lejos, y será más fácil arrancarlo.

Sin embargo, el tamaño va disminuyendo conforme se avanza en los periodos, por lo que la energía de ionización debe aumentar.



Otra forma de interpretarlo es considerar que los elementos de la parte izquierda de la tabla tienen pocos electrones en la capa más externa, por lo que será fácil que los pierdan para quedarse con la estructura del gas noble que cierra el periodo anterior: su E_I será baja.

Por el contrario, los elementos de la derecha tendrán tendencia a ganar electrones para completar esa capa, adquiriendo la estructura del gas noble que cierra el periodo. Por tanto, su E_I será alta.

Energías de ionización sucesivas

Una vez que se ha arrancado un electrón y se ha formado un ión positivo, se puede volver a comunicar energía para arrancar un segundo electrón: es la segunda E_I . De forma similar se pueden medir las E_I sucesivas tercera, cuarta, quinta, etc. Fíjate en la secuencia de valores para los doce primeros elementos.

Energía de ionización sucesivas / kJ mol^{-1}

Z	Elemento	Primera	Segunda	Tercera	Cuarta	Quinta	Sexta
1	H	1 312					
2	He	2 373	5 248				
3	Li	520	7 300	11 808			
4	Be	899	1 757	14 850	20 992		
5	B	801	2 430	3 660	25 000	32 800	
6	C	1 086	2 350	4 620	6 220	38 000	47 232
7	N	1 400	2 860	4 580	7 500	9 400	53 000
8	O	1 314	3 390	5 300	7 470	11 000	13 000
9	F	1 680	3 370	6 050	8 400	11 000	15 200
10	Ne	2 080	3 950	6 120	9 370	12 200	15 000
11	Na	496	4 560	6 900	9 540	13 400	16 600
12	Mg	738	1 450	7 730	10 500	13 600	18 000

Las E_i sucesivas son cada vez mayores, ya que van quedando menos electrones, con lo que aumenta la carga nuclear efectiva. En algunos casos, el aumento es muy significativo: en el litio la segunda es unas 14 veces la primera, mientras que la tercera es vez y media la segunda; en el berilio, la tercera es unas 9 veces la primera, mientras que la segunda y la cuarta son entre 1,5 y 2 veces la anterior. Observa en qué momento se produce ese notable incremento de E_i en boro, carbono, nitrógeno, sodio y magnesio.

¿Cómo se interpretan esos resultados experimentales? Son una prueba del **número de electrones que tiene cada átomo en la capa más externa**: al arrancar un electrón de una capa interior, como es apreciablemente más estable hay que comunicar mucha más energía para conseguirlo.

La energía de ionización en los elementos del segundo periodo

Observa la secuencia de energías de ionización de los elementos del segundo periodo, utilizando tanto la tabla como la gráfica anteriores. Verás que sube de Li (520) a Be (899), baja en el B (801), aumentando en C (1086) y en N (1400); baja otra vez en O (1314), y aumenta en F (1680) y Ne (2080).

Se interpreta como una prueba del principio de máxima multiplicidad de Hund.

8.4 Electronegatividad y carácter metálico

La electronegatividad es un concepto químico más que una propiedad de los elementos aunque, por supuesto, el valor de dicha magnitud depende de su comportamiento químico.

La electronegatividad (E_N) mide **la mayor o menor atracción -y, por tanto, desplazamiento- que un átomo ejerce sobre el par de electrones de un enlace con otro átomo**.

Su valor se realiza a partir de una escala. La escala que más se utiliza es la de Pauling, en la que, de forma arbitraria, el F tiene E_N 4,0 y el Cs 0,7.

Ésta es la propiedad relevante en relación con la capacidad de combinación de los átomos y el tipo de enlace que forman.

Fíjate en la imagen para deducir cómo evoluciona la E_N . El color rojo indica valores altos de la propiedad, y el amarillo valores bajos. El color gris indica que no hay datos: como los gases nobles no forman enlaces, no se puede determinar E_N para ellos.

Grupo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Periodo																		
1	H 2.1																	He
2	Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.00	Ne
3	Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar
4	K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.4	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr
5	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	Xe
6	Cs 0.7	Ba 0.9	*	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.70	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn
7	Fr 0.7	Ra 0.7	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
Lantánidos	*	La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.10	Gd 1.10	Tb 1.10	Dy 1.10	Ho 1.10	Er 1.10	Tm 1.10	Yb 1.10	Lu 1.27		
Actínidos	**	Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.40	U 1.40	Np 1.40	Pu 1.22	Am 1.30	Cm 1.30	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30		Lr	

Variación de la electronegatividad

La electronegatividad es **máxima para los elementos con gran tendencia a captar electrones**, situados en la parte derecha de la tabla, y mayor cuanto menor es la capa en la que se encuentran, debido a su cercanía al núcleo. Es **mínima en los elementos con tendencia a perder electrones**, situados a la izquierda de la tabla, y menor cuanto más grande es la capa en la que están los electrones más externos, ya que la atracción nuclear es menor.

Los metales

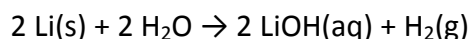
Son los elementos que tienen tendencia a perder electrones, formando iones positivos. Ese proceso se llama oxidación. Por el contrario, los no metales ganan electrones, reduciéndose.

La mayor parte de los elementos conocidos son metales, y se conocen desde la antigüedad: hierro, cobre, oro, plata, etc.

¿Dónde están los metales en la tabla periódica? En la parte izquierda, mientras que los no metales se encuentran a la derecha. Los gases nobles no tienen carácter metálico o no metálico.

Los elementos son más reactivos cuanto más metálicos o más no metálicos son, ya que entonces tienen más tendencia a transferir electrones, oxidándose en unos casos y reduciéndose en otros.

Fíjate en la violencia de la reacción del litio con agua, formándose hidróxido de litio en disolución y desprendiéndose hidrógeno según indica la ecuación del proceso



Carácter metálico y electronegatividad

Los **metales** son elementos con **electronegatividad baja**, mientras que los **no metales** tienen **electronegatividad alta**.

Semimetales

Hay un conjunto de elementos que tienen electronegatividades intermedias y que presentan características tanto de metales como de no metales. Estos elementos se conocen como semimetales o metaloides (en rojo en la tabla de la imagen).

El más típico es el silicio, que tiene una conductividad de la corriente eléctrica próxima a la de los metales (toda la moderna tecnología electrónica se basa en circuitos integrados de silicio). Aunque no hay un consenso generalizado sobre cuáles son los semimetales, en la imagen puedes ver una de las clasificaciones más habituales.

Grupo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Período																		
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
Lantánidos	*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Actínidos	**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
	Metales		Semimetales					No metales					Gases nobles					

8.5 Número de oxidación

Los átomos tienden a combinarse formando sustancias simples (formadas por átomos iguales) o compuestas (en las que hay átomos o iones de elementos diferentes). Esa capacidad de combinación ha venido medida tradicionalmente por la valencia, que se indicaba en números romanos: valencia II significaba que los átomos del elemento formaban dos enlaces.

Actualmente, se utiliza el número de oxidación. Si en la sustancia hay iones monoatómicos (Fe^{2+} , O^{2-}), el número de oxidación es la carga real de cada ión, pudiendo ser positiva o negativa, según pierda o gane electrones al formarse la sustancia. En el ejemplo anterior, el hierro tiene un número de oxidación de +2, mientras que el del oxígeno es -2.

Si no se forman iones, el número de oxidación es la carga que tendría cada uno de los átomos unidos si se hubiesen formado iones. Su signo depende de las electronegatividades relativas de los átomos unidos: el más electronegativo tiene número de oxidación negativo, porque atrae más a

los electrones de enlace. Por ejemplo, en el H_2O el número de oxidación del H es +1 y el del O es -2 (aunque no son iones que tengan esa carga).

Números de oxidación más habituales

El número de oxidación de un elemento en una sustancia depende de la estructura electrónica de sus átomos

Fíjate en los alcalinos: como has visto, tienen tendencia a perder un electrón, para quedarse con su capa más externa completa, formando iones monopositivos. Por tanto su número de oxidación es +1. Por la misma razón, en todos los alcalinotérreos es +2.

En los halógenos, el número de oxidación debe ser -1, ya que ganan un electrón para completar su capa electrónica más externa. Sin embargo, fíjate en que en cloro, bromo y yodo se indica también +1, +3, +5 y +7. Al estudiar el enlace químico sabrás la razón.

www.yoquieroaprobar.es

www.yoquieroaprobar.es

Tema 8. Enlace químico y propiedades de las sustancias

Cuando observas tu entorno, te encuentras con multitud de sustancias que se emplean para fabricar los objetos que utilizas habitualmente: metales, plásticos, vidrio, madera, papel, etc.

¿A qué se deben las propiedades características de cada una de esas sustancias? ¿Por qué el oro o el diamante son tan caros? ¿Qué tienen de especial? ¿Qué características deben tener los materiales que se emplean para fabricar cables en las líneas de alta tensión? ¿Por qué se hacen de aluminio las latas de refrescos?

Para responder a éstas y a otras muchas preguntas es necesario analizar a fondo las características experimentales de las sustancias, y buscar la razón en su estructura a escala de partículas. Cuando se ha hecho, resulta posible predecir las propiedades de las sustancias, e incluso es posible diseñar materiales que tengan las propiedades que sean necesarias para un uso concreto. Los nuevos materiales como los fullerenos, los nanotubos de grafito, la fibra de carbono, el kevlar o el goretex han surgido de investigaciones de ese tipo

Clasificación de las sustancias en estado sólido

En estado sólido es el único en el que se pueden encontrar los cuatro tipos de sustancias en condiciones estándar, es decir, a 25°C y una atmósfera. Las sustancias moleculares pueden encontrarse también en los estados líquido y gaseoso, y hay un metal, el mercurio, líquido a temperatura ambiente. Sus características más importantes son:



Las **sustancias metálicas** como el titanio tienen puntos de fusión variables, desde bajos hasta altos, pero son todas sólidas a temperatura ambiente, con la excepción del mercurio. Su dureza también es variable. Forman estructuras cristalinas regulares. Son sustancias que conducen bien la corriente eléctrica y el calor, y no son solubles en ningún líquido, aunque algunos de ellos reaccionan con el agua.

Las **sustancias covalentes** como el diamante (llamadas a veces atómicas) tienen puntos de fusión muy altos, por lo que en todos los casos son sólidas a temperatura ambiente, formando estructuras cristalinas regulares. Son muy duras, insolubles en cualquier líquido y no conductoras de la corriente eléctrica.



Las **sustancias iónicas** como la calcita tienen puntos de fusión medios o altos, siendo siempre sólidas a temperatura ambiente, formando también estructuras cristalinas regulares. Tienen una dureza media, pero son frágiles, y son solubles en mayor o menor medida en agua. En estado sólido no conducen la corriente eléctrica, pero sí lo hacen al fundirlas o al disolverlas en agua.

Las **sustancias moleculares** como el yodo tienen puntos de fusión bajos, pudiendo ser sólidas, líquidas o gaseosas a temperatura ambiente. En estado sólido pueden formar estructuras cristalinas, o masas sólidas sin formas regulares. Son sustancias blandas, con solubilidad variable y que no conducen la corriente eléctrica.

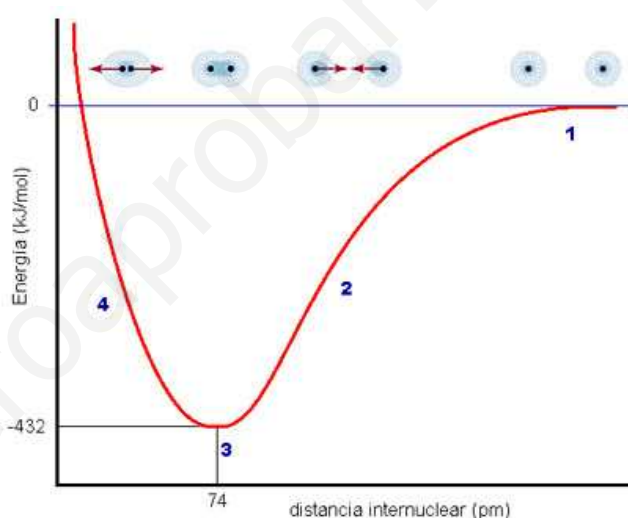


Utilizando estos criterios experimentales, es sencillo **clasificar una sustancia** concreta dentro de un grupo. Por ejemplo, si una sustancia es gaseosa a temperatura ambiente, es seguro que se trata de una sustancia molecular. Y si conduce bien la corriente eléctrica, casi puedes asegurar que se trata de un metal (actualmente se están diseñando nuevos materiales plásticos que son conductores de la corriente eléctrica, pero su uso todavía no está muy extendido).

1. ¿Por qué se unen los átomos?

Si los átomos interactúan entre sí, originando distintos tipos de uniones entre ellos, es porque de esa forma son más estables que cuando se encuentran libres, desprendiéndose energía en la formación de enlaces interatómicos.

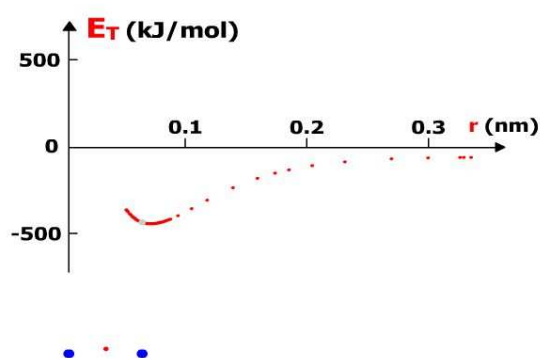
En primer lugar, vas a analizar por qué se unen los átomos. Imagina que tienes dos átomos A y B situados muy lejos uno de otro (las sustancias estarán en estado gaseoso). Entre los dos tienen una cantidad de energía determinada, y su energía de interacción es nula. Conforme se van acercando, interactúan entre ellos, de forma que la situación va siendo progresivamente más estable, de menor energía, como puedes observar en la figura. A una distancia concreta, la energía es mínima porque la interacción es máxima entre los núcleos y los electrones de ambos átomos (la superposición de los orbitales atómicos hace aumentar la probabilidad de encontrar los electrones entre los núcleos, y eso se interpreta como que los dos átomos se han unido).



Si los átomos se acercan más, se hace muy apreciable la repulsión eléctrica entre los núcleos, cargados positivamente, con lo que la situación es menos estable. En resumen, los átomos quedan a una distancia concreta r_0 , que es la longitud de enlace (74 pm en la figura).

Acerca los átomos en el simulador siguiente y observa cómo actúan las fuerzas entre los átomos. Fíjate en que los átomos no se quedan a una distancia fija, sino que van oscilando con respecto a una posición de equilibrio, que es precisamente la distancia de enlace.

Es decir, **los átomos se unen porque la energía que tiene un conjunto de átomos cuando están unidos es menor que cuando están separados.**



La disminución de energía entre la situación de átomos separados y de átomos unidos tiene un significado real muy sencillo: para separar de nuevo los dos átomos habrá que comunicar precisamente esa cantidad de energía, llamada **energía de enlace** (432 kJ/mol en la figura).

Entender ese concepto no resulta intuitivo, pero seguro que te parece sencillo al plantearlo justo al revés: para separar dos partículas unidas hay que comunicar energía, que venza la fuerza de unión entre ellas (para separar dos bolas unidas por un muelle, hay que romper el muelle, lo que exige realizar una fuerza durante una determinada distancia; es decir, realizar trabajo, comunicando energía).

Evidentemente, si para que se realice un proceso (romper enlaces) hay que comunicar energía, cuando se forman enlaces se desprende energía, con lo que en la situación final hay menos energía que al principio.

Aspectos a resolver al estudiar el enlace

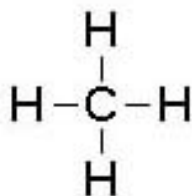
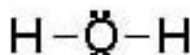
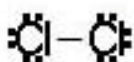
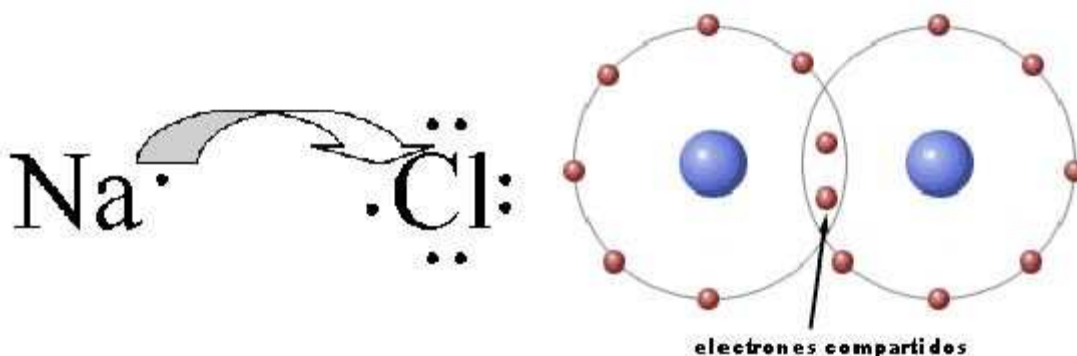
- ¿Por qué unos átomos reaccionan entre sí y otros no lo hacen? El cloro reacciona con el sodio, pero no con el neón.
- ¿Por qué en las sustancias iónicas hay una relación determinada entre el número de iones positivos y el de negativos? En el cloruro de sodio hay un ión Na^+ por cada ión Cl^- , pero en el sulfuro de sodio hay dos iones Na^+ por cada ión S^{2-} .
- ¿Por qué las moléculas constan de un número determinado de átomos, de uno o varios elementos? En el oxígeno hay dos átomos de oxígeno unidos, siendo O_2 la fórmula que lo representa, mientras que el agua es H_2O , no H_3O .
- ¿Por qué las moléculas tienen una geometría característica? La molécula de CO_2 es lineal y simétrica, mientras que la de H_2O también es simétrica, pero angular, con un ángulo de enlace de $104,5^\circ$.
- ¿Por qué las energías de enlace son diferentes? Para romper un mol de enlaces en el nitrógeno hay que comunicar mucha más energía que para romper un mol de enlaces en el oxígeno.
- ¿A qué se deben las propiedades que tiene cada sustancia? El agua tiene un punto de ebullición mucho mayor del esperado, el diamante es la sustancia más dura en la escala de Mohs, los metales conducen la corriente eléctrica, etc.

1.1 La regla del octeto

A principios del siglo XX se introdujo el papel del electrón en la capacidad de combinación de los átomos. En 1916 se precisó que al reaccionar elementos halógenos con alcalinos ambos átomos forman iones, uno positivo y otro negativo, adquiriendo ambos estructura electrónica de gas noble.

Esta estructura electrónica resulta particularmente estable, ya que los átomos de gases nobles no reaccionan en las condiciones químicas habituales (tienen las mayores energías de ionización), y son los únicos elementos que se encuentran en la naturaleza como átomos aislados en las condiciones estándar, sin formar moléculas.

Como la última capa electrónica de los gases nobles está completa con ocho electrones (excepto en el helio, que tiene dos), **la tendencia a adquirir estructura de gas noble se conoce como regla del octeto.**



¿Cómo se puede alcanzar la estructura de octeto?

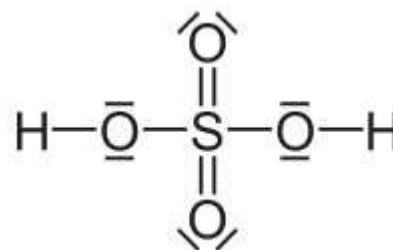
El octeto se puede alcanzar de dos formas. En primer lugar, por transferencia de electrones, cuando unos átomos pierden electrones formando cationes y otros los ganan dando lugar a aniones. Es necesario que la diferencia de electronegatividad entre los átomos sea suficientemente alta, para que el menos electronegativo pierda electrones y el más electronegativo los gane. Esto sucede cuando reaccionan los metales, elementos poco electronegativos, con no metales, que son muy electronegativos.

Sin embargo, cuando se ponen en contacto átomos de no metal, los dos tipos de átomos necesitan ganar electrones para completar su capa más externa: la única forma de completarla es compartir electrones, de manera que dos electrones que inicialmente eran uno de cada átomo, pasan a pertenecer ambos a los dos átomos, con lo que en definitiva cada uno está rodeado por un electrón más.

Fíjate en la imagen. Los pares de electrones se indican con dos puntos o una raya. Todos los átomos están rodeados por cuatro pares, excepto el hidrógeno, que solamente está rodeado por uno, ya que la primera capa electrónica no tiene más que dos electrones. Por tanto, **el hidrógeno debe estar siempre en posición terminal**, unido a un solo átomo, ya que si se uniera a dos estaría rodeado por dos pares de electrones, más de los necesarios para completar su capa electrónica más externa (¡la primera!)

Excepciones a la regla del octeto

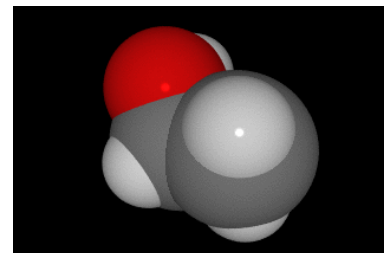
En 1962 se sintetizaron compuestos de los gases nobles, lo que echó por tierra la regla del octeto, ya que la estabilidad de esta estructura no existía de forma total. Por ejemplo, se obtuvieron los compuestos XeF₄ y XePtF₆, aunque en condiciones de temperaturas y presiones altas, que no son las habituales.



Además, hay compuestos muy habituales como el ácido nítrico y el sulfúrico, en los que el átomo central está rodeado por 5 o 6 pares de electrones (10 o 12 electrones), en lugar de por 4 pares, y otros como BeCl₂ o BF₃, en los que el átomo central está rodeado por 2 o 3 pares de electrones.

1.2 Tipos de estructuras

Tanto las sustancias iónicas como las metálicas y las covalentes forman estructuras regulares tridimensionales, llamadas **estructuras gigantes**, **redes cristalinas** o **cristales**. Cuantos más átomos o iones hay, más grande es el cristal. La ordenación de las partículas a escala microscópica se reproduce a escala macroscópica, como puedes ver en el cristal de sulfato de cobre.



Sin embargo, en las sustancias moleculares hay un número finito de átomos unidos entre sí, dando lugar a partículas diferenciadas llamadas **moléculas**. En la imagen puedes ver un modelo de molécula de etanol (alcohol etílico).

1.3 Tipos y teorías de enlace

La Química clásica distingue varios tipos de enlace, pero el problema es el mismo para todas las sustancias, pues en todas encontramos núcleos que están ligados entre sí a través de electrones.

Dado que no disponemos de una única teoría sencilla para explicar el enlace, se estudia por un lado el enlace iónico y por otro el enlace covalente y el enlace metálico, señalando las diferencias que existen entre ellos.

La utilización de modelos para explicar una realidad siempre adolece de defectos, pues hay que tener en cuenta que tal realidad no tiene por qué adaptarse al modelo propuesto, además de que es difícil encontrar un modelo que la refleje con exactitud.

En resumen, dependiendo de las características de los átomos que van a unirse, el enlace puede ser de varios tipos. Ya has visto dos de ellos en la regla del octeto: **iónico por transferencia de electrones** y **covalente por compartición de electrones**. Ahora vas a completar los casos posibles, teniendo en cuenta la posibilidad de que se unan átomos metálicos entre sí, caracterizados por su tendencia a perder electrones.



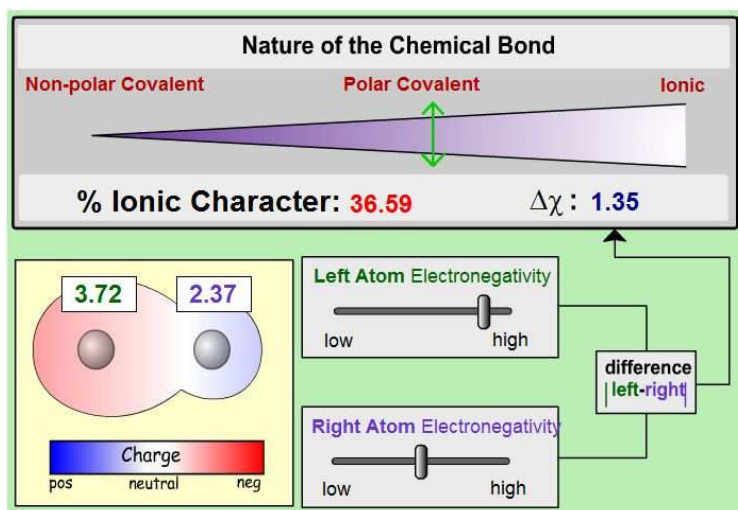
Tipo de átomos unidos	Tipo de sustancia	Partículas en la sustancia	Diferencia de electronegatividad	Tipo de enlace	Ejemplo
Metal + Metal	Metálica	Iones metálicos y electrones (estructura gigante)	Pequeña o nula	Metálico	Fe
No metal + No metal	Molecular	Moléculas	Muy pequeña o nula	Covalente (puro)	Cl ₂
			Media	Covalente (polar)	H ₂ O
Metal + No metal	Molecular	Moléculas	Muy pequeña o nula	Covalente (puro)	C(diamante)
			Media	Covalente (polar)	SiO ₂
Metal + No metal	Iónica	Iones positivos y negativos (estructura gigante)	Alta	Iónico	NaCl

Enlace covalente polar

Se trata de un caso particularmente interesante: cuando **la diferencia de electronegatividad entre los átomos unidos es intermedia**. En ese caso, el enlace es intermedio entre el covalente y el iónico. Se considera enlace covalente con un cierto carácter iónico y se llama enlace covalente polar o, simplemente, **enlace polar**, i pero no es un tipo distinto de enlace!

Utilizando el siguiente simulador puedes variar las electronegatividades de los átomos unidos y en función de su diferencia puedes ver el porcentaje de carácter iónico del enlace.

Se suele considerar que si la diferencia de electronegatividad es mayor de 1,7 el enlace es iónico, mientras que si es menor de 0,3 es covalente no polar, siendo covalente polar en el resto de los casos. En realidad, no hay una regla fija: para saber si el enlace es iónico o polar en una sustancia concreta cuando la diferencia de electronegatividad está en el entorno de 1,5, hay que analizar sus propiedades y decidir de qué tipo de sustancia se trata.



Hay sustancias moleculares con enlaces apolares (Cl₂) o con enlaces polares (HCl), y sustancias covalentes con enlaces apolares (C diamante) o polares (sílice, SiO₂), pero en todos los casos el enlace es covalente.

Relación entre el tipo de enlace y de sustancia

Enlace	Tipo de sustancia
Iónico	Iónica
Metálico	Metálica
Covalente	Covalente (enlaces apolares o polares) Molecular (enlaces apolares o polares)

Teorías de enlace

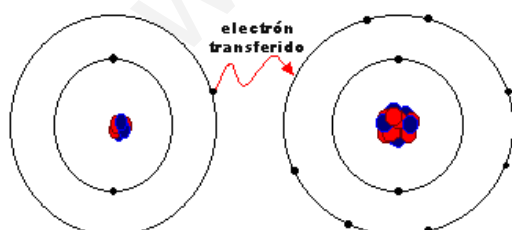
Para explicar los tres tipos de enlace se usan las teorías siguientes:

Enlace	Teoría
Iónico	Estructuras electrónicas de Lewis
Metálico	Gas electrónico Bandas (no se va a desarrollar este curso)
Covalente	Estructuras electrónicas de Lewis (RPECV para la geometría) Enlace de valencia (con orbitales atómicos normales o híbridos) Orbitales moleculares (no se va a desarrollar este curso)

En los metales solamente verás la teoría del gas electrónico, ya que la teoría de bandas necesita la de orbitales moleculares, que tampoco se ve para el enlace covalente. En cualquier caso, las teorías utilizadas son suficientes para explicar las propiedades más relevantes de las sustancias formadas.

2. Enlace iónico

Fíjate en la reacción entre cloro y sodio para formar cloruro de sodio. A partir de un gas y de un metal se forma una sustancia cuyas propiedades indican que se trata de una sustancia iónica, y que no tienen nada que ver con las propiedades de las sustancias que la han originado (molecular y metálica, respectivamente).



Las sustancias iónicas se forman al transferirse electrones de un metal, que produce iones positivos, a un no metal, que da lugar a iones negativos. La cantidad de electrones intercambiados depende del número de electrones que sobran o faltan para completar la capa más externa en cada átomo.

Formación de estructuras gigantes

Es importante que tengas en cuenta que **no se forma un solo ión de cada tipo**. Observa la animación, en la que verás que el único electrón de la capa más externa de un átomo de sodio pasa a completar la última capa de un átomo de cloro, con lo que los dos cumplen la regla del

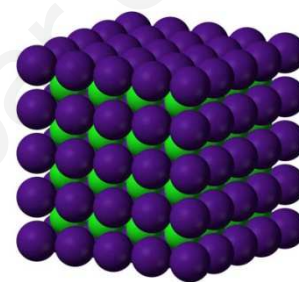
octete. Como puedes ver, se forma una gran cantidad de iones de ambos tipos, que interactúan eléctricamente entre ellos, atrayéndose los de carga de distinto signo y repeliéndose los de carga del mismo signo. Todos esos **iones se ordenan regularmente en una estructura gigante** o cristal de forma cúbica, de manera que cuantos más iones se formen, porque se pone a reaccionar más cloro y más sodio, mayor será el cristal.



El tipo de ordenación de los iones se reproduce a escala macroscópica: observa los cristales de la imagen, que tienen formas diferentes según sea la ordenación de los iones a escala microscópica.

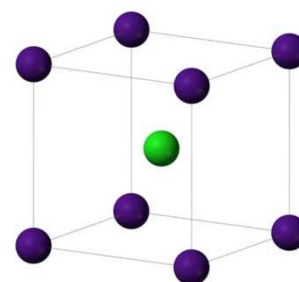
El significado de las fórmulas

¿Qué significa la fórmula NaCl de la sal común? Evidentemente, no quiere decir que haya un solo ión de cada tipo, porque hay una gran cantidad de cada uno de ellos. La **fórmula indica la proporción de iones en el compuesto**: independientemente del tamaño del cristal, siempre hay el mismo número de iones Na^+ que de Cl^- .



Fíjate en cómo se representan los diagramas de partículas de una sustancia iónica, el CsCl. A la izquierda tienes la estructura de un trozo de sustancia, y en el centro y a la derecha, la unidad elemental que al repetirse da lugar a un cristal de CsCl.

En la unidad elemental del cristal de CsCl aparece un ión Cs^+ (verde) en el centro del cubo, rodeado de ocho iones Cl^- (azules). Observa que cada ión Cl^- pertenece a ocho unidades elementales por lo que la proporción de iones Cs^+ y Cl^- es 1:1.



Se trata de una red cúbica centrada en el espacio, pero hay otras redes cúbicas, centradas en las caras como sucede en la red del NaCl, o redes hexagonales o con otras estructuras geométricas más complejas.

La forma en que se disponen los iones constituyentes de una red cristalina iónica depende de:

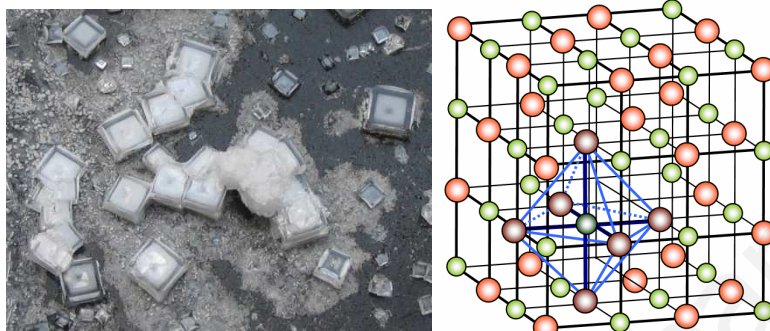
- La **proporción de aniones y cationes**, ya que la carga eléctrica en el conjunto de la red debe ser nula.
- El **tamaño relativo de los iones** (alrededor de un ión positivo grande se pueden distribuir más iones negativos pequeños que iones negativos grandes).

2.1 Energía de red

Cuando se forma NaCl a partir de sus elementos se desprende una gran cantidad de energía (¿recuerdas el vídeo con la llamarada producida?). En concreto, 411 kJ por mol formado de esa sustancia iónica. Sin embargo, para llegar a tener un mol de iones Na^+ y otro mol de iones Cl^- es

necesario comunicar 377 kJ, ya que hay que sublimar el sodio, disociar el cloro e ionizarlos para formar Na^+ y Cl^- .

Por tanto, cuando interacciona un mol de iones Cl^- con un mol de iones Na^+ y se distribuyen formando la red iónica se desprende la energía necesaria para compensar los 377 kJ comunicados y que se desprendan 411 kJ; en definitiva, se desprenden 788 kJ debido a la interacción de los iones. Ese es el valor de la energía de red del NaCl.



Observa la característica forma cúbica de los cristales de la sal común: los iones sodio y cloruro se distribuyen unos alrededor de otros, adoptando la forma que se ve la derecha (red cúbica centrada en las caras y en las aristas).

Energía de red

La energía de red es la energía desprendida al formarse un mol de sustancia iónica a partir de los iones en estado gaseoso, y es una medida de la intensidad de las interacciones entre los iones: cuanto mayor es la energía de red, mayores son las fuerzas interiónicas.

Se han medido los valores de la energía de red de los compuestos iónicos conocidos, y se ha analizado de qué factores depende. Teniendo en cuenta la interacción electrostática entre los iones y el tipo de red (cómo se distribuyen espacialmente los iones), se ha propuesto la ecuación de Born-Landé, que de forma simplificada se puede escribir como:

$$U = k \cdot A \frac{z_+ z_-}{r_+ + r_-}$$

en la que A es una constante que depende del tipo de red, z_+ y z_- son los valores absolutos de las cargas de los dos iones de la sustancia (1 y 1 en el NaCl) y r_+ y r_- sus radios.

Factores que influyen en la energía de red

Fíjate en la expresión de la energía de red. Cuanto mayor sea la carga de los iones, con más fuerza interaccionan entre ellos, y será más difícil destruir la red: mayor será la energía de red.

Si los radios de los iones son menores, están más cerca entre sí, con lo que interaccionan con más fuerza, y la energía de red será más grande.

Fíjate en la siguiente tabla de datos:

	E_{red} (kJ/mol)	$T_{fusión}$ (°C)	Dureza (Mohs)	Solubilidad (g/L)
NaI	693	661	2,8	158,7
NaF	910	988	3,2	4,22
CaF ₂	2609	1360	4,0	0,16
Al ₂ O ₃	15916	2030	9,0	≈ 0

Puedes observar que la energía de red es mayor al aumentar las cargas de los iones y al disminuir su tamaño, que también influyen en que la red iónica sea más compacta y la constante A sea mayor.

En la tabla siguiente puedes ver las energías de red experimentales de todos los haluros alcalinos.

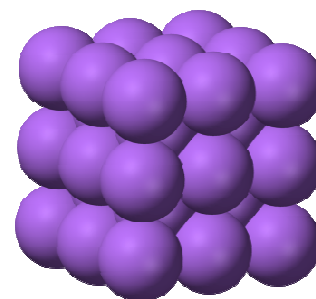
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Li ⁺	1031	846	807	752
Na ⁺	915	777	740	693
K ⁺	812	708	676	641
Rb ⁺	775	678	652	616
Cs ⁺	726	650	624	591

Energía de red y características de los iones

La energía de red es mayor cuanto mayor es la carga de los iones y menor su radio.

3. Enlace metálico

Los metales se encuentran entre los tipos de sustancias más utilizados desde el comienzo de la civilización (¿recuerdas las edades del hierro o del bronce?), pasando por la revolución industrial del siglo XVIII y el desarrollo de la industria metalúrgica. Son muy frecuentes estructuras metálicas imponentes tales como los enormes puentes de ferrocarril o la misma Torre Eiffel.

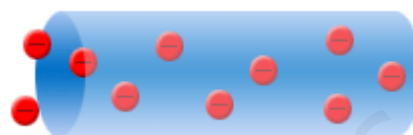


Tampoco debes perder de vista que más del 80% de los elementos químicos son metálicos, por lo que es fundamental explicar el enlace en los metales.

Modelo de Drude (1900)

Se utiliza el modelo del gas electrónico para explicar la estructura y propiedades de los metales. Según este modelo, los átomos metálicos pierden electrones para quedarse con la capa más externa completa, y esos electrones quedan libres ("**deslocalizados**") entre los iones positivos formados, que se ordenan formando estructuras similares a las iónicas, pero con todas las partículas iguales.

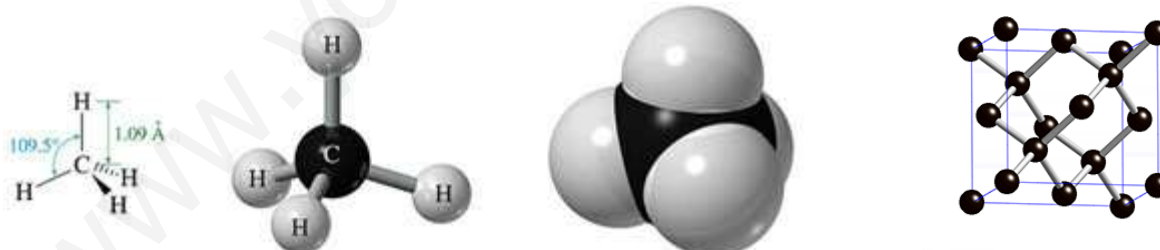
Este modelo es muy sencillo y se usa porque permite explicar la propiedad más característica de los metales, su **capacidad de conducción de la corriente eléctrica**. Como los electrones tienen muy poca masa (más de cien mil veces menor que la de un ión de cobre), se mueven con facilidad por entre los iones. Si se someten dos puntos de un metal a una diferencia de potencial, los electrones se mueven con facilidad hacia el polo positivo, de mayor potencial. Este flujo de partículas cargadas en movimiento -electrones en este caso- es precisamente la corriente eléctrica.



4. Enlace covalente

Como ya has visto, hay dos tipos de sustancia en las que el enlace es covalente: las sustancias moleculares, que se llaman también sustancias covalentes moleculares haciendo referencia a que el enlace es covalente y las partículas existentes son moléculas, mientras que las sustancias covalentes también reciben el nombre de atómicas, covalentes reticulares o de red covalente atómica, indicando que el enlace es covalente y que se forman redes tridimensionales, estructuras gigantes.

El criterio adoptado aquí, por simplicidad, es llamarlas **sustancias moleculares** y **sustancias covalentes**, respectivamente.



Fíjate en las imágenes. La molécula de metano tiene una estructura tetraédrica, en la que un átomo de carbono está unido a cuatro de hidrógeno, de forma que el ángulo de enlace es de 109.5º en todos los casos, como se ve en el modelo de bolas y varillas (y algo peor en el modelo de casquetes de la derecha).

El diamante, sin embargo, forma una estructura gigante, en la que cada átomo de carbono está unido a otros cuatro dando lugar a una distribución también tetraédrica, pero en la que no hay más que átomos de carbono. El tamaño del cristal de diamante será mayor cuantos más átomos de carbono haya.

¿Qué tienen en común ambas sustancias? Que el enlace es covalente, aunque en un caso se formen moléculas y en el otro estructuras gigantes.

Modelos de enlace covalente

Para explicar el enlace covalente en ambos tipos de sustancias vas a utilizar dos modelos. El primero (**estructuras electrónicas de Lewis**) se basa en la compartición de electrones de la capa de valencia, y ya lo has aplicado en cursos anteriores. Ahora lo completarás con el modelo de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (RPECV) que parte de la estructuras de Lewis para determinar la geometría de la molécula o de la estructura gigante.

Después verás el modelo de **enlace de valencia**, en el que el enlace se basa en la superposición de orbitales atómicos de dos átomos, cada uno de ellos con un electrón.

El carbono y el silicio

Sólo forman redes covalentes los elementos del grupo 14 carbono y silicio. Son los únicos que forman cuatro enlaces: los elementos con tres enlaces no pueden formar redes, ya que tres puntos siempre determinan un plano.

En el caso del silicio se forman los silicatos, que son el grupo de minerales de mayor abundancia, pues constituyen más del 95% de la corteza de la Tierra, formando rocas. Además de silicio, están formados por oxígeno y algunos metales como aluminio o hierro.

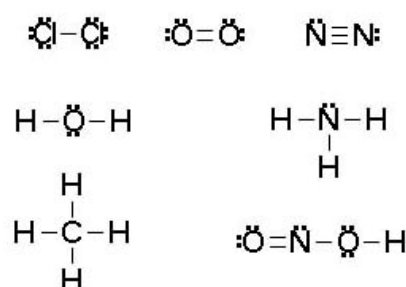
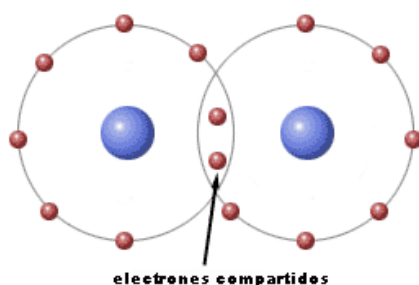
Además de formar estructuras gigantes, el carbono da lugar a cadenas carbonadas, en las que se une fundamentalmente a hidrógeno dando lugar a hidrocarburos y al resto de compuestos del carbono, comúnmente conocidos como compuestos orgánicos y que son la base de la materia viva.

4.1 Teoría electrónica de Lewis

Cuando reaccionan dos átomos que necesitan electrones para adquirir la configuración electrónica de un gas noble y cumplir la regla del octeto, la única posibilidad es que compartan electrones. Las estructuras electrónicas resultantes se llaman **estructuras de Lewis** y permiten explicar la formación de enlaces covalentes.

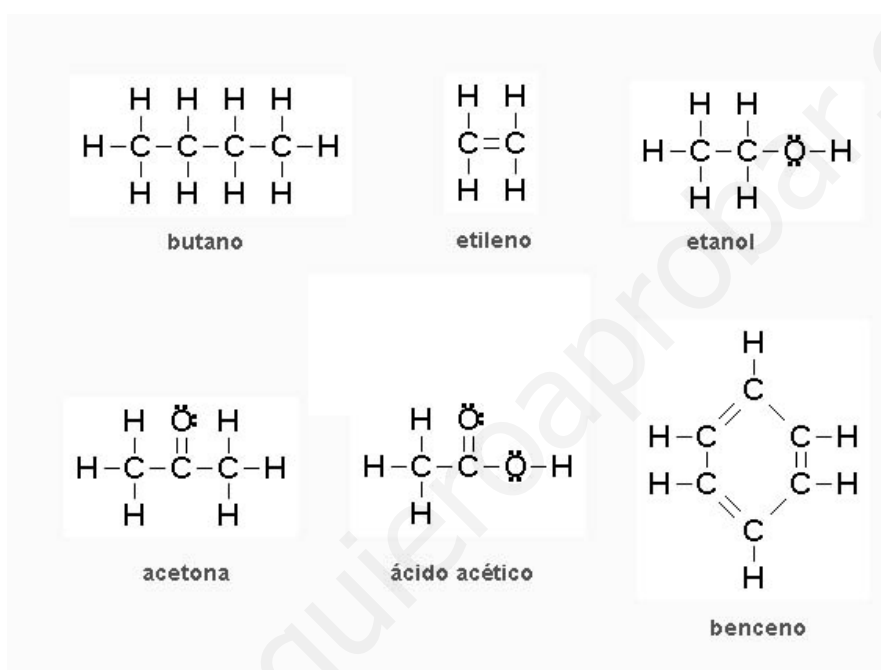
Esta teoría electrónica explica también la formación de enlaces covalentes entre elementos metálicos y no metálicos en los que la diferencia de electronegatividad no es muy elevada, con lo que no llegan a formarse iones por transferencia electrónica.

Asimismo, se explican con facilidad sustancias covalentes como el diamante o la sílice.



¿Cómo se representan las estructuras de Lewis?

- Se determina el número de electrones de la capa más externa de todos los átomos de la sustancia (1 en H, 4 en C, 5 en N, 6 en O, 7 en Cl, etc) y se establece el número total de pares de electrones a distribuir.
- Se colocan los átomos unidos entre sí por un par de electrones. Las distribuciones espaciales de átomos suelen ser simétricas.
- El número de pares resultante se reparte entre todos los átomos de manera que se cumpla la regla del octeto.
- Cada par de electrones se representa por dos puntos o una raya.
- Si no hay suficiente número de pares de electrones, se utilizan enlaces dobles o triples para alcanzar el octeto.



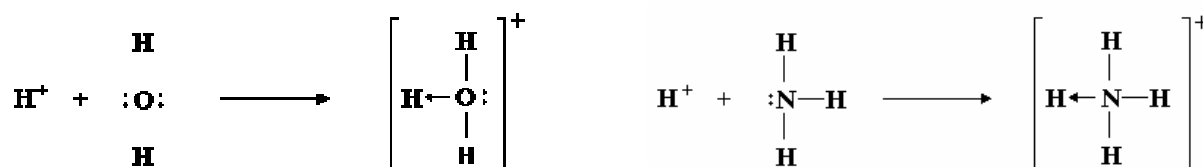
La regla del octeto no siempre se cumple

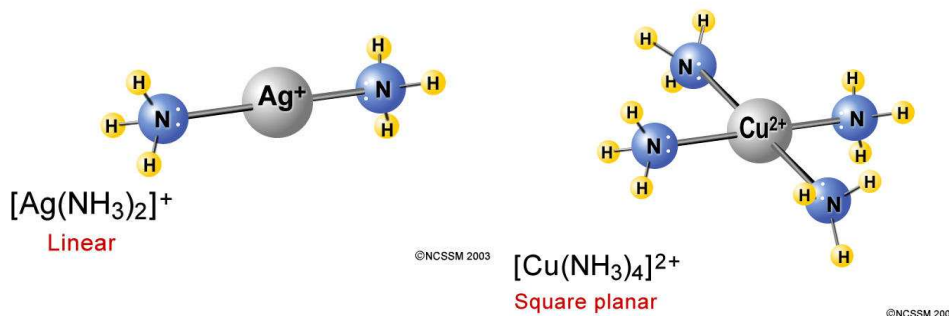
La regla del octeto tiene excepciones: hay moléculas en las que el átomo central está rodeado por 2, 3, 5 o 6 pares de electrones, por lo que no se cumple la regla del octeto.

Por ejemplo, el azufre está rodeado por seis pares de electrones en el H_2SO_4 , el nitrógeno por cinco en el ácido nítrico (HNO_3), pero el boro solamente por tres pares en el BF_3 , y el berilio por dos en el BeCl_2 . ¡Y en todos los casos se trata de moléculas estables!

Enlace covalente coordinado

El enlace covalente se forma por compartición de electrones, uno de cada uno de los dos átomos unidos. Pero cuando **el par de electrones lo aporta uno de los dos átomos**, el enlace se llama **covalente coordinado** o **dativo**. Esta circunstancia se da en casos tan importantes como los iones hidronio (H_3O^+) y amonio (NH_4^+), así como en los compuestos complejos, como puedes ver en las imágenes.



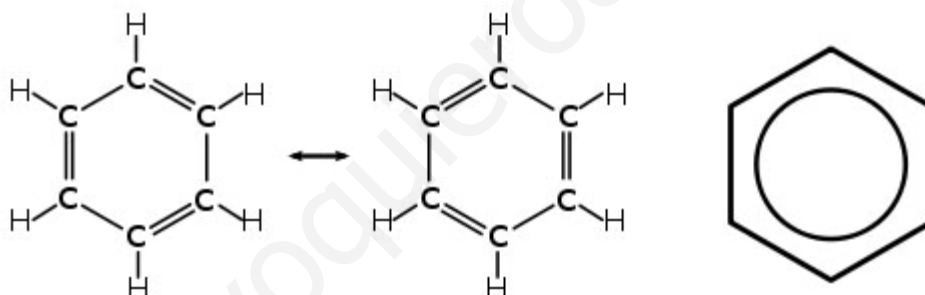


Resonancia

Hay moléculas que no se pueden representar por una única estructura de Lewis, sino que hay varias que pueden ser posibles. Ninguna de ellas representa la situación real de la molécula, que se dice que es un **híbrido de resonancia** de las formas que la representan.

El benceno es uno de los casos más importantes. Tiene seis átomos de carbono y otros seis de hidrógeno. No es que el benceno unas veces tenga una forma y otras veces la otra: el benceno tiene una estructura concreta, pero no se puede representar por una estructura de Lewis única.

Si te fijas, verás que hay tres dobles enlaces alternos en cada forma resonante (estructuras de Kekulé), pero los enlaces entre átomos de carbono son de fuerza intermedia entre el sencillo y el doble. El benceno se suele representar tal y como se muestra en la parte derecha de la imagen.



Uno de los libros tradicionales de Química Orgánica (Allinger-Cava, Ed. Reverté) dice textualmente: *"El rinoceronte proporciona un símil adecuado. El rinoceronte puede considerarse como un híbrido de unicornio y dragón. Lo cual no significa que algunas veces el rinoceronte es un unicornio y otras un dragón, sino que siempre es un rinoceronte.*

Todavía más, el rinoceronte es real, mientras que el unicornio y el dragón son imaginarios. Análogamente, el benceno es siempre una estructura única, relacionada con las formas de Kekulé pero diferente de ellas.

Finalmente, el benceno es real, mientras que las formas de Kekulé son imaginarias".

4.2 Geometría molecular: modelo RPECV

Las estructuras electrónicas de Lewis no explican la geometría de las moléculas. Por ejemplo, la molécula de agua se suele representar en línea (H-O-H), pero eso no significa que sea lineal.

Para determinar la geometría de las moléculas o de las redes covalentes se utiliza una teoría publicada en 1970 por Gillespie, llamada **VSEPR** (Valence Shell Electron Pair Repulsion), o de **repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia (RPECV)**.

No es un modelo de enlace, pues no explica la formación de enlaces: parte de las estructuras de Lewis, a las que aplica unas sencillas reglas para obtener la geometría correspondiente. Esas reglas se basan en la repulsión entre pares de electrones, que son interacciones puramente electrostáticas.

1. Los pares de electrones se sitúan lo más lejos posible entre ellos para que la repulsión sea mínima.
2. Los pares sin compartir (no enlazantes) ejercen más repulsión que los compartidos (enlazantes), ya que necesitan más espacio al ser menos direccionales por no formar enlaces.
3. Los enlaces múltiples repelen a los sencillos más que al revés, ya que tienen mayor número de electrones.

Molécula	Estructura de Lewis	Pares enlazantes	Pares no enlazantes	Estructura	Geometría	Modelo molecular
BeCl₂		2	0		Lineal	
BF₃		3	0		Triangular	
CH₄		4	0		Tetraédrica	
NH₃		3	1		Pirámide trigonal	
H₂O		2	2		Angular	

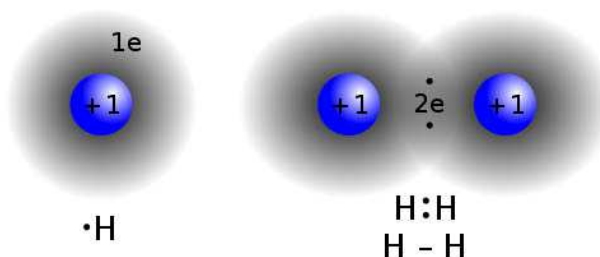
5. Teoría de enlace de valencia

Como ya has visto, las estructuras electrónicas de Lewis tienen limitaciones: la regla del octete no siempre se cumple, los enlaces múltiples no son la suma de enlaces sencillos y, además, es necesario utilizar otra teoría (RPECV) para poder explicar la geometría de las estructuras.

Por esa razón, para explicar el enlace covalente se propuso en 1927 una nueva teoría, llamada de **enlace de valencia**, con un planteamiento radicalmente diferente, ya que utiliza los orbitales atómicos como elemento clave.

Según esta teoría, el enlace se forma por **superposición de orbitales atómicos de dos átomos diferentes**, con un electrón cada uno (**orbitales semillenos, electrones desapareados**). Al superponerse los dos orbitales atómicos se forma un orbital de la molécula con dos electrones, que supone la formación de un enlace entre los dos átomos.

Observa en la imagen la superposición de los orbitales en la formación de las moléculas de H₂. Debajo se indica la estructura electrónica de Lewis. En la animación se simula la superposición de orbitales para formar una molécula de O₂.



Formación del enlace en la teoría de enlace de valencia

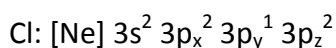
El enlace entre dos átomos se forma por superposición de dos orbitales atómicos que tienen cada uno un electrón, dando lugar a un orbital molecular, con dos electrones.

Formación de moléculas

Ahora vas a ver cómo se forman algunas moléculas sencillas según la teoría de enlace de valencia.

Molécula de cloro (Cl₂)

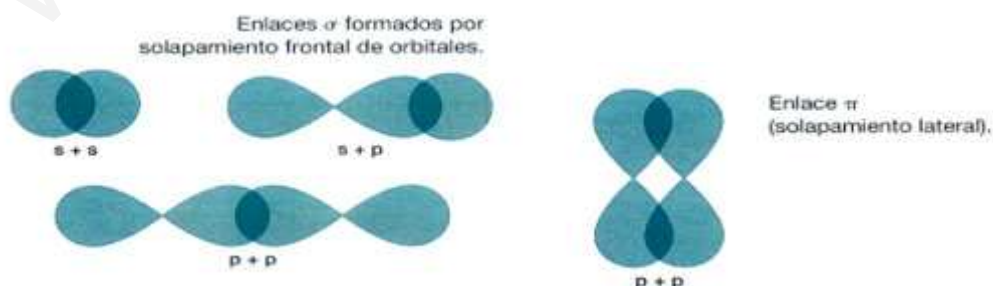
La molécula de Cl₂ se explica como la de H₂.



Como cada uno de los dos átomos de cloro tiene un orbital con un electrón, se superponen frontalmente los orbitales 3p_y de cada átomo, ya que una mayor superposición supone un enlace más fuerte y una molécula más estable. Estos **enlaces frontales** se llaman **enlaces sigma (σ)**.

Como ves en la imagen, los enlaces σ pueden formarse también entre dos orbitales s o entre uno s y otro p.

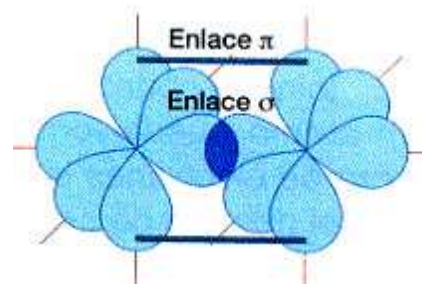
En resumen, se forma un enlace sigma entre los orbitales 3p_y de cada átomo de cloro, por lo que los dos átomos de cloro quedan unidos por un enlace sencillo Cl-Cl.



Molécula de dioxígeno (O₂)

La estructura electrónica del oxígeno es O: 1s² 2s² 2p_x² 2p_y 2p_z

El oxígeno formará dos enlaces puesto que tiene dos electrones desapareados. El primero será σ, entre los orbitales 2p_y de cada átomo, pero el segundo tendrá que ser lateral (enlace pi, π) entre los orbitales 2p_z. Esta superposición lateral es menor, dando lugar a enlaces más débiles.



En resumen, el enlace entre los dos átomos de oxígeno es doble, pero los dos enlaces no son iguales, ya que hay uno más fuerte que el otro.

Las estructuras electrónicas de Lewis no pueden hacer esta diferenciación, y desde esa perspectiva los enlaces dobles están formados por dos enlaces sencillos iguales entre sí.

Enlaces σ y π

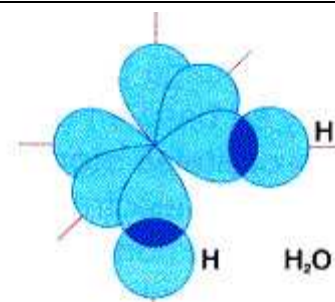
El primer enlace entre dos átomos es σ (frontal), ya que es de mayor intensidad. Los siguientes, que dan lugar a enlaces múltiples, son π (laterales), de menor intensidad.

Molécula de agua (H₂O)

En este caso hay que tener en cuenta las estructuras electrónicas de hidrógeno y oxígeno.

H: 1s

O: 1s² 2s² 2p_x² 2p_y 2p_z



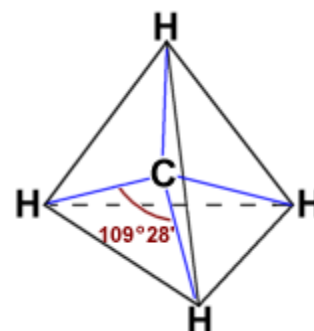
Como el oxígeno tiene dos orbitales con un electrón, cada uno de esos orbitales se superpondrá formando dos enlaces sigma con los orbitales 1s de sendos átomos de hidrógeno, como puedes ver en la figura.

El ángulo de enlace HOH previsto será de 90º, ya que es el ángulo que forman los dos orbitales del oxígeno que producen los dos enlaces.

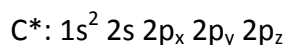
6. Hibridación de orbitales

La estructura del átomo de carbono es C: 1s² 2s² 2p_x 2p_y. Como no tiene más que dos electrones desapareados, solamente podrá formar dos enlaces según la teoría de enlace de valencia. ¡Pero es que en los millones de compuestos de carbono que se conocen, -con excepción del CO- forma cuatro enlaces!

¿Qué necesita el átomo de carbono para formar cuatro enlaces? Nada más que tener cuatro electrones desapareados. La forma más sencilla de lograrlo es hacer que un electrón del orbital 2s pase al orbital vacío 2p_z. Es decir, se alcanza un **estado excitado** del carbono, ya que pasa un electrón de un estado de menor energía (orbital 2s) a otro de mayor energía (orbital 2p_z). Sin embargo, por el hecho de producirse



esta **promoción electrónica** el carbono forma cuatro enlaces en lugar de dos, y como al formar enlaces se desprende energía, en conjunto el balance energético es favorable (debe serlo, ya que al formarse compuestos del carbono a partir de sus elementos se observa desprendimiento de energía).



Si utilizase los cuatro orbitales anteriores para formar enlaces al superponerse con los orbitales 1s de cuatro átomos de hidrógeno, habría tres enlaces iguales, originados por los tres orbitales p, y uno diferente, producido por el orbital s.

Pero si te fijas en la estructura de la molécula de metano, verás que tiene cuatro enlaces C-H exactamente iguales, dirigidos hacia los vértices de un tetraedro formando un ángulo de unos 109.5º.

Es decir, con los argumentos que tienes hasta ahora, no es posible explicar correctamente las características experimentales del enlace en esta molécula.

Hay casos como BeCl₂ y BF₃ en los que como en el CH₄ tampoco se puede explicar la existencia de la molécula, mientras que en casos como el H₂O y el NH₃ lo que no es posible justificar correctamente es el ángulo de enlace.

Para explicar esa situación experimental, se recurre a un proceso mediante el cual los orbitales s y p se combinan entre sí, obteniéndose orbitales atómicos con características intermedias (**orbitales híbridos**). Como son más direccionales que los orbitales s y p, forman enlaces más fuertes y las sustancias resultantes, moleculares o covalentes, son más estables.

El número de orbitales híbridos que se forman siempre es igual al número de orbitales atómicos del que se parte. Todos los **orbitales híbridos** formados son "equivalentes" y están "preparados" para un **mayor solapamiento**.

Orbitales s mezclados	Orbitales p mezclados	Tipo de orbitales híbridos	Número de orbitales híbridos	Geometría de los orbitales híbridos	Modelo de los orbitales híbridos formados
1	3	sp ³	4	109,5 ° tetraédrica	
1	2	sp ²	3	120° triangular plana	
1	1	sp	2	180° lineal	

Valencias múltiples

La promoción electrónica permite explicar en algunos casos sencillos las valencias múltiples que tienen bastantes átomos. Por ejemplo, ¿por qué el azufre tiene valencias covalentes II, IV y VI mientras que el oxígeno solamente tiene valencia II?

La estructura electrónica del azufre es S: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x^2 3p_y 3p_z$. Por tanto, según el modelo de enlace de valencia, el azufre formará dos enlaces, ya que tiene dos electrones desapareados. Esto es lo que sucede en el H_2S .

Pero en el SO_2 el azufre forma cuatro enlaces covalentes (en realidad, son dos enlaces dobles con dos átomos de oxígeno). Para conseguirlo, se produce la promoción electrónica desde el orbital $3p$ al $4s$, que es el más cercano en energía, alcanzándose la estructura electrónica S^* : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x 3p_y 3p_z 4s$. Aunque haga falta energía para alcanzar ese estado excitado, se desprende mucha más energía al formarse cuatro enlaces en lugar de dos, y se compensa la aportación inicial.

Si se produce una segunda promoción electrónica, quedan seis electrones desapareados, y la valencia del azufre es VI, como sucede en el SO_3 y en el H_2SO_4 .

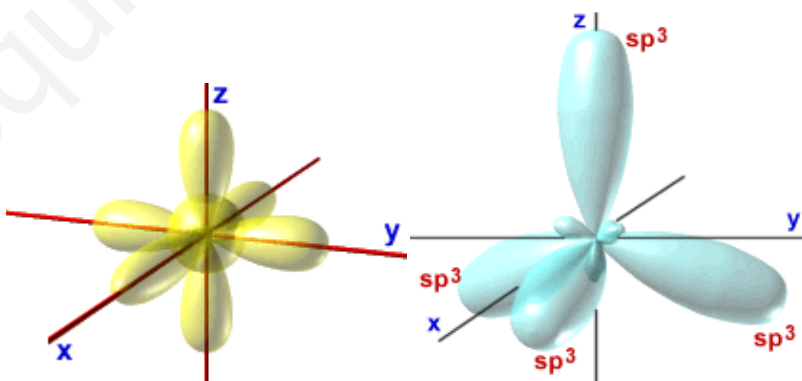
En el caso del oxígeno no se puede producir la promoción electrónica, ya que la energía necesaria para pasar un electrón del orbital $2p$ al orbital $3s$ resulta ser demasiado grande, y no se compensa por la formación de dos enlaces más.

De la misma forma puedes justificar que el flúor solamente tenga valencia I mientras que cloro, bromo y yodo tienen valencias I, III, V y VII.

6.1 Estudio de moléculas

CH_4 : hibridación sp^3

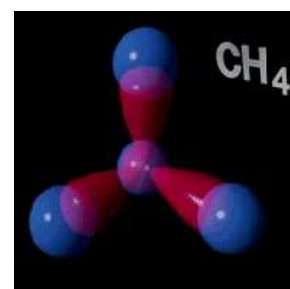
Fíjate en la imagen cómo a partir del orbital $2s$ y los tres orbitales $2p$ se forman cuatro orbitales iguales entre sí, orientados hacia los vértices de un tetraedro. Como provienen de la hibridación entre un orbital s y tres orbitales p se llaman orbitales híbridos sp^3 . Se ocupan con electrones siguiendo las mismas reglas que los orbitales habituales; como en total hay cuatro electrones para colocar y los cuatro orbitales híbridos tienen la misma energía, cada uno de ellos tiene un electrón, por lo que se formarán cuatro enlaces.



C hibridado: $1s^2 sp^3 sp^3 sp^3 sp^3$

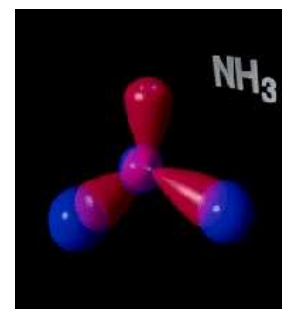
H: $1s$

Cada uno de los orbitales sp^3 se superpone con un orbital $1s$ de un átomo de hidrógeno, con lo que se forman cuatro enlaces sigma C-H, dirigidos según los vértices de un tetraedro.

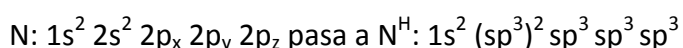


NH₃

En este caso, el modelo de enlace de valencia explica bien los enlaces formados en la molécula, pero mal su geometría, ya que los ángulos de enlace HNH salen de 90º (el ángulo entre los orbitales p que los originan), mientras que en realidad son un poco menores que el ángulo del tetraedro, de 109,5º, como predice correctamente el modelo de RPECV.



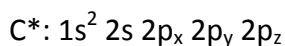
Dado que el número de enlaces previstos a partir de las estructuras electrónicas de N es el real, 3, no es necesaria la promoción de electrones, sino solamente la hibridación sp³.



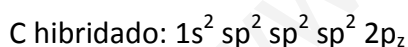
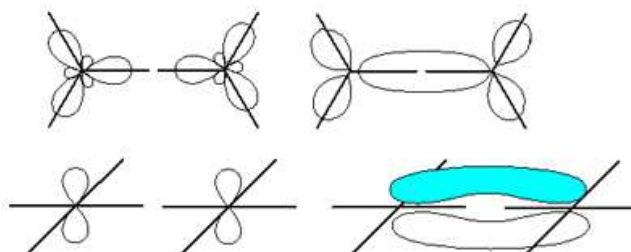
De esta forma, el N forma tres enlaces σ por superposición de los tres orbitales híbridos con un electrón con el orbital 1s de tres átomos de hidrógeno. Naturalmente, los ángulos de enlace son los que forman entre sí los híbridos sp³; el resultado no es el exacto, de 107,5 en el NH₃, pero es más aproximado que los 90º previstos usando orbitales sin hibridar.

CH₂=CH₂: hibridación sp²

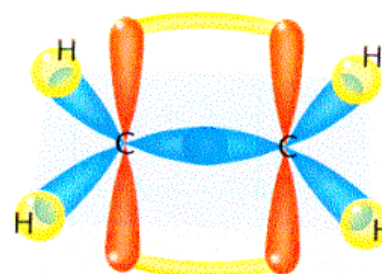
El etileno es una molécula plana, en la que los ángulos de enlace son de 120º, y el enlace entre átomos de carbono es doble. La hibridación sp³ no permite explicar este tipo de situación, por lo que hay que recurrir a un nuevo tipo de hibridación, llamada sp², en la que se parte de la misma estructura del carbono excitado:



En este caso se hibridan solamente los orbitales 2s, 2p_x y 2p_y, formándose tres orbitales híbridos llamados sp², cada uno de ellos con un electrón, quedando sin hibridar el orbital 2p_z, como puedes ver en la imagen. Los tres híbridos forman un ángulo de 120º.



Observa ahora cómo se superponen los orbitales atómicos híbridos de los dos átomos de carbono para formar un enlace sigma, mientras que los dos orbitales p sin hibridar (2p_z) se superponen lateralmente dando lugar a un enlace pi. Los híbridos restantes, dos de cada carbono, forman los cuatro enlaces sigma con cuatro hidrógenos. Los ángulos de enlace son de 120º



BeCl₂: hibridación sp

La estructura del Be es 1s² 2s². Como no tiene ningún orbital semilleno, no puede formar enlaces según el modelo de enlace de valencia. Pero por promoción electrónica alcanza el estado excitado 1s² 2s 2p_y, en el que ya puede dar lugar a dos enlaces. Como experimentalmente ambos enlaces

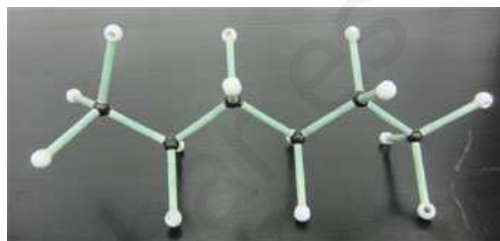
son iguales, es necesario recurrir a la hibridación, alcanzándose la estructura $1s^2 sp sp$. Por tanto, hay dos orbitales híbridos sp cada uno de ellos con un electrón y que forman un ángulo de 180° entre ellos (lineales).

Como la estructura del cloro es $[Ne] 3s^2 3p_x^2 3p_y 3p_z^2$, se forman dos enlaces sigma entre orbitales sp del berilio y $3p_y$ del cloro. Por tanto, la molécula es lineal.

6.2 Otras estructuras carbonadas

Etano (CH_3-CH_3)

¿Cómo se pasa del CH_4 al CH_3-CH_3 ? No hay mas que sustituir un enlace C-H en el metano por un enlace C-C, de forma que el segundo C está unido también a tres H.



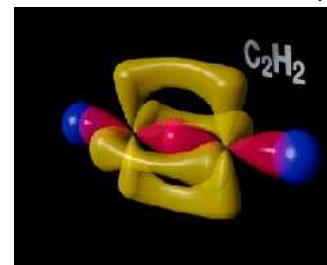
Es decir, se parte del carbono hibridado con híbridos sp^3 y estructura $C^H: 1s^2 sp^3 sp^3 sp^3 sp^3$, con lo que se forman un enlace C-C entre híbridos sp^3 de cada carbono y seis enlaces C-H entre híbridos sp^3 del C y orbitales $1s$ del H. Se trata en todos los casos de enlaces σ .

Del mismo modo se puede alargar la cadena carbonada, pasando a propano ($CH_3-CH_2-CH_3$), butano ($CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$) o cualquiera de los siguientes hidrocarburos de la serie homóloga.

Acetileno o etino ($HC\equiv CH$)

En este caso se trata de una molécula lineal, por lo que la hibridación en el carbono debe ser sp , que es la que produce estructuras lineales.

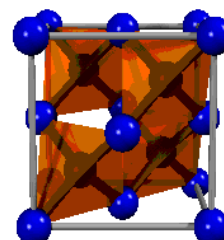
$C^H: 1s^2 sp sp 2p_x 2p_z$



Se forma un enlace σ al superponerse dos orbitales híbridos sp , uno de cada átomo de carbono. Los dos híbridos restantes se superponen con los orbitales $1s$ de dos átomos de H. Por último, los orbitales $2p_x$ de cada átomo de carbono se superponen lateralmente, dando lugar a un enlace π y lo mismo sucede con los orbitales $2p_z$. En resumen, los átomos de carbono están unidos por un enlace σ y dos enlaces π .

Diamante

Se trata de una estructura gigante de átomos de carbono distribuidos en el espacio de forma tetraédrica. En consecuencia, es fácil explicar el enlace, ya que necesariamente deben ser híbridos sp^3 , que son los que tienen orientación tetraédrica, los que formen el enlace. Es decir, no hay mas que enlaces formados entre híbridos sp^3 de dos átomos de carbono.



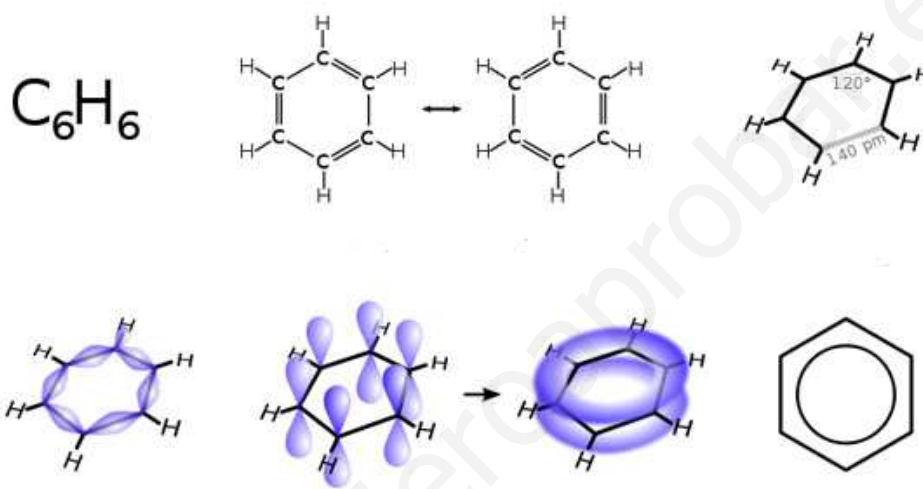
Fíjate en que su estructura básica es similar a la del metano (CH_4) que ya has visto, de manera que los cuatro hidrógenos han sido sustituidos por otros cuatro carbonos, que a su vez se unen a otros carbonos, y así sucesivamente hasta dar lugar a la red cristalina.

Benceno (C₆H₆)

El benceno es radicalmente diferente: se trata de una molécula plana, con seis átomos que forman un anillo cerrado con ángulos de 120° entre ellos. Además, cada carbono está unido a un hidrógeno (C₆H₆).

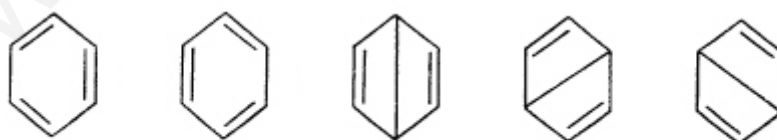
En este caso, la hibridación es sp² en cada átomo de carbono, al que le queda todavía un orbital atómico p sin hibridar.

¿Cómo se forma el enlace? Se producen seis enlaces sigma entre híbridos sp² de átomos de dos carbonos, y otros seis enlaces sigma entre híbridos sp² de un átomo de carbono y el orbital 1s de un átomo de hidrógeno. Los orbitales p restantes se solapan lateralmente, dando lugar a tres dobles enlaces alternos.



Fíjate en cómo se representa el proceso en la imagen. En realidad, los tres pares de electrones de los dobles enlaces no ocupan posiciones fijas, sino que pueden estar en todo el anillo bencénico: el enlace es intermedio entre el doble y el sencillo. El benceno se suele indicar tal y como aparece abajo a la derecha.

Además de las formas de Kekulé, que contribuye cada una con un 39% a la estructura del benceno, hay otras tres, llamadas de Dewar, con un enlace doble entre átomos de carbono opuestos. Cada una contribuye con un 7%. Y hay una última forma, de Klaus (1%), en la que los tres enlaces dobles se producen entre átomos de carbono opuestos.

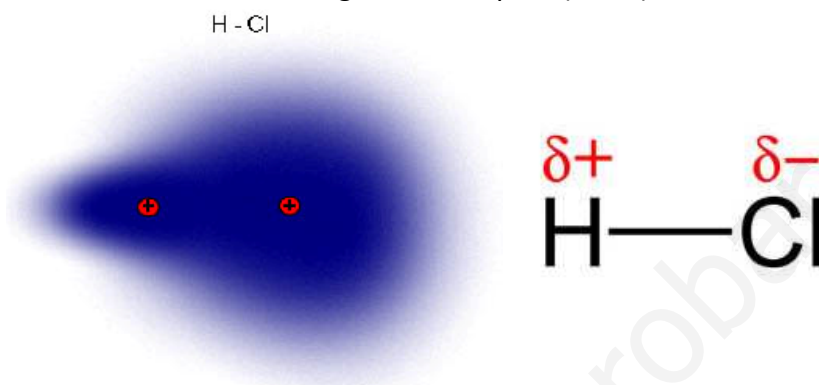


7. Polaridad de los enlaces y de las moléculas

Cuando los dos átomos unidos mediante enlace covalente tienen electronegatividad diferente, la nube electrónica está más cerca del más electronegativo. El enlace se llama polar, y es un tipo particular de enlace covalente.

Observa en la imagen lo que sucede con el cloro y el hidrógeno: los electrones están más cerca del cloro, más electronegativo, que del hidrógeno. También se suele indicar una cierta densidad de carga negativa sobre el cloro y positiva sobre el hidrógeno, donde delta es menor que la unidad, ya que en ese caso se habrían formado dos iones.

Esta distribución de dos cargas de la misma magnitud y signo contrario se llama **dipolo**, y su efecto se mide por el **momento dipolar**, magnitud vectorial cuyo módulo es el valor de las cargas por la distancia que las separa. Al tratarse de una magnitud vectorial, se representa por un vector orientado hacia el elemento más electronegativo del dipolo ($H \rightarrow Cl$).

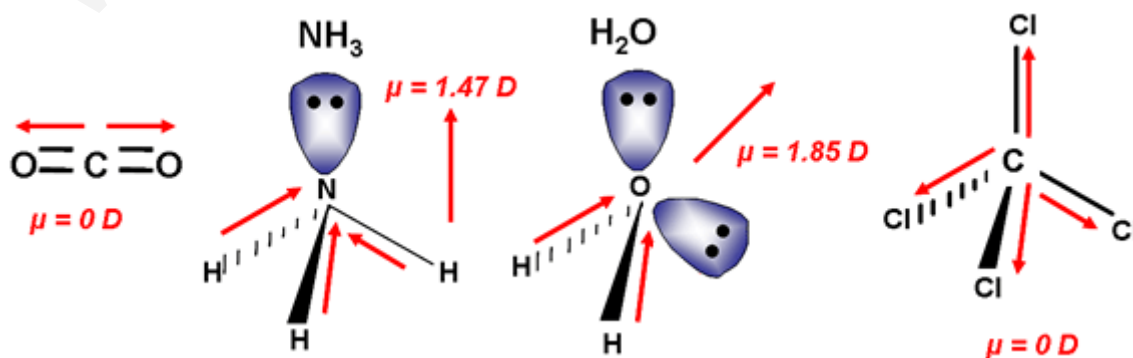


Polaridad de los enlaces y polaridad molecular

Cuando la molécula es diatómica, la situación es muy sencilla: si los átomos tienen la misma electronegatividad, el enlace y la molécula son apolares, y si son diferentes, polares. Por ejemplo, son los casos de Cl_2 y de HCl.

Si hay dos enlaces entre tres átomos, puede darse el caso de que teniendo enlaces polares la molécula sea polar, como es el caso del agua, o apolar, como sucede en el dióxido de carbono. ¿A qué se debe?

Si una molécula tiene varios enlaces polares, pueden compensarse sus separaciones de cargas (sus momentos dipolares de enlace), según sea la geometría de la molécula. Fíjate en el caso del CO_2 , que es una sustancia apolar, a pesar de que los enlaces entre el carbono y el oxígeno son polares, ya que el oxígeno es apreciablemente más electronegativo que el carbono, y los electrones de enlace están desplazados hacia él. La causa de que la molécula sea apolar es que su geometría es lineal, con lo que los dos vectores momento dipolar de enlace son de igual módulo y dirección pero de sentidos contrarios.



Por el contrario, como el agua es angular, los dos momentos dipolares de enlace no se anulan, y la molécula es polar (se representa el momento dipolar resultante).

Si hay más de dos enlaces, el análisis es similar: el NH_3 es polar debido a su geometría de pirámide trigonal, mientras que el BF_3 es apolar, por ser triangular plana (la resultante de tres vectores de igual módulo que forman un ángulo de 120° es nula).

El CCl_4 es apolar por la misma razón: la resultante de los cuatro vectores momento dipolar de enlace es nula si su geometría es tetraédrica.

En la tabla siguiente puedes ver los casos que se plantean en casos muy conocidos de moléculas del tipo AB_2 , AB_3 y AB_4 , que tienen dos, tres o cuatro enlaces polares iguales.

Enlaces polares	Ángulo	Geometría	Polaridad molecular	Molécula
2	180	Lineal	Apolar	CO_2
2	<180	Angular	Polar	H_2O
3	120	Triangular	Apolar	BF_3
3	<120	Pirámide trigonal	Polar	NH_3
4	109,5	Tetraédrica	Apolar	CCl_4

Enlaces polares y moléculas polares

Para que una molécula sea polar, es necesario que tenga enlaces polares y que además no se compensen los momentos dipolares de esos enlaces. **Dependiendo de la geometría molecular, una molécula con enlaces polares es polar o apolar.**

8. Fuerzas intermoleculares

Las propiedades de las sustancias moleculares indican que las fuerzas entre las moléculas que las forman son, en general, menos intensas que las que hay entre las partículas de las sustancias iónicas, metálicas o covalentes: la característica principal es que son gaseosas o líquidas a temperatura ambiente, y si son sólidas, son blandas y su dureza es baja o media.

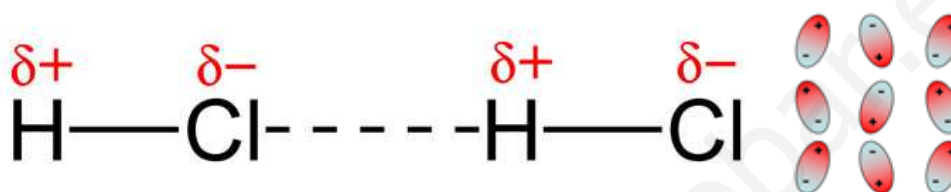
Esas **fuerzas intermoleculares** reciben el nombre genérico de **fuerzas de Van der Waals**, y son las responsables de las propiedades físicas de las sustancias moleculares y de su estado de agregación: si no existieran, las moléculas se moverían desordenadamente por agitación térmica, sin ningún tipo de atracción entre ellas, y el estado físico sería siempre el gaseoso. En la naturaleza hay muchas sustancias moleculares en estado líquido, como el alcohol de quemar, la acetona, el ácido acético, el agua o la gasolina, o sólido, como el yodo, la mantequilla, etc.

Interacciones en sustancias moleculares

Enlaces químicos: interacciones electromagnéticas entre los átomos que dan lugar a una molécula y son las que determinan las propiedades químicas de la sustancia.

Fuerzas intermoleculares: interacciones electromagnéticas entre las moléculas y son las que determinan las propiedades físicas de la sustancia.

Las fuerzas intermoleculares **se deben a interacciones entre dipolos**, permanentes o instantáneos: por una u otra razón, los dipolos se orientan unos con respecto a los otros, de forma que los extremos positivos de unas moléculas se acercan a los negativos de otras, produciéndose una cierta ordenación en la sustancia.



a) **Interacciones dipolares debidas a dipolos permanentes:** se dan cuando las moléculas son polares, como sucede en el caso del HCl, agua, amoníaco, etc. Cuanto más polar sea la molécula, más intensas son las fuerzas intermoleculares.

b) **Interacciones dipolares debidas a dipolos instantáneos:** se dan cuando las moléculas son apolares y son necesarias para explicar por qué una sustancia como el I₂ es sólida a temperatura ambiente. Se llaman **fuerzas dispersivas o de London** y se dan entre cualquier tipo de molécula: entre moléculas de I₂ solamente hay fuerzas dispersivas, pero entre moléculas de HCl hay fuerzas dipolares además de fuerzas dispersivas.

Fuerzas dispersivas

¿Cuál es su origen? Las nubes electrónicas de las moléculas no están fijas, sino que se van distribuyendo entre los átomos unidos.



Debido a esas redistribuciones, en un momento dado se produce en las moléculas una cierta separación de cargas, un dipolo instantáneo, que además induce dipolos instantáneos en las moléculas cercanas. Estos dipolos se orientan entre sí, dando lugar a una cierta interacción entre las moléculas: las fuerzas dispersivas.

Son poco intensas, y aumentan con la **polarizabilidad**, que mide la facilidad para la formación de dipolos instantáneos y que depende del número de electrones de la molécula. Como a mayor masa hay más electrones, se suele relacionar la magnitud de las fuerzas dispersivas con la masa molecular.

¿De qué dependen las fuerzas intermoleculares?

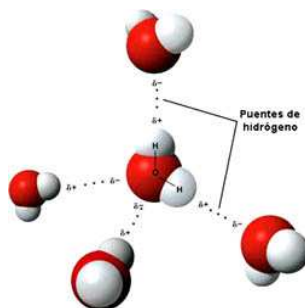
- Las fuerzas dipolares aumentan al hacerlo la polaridad de la molécula.
- Las fuerzas dispersivas aumentan al hacerlo la masa molecular.

8.1 Puentes de hidrógeno

Hay un tipo de dipolo particularmente importante, ya que da lugar a interacciones dipolares intensas. El enlace de hidrógeno no sólo se presenta en el agua, sino también en los alcoholes, los ácidos orgánicos, los fenoles que contienen grupos O-H, en las amidas, aminas y en el amoníaco, que contienen grupos N-H y en el ácido fluorhídrico H-F (enlaces del H con los elementos más electronegativos y de menor tamaño).

Se suele llamar **punto de hidrógeno** o **enlace por puente de hidrógeno**, pero no deja de ser una fuerza intermolecular particularmente intensa: las sustancias que forman puentes de hidrógeno presentan puntos de fusión y ebullición más altos de lo esperado, debido precisamente a la intensidad de ese tipo de interacción.

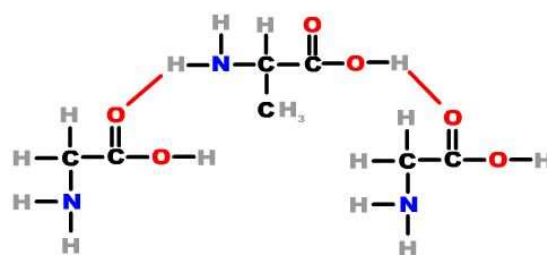
Fíjate en cómo se orientan las moléculas de agua: el extremo negativo del dipolo, situado en el oxígeno, se orienta con respecto a los positivos de otras moléculas de agua, situados en los hidrógenos.



La especial distribución de los puentes de hidrógeno en el estado sólido da lugar a las diferentes formas de cristalización del hielo.

Puentes de hidrógeno en funciones orgánicas

Este tipo de fuerza intermolecular es muy importante para explicar las propiedades de una gran parte de los compuestos de interés bioquímico. Utiliza el simulador para ver los puentes de hidrógeno que se forman entre moléculas que tienen las funciones alcohol, ácido y amina.



Fuerzas intermoleculares totales

Las fuerzas dispersivas se dan entre cualquier tipo de molécula, y si las moléculas son polares, además hay fuerzas dipolares.

Pero el hecho de que entre dos moléculas A haya solamente fuerzas dispersivas y que entre dos moléculas B haya fuerzas dispersivas y además también fuerzas dipolares no quiere decir que entre las moléculas de A las fuerzas intermoleculares totales vayan a ser menores que entre las moléculas de B, ya que dependerá de las magnitudes de las fuerzas dispersivas y dipolares en cada caso.

En la tabla siguiente puedes ver la comparación de la magnitud de la intensidad de las interacciones entre partículas.

Partículas	Interacción	Energía (kJ/mol)
átomos	enlace covalente	100 - 1000
iones	enlace iónico	400 - 4000
moléculas	fuerzas dispersivas	0,1 - 40
moléculas polares	fuerzas dipolares	5 - 25
moléculas polares	puentes de hidrógeno	10 - 40
iones-moléculas polares	disolución de sólidos iónicos	40 - 650

9. Propiedades de las sustancias

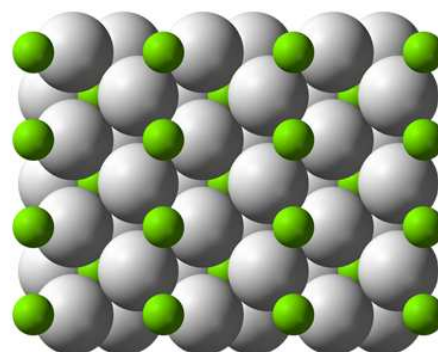
En las tablas siguientes tienes un resumen de las propiedades más importantes de los cuatro tipos de sustancias.

Tipo de sustancia	Tipo de partícula	Tipo de unión entre partículas	Propiedades	Ejemplos
Molecular	Moléculas	Fuerzas intermoleculares	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Punto de fusión bajo ▪ Punto de ebullición bajo ▪ Si son sólidos, son blandos ▪ No conducen la corriente eléctrica ▪ Solubles en agua si son polares 	Oxígeno (O ₂) Yodo (I ₂) Agua (H ₂ O) Amoniaco (NH ₃) Propano (CH ₃ -CH ₂ -CH ₃)
Covalente	Átomos de no metal	Enlace covalente	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Punto de fusión alto ▪ Punto de ebullición alto ▪ Duros, pero frágiles ▪ No conducen la corriente eléctrica ▪ Insolubles en cualquier líquido 	Diamante (C) Sílice (SiO ₂)
Metálica	Átomos de metal	Enlace metálico	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Punto de fusión mediano o alto ▪ Punto de ebullición alto ▪ Duros, pero maleables ▪ Conducen la corriente eléctrica ▪ Insolubles en cualquier líquido 	Hierro (Fe) Cobre (Cu) Aluminio (Al)
Iónica	Iones	Enlace iónico	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Punto de fusión alto ▪ Punto de ebullición alto ▪ Duros, pero frágiles ▪ Conducen la corriente eléctrica en estado líquido y en disolución acuosa ▪ Solubles en agua si la energía de red es baja 	Cloruro de sodio (NaCl) Óxido de magnesio (MgO) Carbonato de calcio (CaCO ₃) Sulfato de potasio (K ₂ SO ₄)

TIPO DE SUSTANCIA CARACTERÍSTICAS	METÁLICA	IÓNICA	MOLECULAR	COVALENTE
Sus puntos de fusión y ebullición son	medios o altos	medios o altos	muy bajos o bajos	muy altos
A temperatura ambiente su estado físico es	sólido (excepto Hg)	sólido	gaseoso, líquido o sólido	sólido
Su aspecto en estado sólido es	crisales de brillo metálico, deformables	crisales transparentes	sustancia amorfa	crisales
Su dureza es	baja o media	media	muy baja o baja	muy alta
Conducen la corriente eléctrica	sí	fundidos o en disolución, pero no en estado sólido	los electrolitos al disolverse generan iones y sí hay conducción	no
Son solubles en disolventes	ninguno	polares, pero la solubilidad puede ser casi nula si la energía de red es grande	polares si son polares apolares si son apolares	ninguno

9.1 Sustancias iónicas

Las propiedades de las sustancias dependen de la estructura que tienen a escala de partículas. En las sustancias iónicas los iones se unen mediante **intensas fuerzas electrostáticas**, que se manifiestan en todas las direcciones del espacio y que generalmente son muy intensas. Los iones de un signo están rodeados por iones de signo contrario, y así sucesivamente, estableciéndose un equilibrio entre las fuerzas atractivas que se producen entre iones de signo contrario con las repulsivas que hay entre iones del mismo signo.



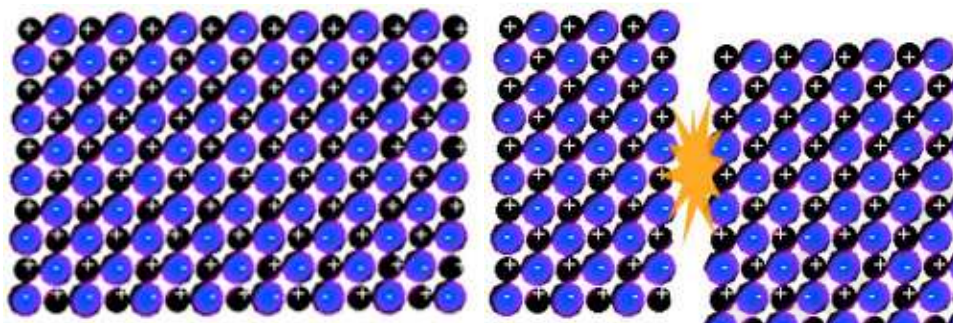
La magnitud que determina las propiedades es la **energía de red**: cuanto mayor sea, más energía se desprende al formarse la sustancia iónica, y más energía es necesario comunicar para destruirla (fundirla, rayarla, disolverla, etc).

Los iones no están en reposo, sino que debido a la agitación térmica producida por la temperatura a la que se encuentra la sustancia oscilan dentro de un espacio reducido. Al calentar la sustancia, esta agitación térmica va siendo mayor.

Debido a la intensidad de esas fuerzas, los puntos de fusión son medios o altos, ya que para que los iones se separen por agitación térmica hay que alcanzar temperaturas elevadas. De esta forma, todas las sustancias iónicas son **sólidas a temperatura ambiente**.

Por la misma razón, en general, son **sustancias duras**, ya que no es fácil separar iones: al rayar una sustancia, se separan algunas de las partículas que la forman, por lo que se deben vencer las fuerzas que las mantienen unidas en el sólido.

No conducen la corriente eléctrica en estado sólido, ya que los iones ocupan posiciones fijas en la red, pero **sí lo hacen fundidos o en disolución**, ya que en ese caso los iones tienen una cierta movilidad (la corriente eléctrica consiste en partículas cargadas que se mueven en la misma dirección y sentido a lo largo del cable conductor).

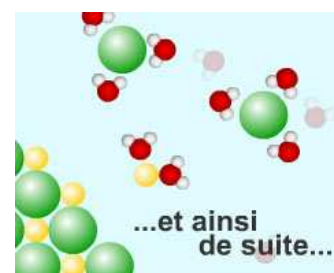


Cuando se golpea un cristal iónico se produce un desplazamiento de las capas iónicas. Observa en la gráfica cómo inicialmente los iones de un signo rodean a los de otro, mientras que por efecto del golpe quedan enfrentados iones del mismo signo, con lo que las fuerzas repulsivas aumentan notablemente, y la estructura se abre por una zona de corte prácticamente perfecto: el cristal puede llegar a hacerse añicos si el golpe es lo bastante fuerte. En consecuencia, son **sustancias frágiles**.

Solubilidad

Una última propiedad interesante es la **solubilidad en líquidos polares**, del tipo del agua, pero su solubilidad es muy variable, desde grande a prácticamente nula, dependiendo de las características tanto de la sustancia iónica como del disolvente. Obviamente, cuanto mayor sea la energía de red, menor será la solubilidad.

Observa la animación, en la que se simula el proceso de disolución de un cristal iónico en agua. Los iones pasan del sólido a la disolución, de manera que las interacciones ión-ión se rompen, estableciéndose interacciones entre los iones y las moléculas de agua. Cuanto más débiles sean las interacciones entre iones (menor sea la energía de red), más fácilmente se disolverá la sustancia iónica en agua.



9.2 Sustancias metálicas

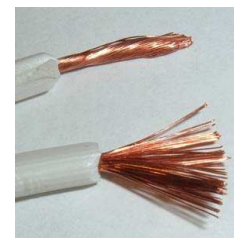
Conductividad de la corriente eléctrica

Su propiedad más característica es la **conducción de la corriente eléctrica**: por agitación térmica los electrones se mueven desordenadamente en todas direcciones y a lo largo de toda la red, de acuerdo con el modelo del gas electrónico.

Al someter un trozo de metal a una diferencia de potencial producida por un generador (una pila, por ejemplo), los electrones libres se desplazan hacia el polo positivo de la pila, el de mayor potencial eléctrico, moviéndose en un único sentido dentro del metal. Ese movimiento de electrones es la corriente eléctrica.

Conductores, semiconductores y aislantes

En la tabla siguiente tienes los datos de conductividad de varias sustancias, tomando como referencia unidad la conductividad del plomo. Fíjate en que la variación es muy grande, desde 13,6 de la plata, el mejor conductor, hasta 10^{-22} del azufre, que es un aislante. Observa los valores del grafito, que tiene una conductividad apreciable y por eso se utiliza para fabricar electrodos, y el silicio, que es un semiconductor, fundamental en la industria electrónica.



Conductividad del plomo como referencia			
Plata	13,6	Grafito (C)	0,016
Cobre	13,0	Silicio	$2,6 \cdot 10^{-4}$
Aluminio	8,4	Germanio	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Cinc	3,7	Iodo	$2,0 \cdot 10^{-14}$
Hierro	2,2	Diamante (C)	$4,0 \cdot 10^{-20}$
Plomo	1,0	Azufre	$1,0 \cdot 10^{-22}$

Otras propiedades

En cuanto al estado físico, son todas **sólidas a temperatura ambiente**, con excepción del mercurio. El punto de fusión es muy variable, desde el entorno de 50-100 °C de los alcalinos (28 °C el cesio), pasando por el estaño, usado en soldadura electrónica, hasta los 3410 °C del wolframio, utilizado en filamentos de bombillas incandescentes (que poco a poco van cayendo en desuso en favor de las lámparas de bajo consumo).

Su **dureza es media o baja**, dependiendo de la intensidad del enlace: en general, las más duras tienen puntos de fusión más altos.

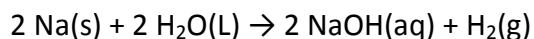
Si se trata de átomos pequeños que se ordenan en redes con un elevado índice de coordinación, la densidad es muy elevada en casos como osmio, iridio y platino, superiores a 22 g/cm^3 (un cubo de 10 cm de lado de esos metales tiene una masa mayor de 22 kg), aunque en algunos casos como litio, sodio o potasio, flotan en el agua (densidad menor de 1 g/cm^3).

No son frágiles como sucede con las sustancias iónicas, sino que resultan **maleables y dúctiles**, pudiendo cambiar su forma al golpearlos. En algunos casos, incluso se pueden doblar con la mano (hilos de cobre, chapas finas de aluminio, etc). Esto se debe a que al deformar un poco la red se obtiene una estructura espacial de los átomos similar a la inicial (al deformar una red iónica se enfrentaban iones del mismo signo, que al repelerse producían su fractura, como ya has visto antes).

Su **calor específico es muy bajo**; es decir, se calientan con facilidad al comunicarles energía en forma de calor. Como además los metales conducen muy bien el calor, no sólo aumentan

apreciablemente su temperatura, sino que lo hacen muy deprisa. Por esta razón se utilizan en cocina para fabricar cacerolas, ollas y sartenes.

No se disuelven en ningún líquido. En algunos casos, reaccionan químicamente con el líquido y se disuelven, pero al evaporar el líquido no se recupera la sustancia inicial, ya que se han formado otras sustancias. Por ejemplo, el sodio reacciona con violencia con el agua, formándose hidróxido de sodio en disolución y desprendiéndose gas hidrógeno. Al evaporar la disolución, se recupera hidróxido de sodio.



9.3 Sustancias covalentes

En estas sustancias se forman estructuras gigantes de átomos unidos mediante enlace covalente. Los ejemplos más característicos son el diamante, cuya estructura ya has visto, la sílice (SiO_2) con la misma estructura tetraédrica y átomos de silicio unidos a los de oxígeno, el carburo de silicio (carborundo) y el grafito.

Como los enlaces son covalentes, muy fuertes, las redes covalentes son difíciles de destruir, lo que se traduce en que los puntos de fusión son altos, la dureza elevada y la solubilidad nula.

El grafito tiene una propiedad muy característica: tiene una apreciable conductividad de la corriente eléctrica, por lo que se utiliza para hacer electrodos (en las pilas más conocidas, de 1,5 voltios, el electrodo central, conectado al borne positivo de la pila y marcado con el número 2, es una barra de grafito).



Si te fijas en la imagen, verás que el grafito consta de láminas de anillos bencénicos. Los seis electrones de los tres dobles enlaces del benceno tienen movilidad dentro del anillo, pero como los anillos están unidos, pueden pasar de un anillo a otro contiguo. Cuando el grafito se conecta a una diferencia de potencial, los electrones tienen a desplazarse hacia la zona de mayor potencial (polo positivo), pasando de un anillo bencénico a otro.

Como las láminas no están unidas por enlaces covalentes sino por fuerzas parecidas a las intermoleculares, se separan con facilidad, por lo que resulta ser un material mucho más blando que el diamante.

Fíjate en la tabla siguiente: las fuerzas intermoleculares mayores se dan en el yodo, que es apolar y no tiene fuerzas dipolares, pero su masa es muy grande y las fuerzas dispersivas también lo son.

Molécula	Estado físico a T ambiente	¿Molécula polar?	Tipo de fuerzas intermoleculares	M(uma)	Orden de fuerzas dispersivas	Orden de fuerzas totales
CO ₂	gas	no	dispersivas	44	2º	3º
H ₂ O	líquido	sí	dispersivas y puentes de hidrógeno	18	3º	2º
I ₂	sólido	no	dispersivas	254	1º	1º

9.5 Las propiedades del agua

El agua es sin duda la sustancia más conocida y de uso más habitual. Se sintetizó por primera vez en 1781 y su fórmula se estableció en 1805, pero su estructura (longitudes y ángulos de enlace) no se determinó hasta 1956, utilizando técnicas espectroscópicas.

Se trata de una molécula de masa pequeña, por lo que las fuerzas dispersivas son débiles. Sin embargo, forma puentes de hidrógeno, de manera que las fuerzas intermoleculares totales son intensas.

Sus **puntos de fusión y ebullición** son más elevados de lo que se podría esperar. Si se analizan los datos de puntos de cambios de estado de los hidruros H₂S, H₂Se y H₂Te, su punto de ebullición debería ser de unos -50 °C. Sin embargo, afortunadamente a temperatura ambiente es líquida.

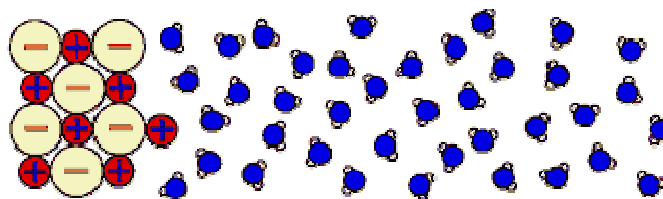
Su **densidad en estado sólido** es de 0,91 g/cm³. Las moléculas de agua se ordenan formando cristales con estructuras más o menos abiertas (¡hay muchos tipos de hielo!), pero la densidad es menor que en estado líquido. Este hecho justifica que el hielo flote en agua, aislando la capa inferior de agua, que no se congela y permite el mantenimiento de la vida aún en condiciones extremas.

Su **calor específico** es muy alto, de 4180 J/kg °C. Es decir, para que el agua aumente su temperatura necesita absorber una gran cantidad de energía en forma de calor, por lo que presenta una apreciable resistencia a cambiar su temperatura, tanto para calentarse como para enfriarse (se utiliza como líquido refrigerante en los radiadores de los coches y como calefactor en los sistemas de calefacción). Ese hecho justifica que el clima costero sea más uniforme que el continental, con variaciones térmicas menos acusadas.

De forma similar, tiene **efecto termorregulador**: cuando se suda, el líquido que hay sobre la piel se evapora, proceso que necesita una gran cantidad de energía, que extrae de la propia energía térmica de la piel. El efecto producido es la disminución de temperatura: se suda para refrescarse

(los perros no tiene glándulas sudoríparas, y no sudan, pero la termorregulación la realizan a través de la lengua: fíjate que en verano siempre están jadeando con la lengua afuera).

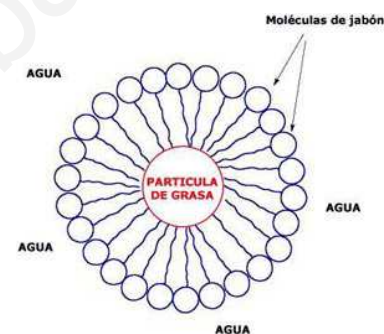
En cuanto a su **capacidad disolvente**, ya has visto sus características y el mecanismo de disolución. Fíjate ahora con más detalle en la forma de disolver sal común. Los iones pasan del cristal a la disolución, y cuando se introducen los electrodos de una pila, se enciende la bombilla que lleva conectada.



Pero cuando se añade una sustancia apolar al agua, la mezcla no se realiza. Por ejemplo, al mezcla agua y gasolina, como se ve en la simulación, queda una fase acuosa y otra orgánica flotando sobre ella, al ser menos densa. Como no hay interacciones entre el agua y la gasolina, no se mezclan.

Precisamente este hecho tiene una gran influencia en la capacidad limpiadora del agua: no sirve para grasas y sustancias apolares en general. Los detergentes son sustancias con un extremo polar y otro apolar, de forma que por el apolar rodean a partículas de grasa, mientras que el polar, exterior, interacciona con las moléculas de agua (¿has oído en televisión la expresión de "el milagro antigrasa"?).

Si te fijas en la imagen anterior, verás que las moléculas de jabón tienen un extremo que interacciona con el agua (hidrófilo) y otro que no lo hace, pero que sí interacciona con las moléculas de grasa (hidrófobo).



¿Procesos físicos o químicos?

La disolución tanto de sustancias iónicas como moleculares en agua son **procesos físicos**, ya que al evaporar el disolvente se vuelve a recuperar la sustancia disuelta (sal o azúcar en los casos anteriores).

10. Los nuevos materiales y sus aplicaciones

Por último, verás las características y aplicaciones de alguno de los nuevos materiales que se han diseñado para mejorar la calidad de vida en la sociedad actual. No tienes mas que observar la cubierta de titanio del museo Guggenheim de Bilbao o las prótesis que utiliza el corredor paralímpico sudafricano de 400 m lisos Oscar Pistorius, que realiza marcas de nivel mundial.



El descubrimiento de nuevas sustancias no cesa, buscando que tengan propiedades concretas. La inversión en I+D es fundamental para satisfacer las necesidades de la industria, la medicina, la construcción, etc.

La carrera espacial ha tenido una enorme influencia en este tipo de investigaciones, ya que ha exigido disponer de productos con unas características muy especiales, que después han encontrado aplicaciones en muchos otros ámbitos de la vida. Por ejemplo, el tejido utilizado en los trajes espaciales se ha utilizado para fabricar sacos de dormir y anoraks de gran capacidad de aislamiento.

Aluminio

Es uno de los metales más utilizados, debido a sus especiales características: tiene una densidad baja ($2,7 \text{ g/cm}^3$ frente a 9 g/cm^3 del cobre), su conductividad eléctrica y térmica es alta, es maleable, se recubre de una capa mate de óxido de aluminio que le protege de la corrosión y es fácilmente reciclable. Por esa razón se utiliza para fabricar utensilios de cocina y marcos de ventanas y puertas, así como cables para las líneas de alta tensión.



El microlattice

Es el metal más ligero del planeta. De hecho, el microlattice o microrretícula casi no es un metal, porque el 99,9 por ciento de su composición es aire. Es una aleación de níquel y fósforo, 100 veces menos densa que la espuma de poliuretano. Se inspira en los huesos humanos, sólidos por fuera y porosos por dentro, para aligerar el peso. Desde que fue creado, en 2011, se considera que es una innovación que cambiará el mundo. El laboratorio que lo inventó, HRL, está trabajando con Boeing para aplicarlo en los aviones: podría reducir tanto su peso que el consumo de combustible se reduciría a la mitad.



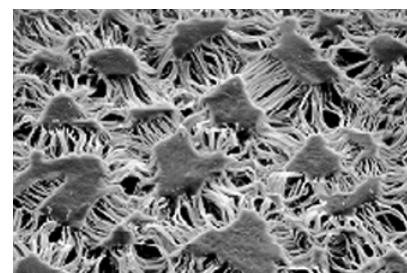
Materiales para prótesis

Las prótesis de material sintético son cada vez más habituales: válvulas de corazón plásticas, rótulas cerámicas, huesos de titanio, etc. Su durabilidad es muy alta, y producen menos rechazos que el material orgánico trasplantado.



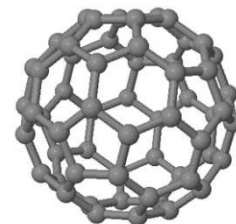
Goretex

Es un tejido impermeable y a la vez transpirable. Se utiliza para fabricar chubasqueros, botas, anoraks, etc, en los que es importante que el agua no penetre, pero que a la vez permita evaporar el sudor. En el sitio web de GORE-TEX se dice textualmente que "*El secreto de los tejidos GORE-TEX® reside en su revolucionaria membrana de doble componente. La parte de politetrafluoretileno expandido de la membrana contiene más de 9 mil millones de microporos por cada 2,5 centímetros cuadrados. Estos poros son unas 20.000 veces más pequeños que una gota de agua, pero 700 veces mayores que una molécula de vapor de humedad. De este modo, mientras que el vapor de humedad (un gas) puede escapar fácilmente, su forma líquida no puede penetrar la membrana GORE-TEX®.*"



Fullerenos

Es una familia de sustancias en la que la más conocida es el C-60. Son la tercera forma más estable del carbono, tras el diamante y el grafito. Descubiertos en 1985, se sintetizan vaporizando con láser una muestra de carbono y hoy en día todavía siguen en estudio sus propiedades físicas y químicas buscando su relación con la astrofísica y el origen de la vida, así como aplicaciones farmacológicas. Debido a su característica estructura, se les llama futbolenos.



Grafeno

"El material del siglo XXI es más revolucionario que el silicio y el oro en su momento. Procesa datos diez veces más deprisa, es fino como un pelo, flexible como el plástico y duro como el diamante."

Así comienza el artículo de la revista de divulgación científica QUO en su número de octubre de 2010. Puedes ver en él algunas de sus posibilidades de futuro, pero quizá la más impresionante sea que los procesadores de grafeno pueden ser cientos de veces más rápidos que los actuales de silicio que tenemos en nuestros ordenadores.

