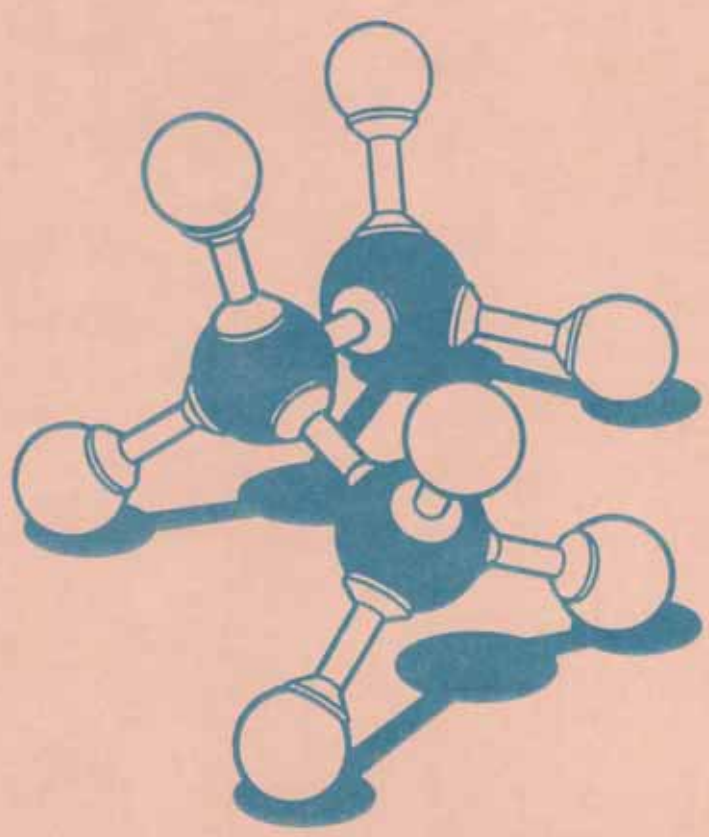
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES
SECCIÓN DE PUBLICACIONES

FUNDAMENTOS DE QUÍMICA



GABRIEL PINTO CAÑÓN

Edita e imprime: Sección de Publicaciones de la
Escuela Técnica Superor de Ingenieros
Industriales. Universidad Politécnica
de Madrid.

I.S.B.N.: 84-7484-114-3

Depósito Legal: M-27768-1996

PEDIDOS A:
Sección de Publicaciones de la Escuela Técnica Superior
de Ingenieros Industriales de Madrid.
C/ José Gutiérrez Abascal, 2
Teléf.: 336 30 68 - Fax: 3363067
28006 MADRID

"Fundamentos de Química" *(Cód.: 004)*

ÍNDICE GENERAL

Temas *páginas*

PRÓLOGO 7

1. EL ENLACE QUÍMICO 11

Introducción al enlace químico,11. El enlace iónico, 12. Formación de iones, 12. Estructuras de Lewis y enlace iónico, 13. Energía y enlace iónico, 14 . El enlace covalente, 18. La molécula de H_2, 19. Estructuras de Lewis y enlace covalente, 21. Contabilidad electrónica, 23. Resonancia, 25. Polaridad de enlace, 28. Método RPENV y geometría molecular, 31. Teoría del enlace de valencia (TEV), 35. Orbitales híbridos, 37. Teoría de orbitales moleculares (TOM), 40. El enlace metálico, 44. Fuerzas intermoleculares, 46.

2. SÓLIDOS Y LÍQUIDOS. CAMBIOS DE ESTADO 51

Estados de agregación de la materia, 51. Enlaces y propiedades de los sólidos, 52. El retículo cristalino. Empaquetamiento compacto, 55. Sólidos reales, 63. Líquidos ideales, 67. Líquidos reales, 71. Diagrama de fases, 75.

3. SISTEMAS DISPERSOS. DISOLUCIONES 79

Introducción a los sistemas dispersos, 79. Solubilidad. Mecanismo de las disoluciones, 82. Variación de la solubilidad con la presión, 84. Variación de la solubilidad con la temperatura. Cristalización, 85. Ley de Raoult, 90.

4. CINÉTICA QUÍMICA 95

Velocidad de reacción, 95. Ley de velocidad de reacción, 96. Teoría cinética de colisiones, 103. Teoría del complejo activado o del estado de transición, 105. Factores que afectan a la velocidad de reacción, 107. Mecanismos de reacción, 109. Catálisis, 111.

5. EQUILIBRIO QUÍMICO 115

Equilibrio químico, 115. Principio de Le Châtelier y equilibrio químico, 116. Ley del equilibrio químico y sus diferentes expresiones, 118. Equilibrio químico heterogéneo, 120. Variación de la constante de equilibrio con la temperatura, 120. Resolución de problemas de equilibrio, 121.

6. EQUILIBRIOS ÁCIDO-BASE 125

Reacciones ácido-base en disolución acuosa, 125. Disociación de ácidos y bases débiles, 126. Disociación del agua, 127. Concepto de pH y cálculo en casos sencillos, 128. Hidrólisis de sales, 134. Disoluciones amortiguadoras, 137. Indicadores ácido-base y valoración, 139. Equilibrios simultáneos ácido-base, 143.

7. SOLUBILIDAD Y REACCIONES DE PRECIPITACIÓN 147

Solubilidad de sólidos iónicos. Producto de solubilidad, 147. Factores que afectan a la solubilidad de sólidos iónicos, 148. Reacciones de precipitación, 149.

8. TERMODINÁMICA QUÍMICA 153

Introducción a la Termodinámica, 153. Primer principio de la Termodinámica, 154. Entalpía y capacidad calorífica, 155. Termoquímica, 157. Segundo y Tercer principios de la Termodinámica, 160. Entropía y cambios de energía libre, 161. Termodinámica y equilibrio químico, 163.

9. ELECTROQUÍMICA 165

Procesos electroquímicos, 165. Celdas electrolíticas, 166. Pilas galvánicas, 167. Potenciales del electrodo estándar, 171. Energía libre y voltaje de pila, 172. Efecto de la concentración sobre el voltaje de una pila. Ecuación de Nernst, 173. Medida electroquímica del pH, 174. Pilas galvánicas comerciales, 175.

10. INTRODUCCIÓN AL ESTUDIO DE LA QUÍMICA INORGÁNICA 181

Los compuestos inorgánicos, 181. El sistema periódico de los elementos, 182. Propiedades periódicas de los elementos, 187. Nomenclatura de los compuestos inorgánicos, 189.

11. LOS NO METALES 197

Los compuestos inorgánicos, 197. El hidrógeno, 198. El oxígeno, 201. El agua, 206. Los halógenos, 207. Los calcógenos, 212. Los no metales del grupo V A, 217. El carbono, 227. Los gases nobles, 231.

12. METALES Y METALOIDES REPRESENTATIVOS (DE LOS GRUPOS A DEL SISTEMA PERIÓDICO) 233

Los metales alcalinos. El sodio, 233. Los metales alcalinotérreos. El magnesio, 235. Los metales del grupo III A. El aluminio, 237. Otros metales representativos. El plomo, 239. Los metaloides. El silicio, 240.

13. LOS METALES DE TRANSICIÓN 245

Propiedades generales, 245. Equilibrios de iones complejos, 245. El enlace en los iones complejos, 247. Propiedades magnéticas y ópticas de los iones complejos, 252. Estereoquímica de los iones complejos, 254. Química descriptiva de algunos metales de transición: Fe, Cu, Ag, Hg y Cr, 258.

14. QUÍMICA NUCLEAR 265

Introducción, 265. Radiactividad. Emisiones radiactivas, 267. Estabilidad nuclear. Fisión y fusión nucleares, 271. Cinética de la desintegración nuclear, 275. Aplicaciones de la radiactividad, 277.

15. INTRODUCCIÓN AL ESTUDIO DE LA QUÍMICA ORGÁNICA 279

Los compuestos orgánicos, 279. Enlaces en los compuestos orgánicos, 281. Isomería, 285. Resonancia de moléculas orgánicas, 291. Factores que afectan a la disponibilidad electrónica en las moléculas, 292. Efecto inductivo, 292.

Efecto de resonancia, 293. Reacciones orgánicas: intermedios y mecanismos de reacción, 295. Control termodinámico y cinético en algunas reacciones químicas, 302.

16. LOS HIDROCARBUROS 305

Clases de hidrocarburos, 305. Nomenclatura de alcanos y cicloalcanos, 306. Propiedades de alcanos y cicloalcanos, 309. Obtención de alcanos y cicloalcanos, 310. Reacciones de alcanos y cicloalcanos, 311. Nomenclatura de alquenos y alquinos, 314. Propiedades y obtención de alquenos y alquinos, 315. Reacciones de alquenos y alquinos, 318. Nomenclatura de hidrocarburos aromáticos, 324. Reacciones de hidrocarburos aromáticos, 325. Grupos funcionales, 331.

17. COMPUESTOS ORGÁNICOS OXIGENADOS 335

Nomenclatura y propiedades de alcoholes y fenoles, 335. Obtención de alcoholes y fenoles, 336. Reacciones de los alcoholes, 340. Reacciones de los fenoles, 343. Nomenclatura de éteres, 345. Nomenclatura y propiedades de aldehídos y cetonas, 345. Obtención de aldehídos y cetonas, 347. Reacciones de aldehídos y cetonas, 348. Nomenclatura y propiedades de ácidos carboxílicos y derivados, 353. Obtención de ácidos carboxílicos, 356. Reacciones de ácidos carboxílicos, 358.

18. COMPUESTOS ORGÁNICOS NITROGENADOS 363

Nitrocompuestos, 363. Nitrilos, 363. Nomenclatura y propiedades de aminas, 363. Obtención de aminas, 365. Reacciones de aminas, 367. Reacciones de las sales de diazonio, 369.

BIBLIOGRAFÍA 373

DIRECCIONES DE INTERÉS EN LA RED INTERNET 377

PRÓLOGO

El principal objetivo de este texto es facilitar la tarea del aprendizaje de la Química para los alumnos del primer curso universitario. Se pretende que el alumno disponga de una guía de lo que se explica en clase, para no tener que dedicar grandes esfuerzos a la toma de apuntes y prestar así mayor atención a las explicaciones.

El temario desarrollado es el correspondiente a la asignatura de Química de la titulación de Ingeniero Industrial, en la Universidad Politécnica de Madrid. No obstante, con otros matices, es similar al de primeros cursos universitarios de otras ingenierías y licenciaturas.

Considerando que la Química tiene cierta mala reputación y no el prestigio que le corresponde, en el verano de 1995 se reunieron representantes de algunos museos científicos de Europa, con el ánimo de "hacer justicia" al respecto. Las conclusiones a las que llegaron, recogidas en diversos medios de comunicación por D. Jorge Wagensberg (director del Museo de la Ciencia de la Fundación La Caixa de Barcelona), las he tomado como base para resaltar la importancia de la Química:

✓ ¡Tú eres Química!. Los seres vivos tienen entre otras cosas un cuerpo material, y uno de los objetos principales de la Química es precisamente el estudio de la transformación de la materia.

✓ ¡... y también el resto del universo!. La Química tiene que ver con todas las ciencias que, de una forma u otra, versan sobre la materia. Es decir, la Química tiene que ver con todas las ciencias: física, biología, medicina, arqueología, geología, astrofísica, ...

✓ La Química inventa nuevos materiales a la carta. La historia de la civilización se puede escribir como la historia del dominio de la materia (Edad de Piedra, Edad de Hierro, Edad de Bronce,...). En un principio se trataba de elegir los materiales según sus propiedades. Hoy, la ciencia puede partir de una lista anhelada de propiedades y buscar luego un material, inexistente en la naturaleza, que las posea (plásticos, ferrofluidos, semiconductores, superconductores, plasmas, materiales compuestos, ...).

✓ No existen copias mejores o peores de los átomos y de las moléculas: ¡sólo existen

ejemplares originales idénticos!. No hay diferencia entre el cloruro sódico disuelto en el océano Índico y el que se encuentra en la lágrima de un bebé.

✓ No existen sustancias tóxicas:¡sólo existen dosis tóxicas!. Muchísima sal de mesa puede ser peor que poquísimo cianuro.

✓ La Química provee las soluciones a sus propios problemas. La presencia de una nueva sustancia peligrosa en nuestro entorno acaso provenga de una reacción química. Es cierto, pero será sin duda otra reacción química la que nos libere de ella.

✓ Beethoven, Dante, Velázquez, ... ¡Lavoisier!. Los grandes triunfos de la Química, como la síntesis de compuestos o las teorías estructurales, son altos grados de la cultura.

Por estas razones, entre otras, toda persona bien formada, debería conocer en cierta medida, los fundamentos de la Química. Por poner algún ejemplo, una fotografía no se obtiene por arte de magia, el agujero de ozono no tiene nada que ver con los agujeros negros y la utilización de la gasolina sin plomo tiene su importancia, como enseña la Química.

En el caso de algunos profesionales, como son los ingenieros industriales, la Química es además esencial en su formación. Para los alumnos de ingeniería que posteriormente cursen la propia especialidad de Química, es la base de lo que irán ampliando y profundizando en nuevos cursos. En otras especialidades, todo ingeniero industrial debe tener cierta idea de cuestiones como la corrosión, importancia del reciclado de productos, efectos sobre el medio ambiente de ciertos productos químicos, o la influencia de la estructura de la materia en sus propiedades. Sin olvidar que un automóvil se mueve gracias a la combustión de ciertos hidrocarburos y sus faros iluminan por la energía que produce una reacción electroquímica, o que la industria química suele ser uno de los sectores industriales con más peso en las naciones avanzados, por poner algunos ejemplos.

El texto se ha dividido en dieciocho temas. En los nueve primeros, que habría que abarcar en un cuatrimestre, se explican las bases de la Química: estructura de la materia (temas 1 a 3) y estudio de las reacciones químicas (temas 4 a 9). En los otros temas, para los que habría que dedicar al menos otro cuatrimestre, se desarrolla una introducción a la Química Inorgánica (temas 10 a 13), Química Nuclear (tema 14) y Química Orgánica (temas 15 a 19).

En la bibliografía que se recoge al final, se incluyen algunos textos recomendados para profundizar en ciertos aspectos y para el aprendizaje de resolución de problemas.

Al igual que las prácticas de laboratorio, la resolución de problemas es una cuestión

fundamental en el aprendizaje de la Química, no obstante, sólo se han incluido algunos ejemplos en el texto, dado que, como es frecuente en la Universidad, se entregan colecciones de problemas aparte, en los que se incluyen los contenidos en exámenes de cursos anteriores, para que los alumnos los realicen antes de corregirlos en clase.

Aunque a veces se repasan cuestiones que deben ser conocidas de cursos anteriores, hay otras, como la estructura atómica, leyes de los gases, concepto de mol o estequiometría de reacciones, que se han omitido por considerar que, al menos en sus aspectos fundamentales, son ya bien conocidas por los alumnos o, como en el caso de la estructura atómica, se tratan además más profundamente en otras asignaturas.

En cuanto a consejos para el estudio de esta asignatura, el primordial es que se intente llevar al día, dado que normalmente los conceptos e incluso el vocabulario empleado en cada tema suele ir relacionado con lo analizado en otros anteriores. El proceso de estudio debe ser además activo. Es conveniente leer con un lápiz en la mano para subrayar ideas clave, tomar notas, escribir dudas y preguntas o verificar operaciones. Hacer un resumen con las cuestiones y ecuaciones más importantes permite sintetizar y analizar lo aprendido, y además supone una gran ayuda a la hora de preparar los exámenes.

Como se indicó anteriormente, la resolución de problemas es de gran ayuda para el aprendizaje de la Química. En este sentido, se indican brevemente algunas sugerencias para su resolución que, si bien son de sentido común, el tenerlas en cuenta puede ser de utilidad:

☞ Leer detenidamente el enunciado del problema.

☞ Hacer un esquema con toda la información importante dada en el problema, incluyendo si es necesario algún diagrama que permita visualizarlo más convenientemente.

☞ Identificar las cantidades a calcular.

☞ Preguntarse qué ecuaciones o leyes relacionan los datos dados con las cantidades desconocidas.

☞ Aplicar las ecuaciones adecuadas, teniendo cuidado con las operaciones a realizar, aproximaciones, y unidades empleadas para cada una de las magnitudes.

☞ Suele ser conveniente analizar el resultado obtenido, teniendo en cuenta que debe ser razonable. Si en un problema se pide calcular una longitud de arista de celdilla cristalina a partir de la densidad de un cristal y se obtiene un valor del orden de metros, seguramente no se habrá considerado el número de Avogadro. Por poner otro ejemplo, el pH de una disolución de base no puede ser ácido.

Antes de editar este texto lo utilicé, fotocopiado como apuntes de clase, durante los dos cursos pasados. Agradezco las sugerencias de los alumnos durante este tiempo, destacando la minuciosa revisión que realizó Cristina Saiz.

Es obligado el agradecimiento a la Sección de Publicaciones de la E.T.S. de Ingenieros Industriales de la Universidad Politécnica de Madrid y a mis compañeros profesores de la asignatura de Química en esta Escuela, con quienes he compartido las tareas docentes estos últimos once años. Especialmente he discutido muchas cuestiones relacionadas con la enseñanza de la Química con el Prof. Dr. Joaquín Martínez Urreaga y con el Prof. Dr. Víctor Sánchez del Olmo. Finalmente, agradezco la compañía de mi hija Elena Lucía, que con sólo unos meses de vida, ha tenido que ver pasar por el ordenador muchas de estas páginas.

Madrid, Julio de 1996

PRÓLOGO A LA SEGUNDA REIMPRESIÓN

En esta reimpresión del texto se han corregido algunas erratas detectadas en las ediciones anteriores y se han realizado ligeras modificaciones para completar algunos temas.

Debido al rápido avance que ha supuesto en los últimos años el uso de la Red Internet, se ha considerado oportuno incluir una sección de direcciones recomendadas en dicho soporte. Como estas direcciones suelen a su vez dirigir a otras, se ha optado por presentar sólo algunas que se consideran de interés para el estudio de la Química a nivel universitario y no una lista exhaustiva.

Gabriel Pinto Cañón

Madrid, Julio de 1998

TEMA 1. EL ENLACE QUÍMICO

1.1. Introducción al enlace químico.

Salvo en condiciones extremas (como muy elevadas temperaturas), las sustancias químicas están constituidas por uniones de átomos, formando moléculas, sales (iones unidos) o metales, excepto los gases nobles que son inertes. Es importante conocer acerca del enlace entre átomos porque:

- Propiedades de las sustancias tan importantes como dureza, puntos de fusión y ebullición, conductividad eléctrica, y otras, son consecuencia de la naturaleza de los enlaces.

- Las reacciones químicas, que es el objeto fundamental de la Química, consisten esencialmente en la ruptura de enlaces de los reactivos y formación de otros nuevos en los productos.

La explicación del enlace químico se realiza a través de diversas teorías, que intentan explicar algo acerca de los siguientes aspectos:

✓ ¿Por qué se unen unos átomos entre sí y otros no?.

✓ ¿Por qué al unirse ciertos átomos lo hacen en proporciones determinadas?.

✓ Interpretación de formas geométricas. ¿Qué hace que la molécula de H_2O sea angular y la de CO_2 lineal, aún teniendo la misma estequiometría?.

✓ Descripción de aspectos energéticos del enlace. Unos por ejemplo son más difíciles de romper (requieren más energía) que otros.

La formación del enlace químico supone un cambio en la estructura electrónica de la capa de valencia de los átomos que intervienen, por lo que es muy importante tenerla en cuenta. Los electrones de las capas internas de los átomos, muy retenidos por el núcleo, no se ven involucrados en los procesos de combinación de los átomos.

Desde un punto de vista general, los enlaces químicos se clasifican en:

◊ Iónico. Existe una transferencia total de electrones de unos átomos a otros.

◊ Covalente. Existe compartición de electrones entre los átomos.

◊ Metálico. De forma sencilla, se puede considerar que una "nube" o "mar" de electrones es compartida por el conjunto de los átomos del metal.

◊ Intermolecular o de Van der Waals. Permite por ejemplo la unión de moléculas o de átomos (gases nobles en fase líquida o sólida) por fuerzas débiles (en general).

Estos cuatro tipos de enlace son en realidad casos límite, ideales, dado que en ninguna sustancia hay sólo uno de ellos. Lo que sí suele ocurrir es que predomine alguno.

1.2. El enlace iónico.

Este tipo de enlace predomina en los compuestos denominados sales. Es la fuerza que atrae iones de carga eléctrica opuesta.

Los iones se forman por transferencia total de electrones de unos átomos a otros. Para hacer una valoración de la formación de compuestos iónicos, es necesario considerar una medida de la facilidad con la que los átomos se pueden transformar en iones.

▣ Formación de iones.

La formación de iones o ionización es un proceso que puede consistir en:

▪ Formación de cationes.

Es un proceso endotérmico (hace falta energía para separar electrones del átomo neutro hasta una distancia infinita). La energía puesta en juego en él se llama energía o potencial de ionización.

$$M\ (g) \rightarrow M^+\ (g) + e \qquad \Delta H^\circ_{ion}$$

En general, considerando el sistema periódico, la energía de ionización aumenta hacia la derecha en un período, porque aumenta la carga nuclear y disminuye el radio atómico, y hacia arriba en un grupo, porque predomina la disminución del radio atómico frente a la de la carga nuclear (ésta se contrarresta por efecto pantalla o repulsión del electrón más externo por los internos). Obsérvese el ejemplo:

	ΔH°_{ion}[kJ/mol]		
Li (3 protones),	519	Be (4 protones),	900
Na (11 protones),	494		

Se habla de primera, segunda, etc. energía de ionización, creciendo siempre en ese sentido por ser más fácil arrancar un electrón de un átomo (neutro) que de un catión con carga +1, etc. No obstante, según la configuración electrónica del átomo, la diferencia es

mayor o menor. Así, en el litio, la diferencia de la primera a la segunda energía de ionización es grande, mientras que en el berilio esta diferencia es pequeña, en relación a la existente entre la segunda y la tercera:

ΔH^{o}_{ion}[kJ/mol]

	Primera	Segunda	Tercera
Li:	519	7300	11800
Be:	900	1760	14800

- Formación de aniones.

En este caso, el proceso es:

$$M\ (g) + e \rightarrow M^{-}\ (g) \qquad \Delta H^{o}_{af}$$

Normalmente se cede energía (proceso exotérmico), que se denomina afinidad electrónica, que se suele dar en valor absoluto, y que aumenta en el sistema periódico de forma similar a la energía de ionización. Se habla también de primera, segunda, etc., afinidades electrónicas. Las segundas y sucesivas afinidades electrónicas son endotérmicas, porque la adición de un electrón al ion negativo requiere vencer fuerzas de repulsión.

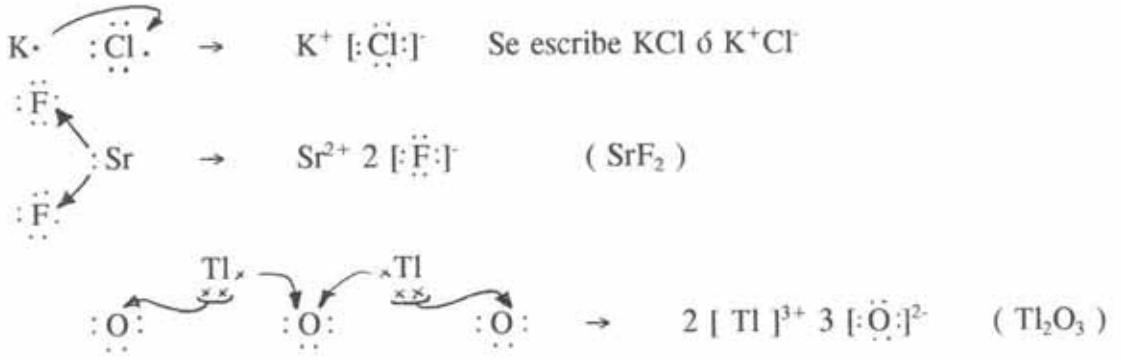
Los átomos con pocos electrones de valencia (de la capa externa) tienen baja energía de ionización y baja afinidad electrónica. Se espera así que tengan mayor tendencia a perder electrones que a ganarlos. Por el contrario, los átomos con casi 8 electrones en la capa de valencia tienen alta energía de ionización y alta afinidad electrónica, por lo que se espera que ganen electrones y no que los pierdan. Estos átomos presentan alta electronegatividad o tendencia relativa de atraer electrones compartidos, como se analiza al tratar la polaridad del enlace.

▣ Estructuras de Lewis y enlace iónico.

Estas estructuras son más útiles en la comprensión del enlace covalente. En el caso del enlace iónico sirven para justificar estequiometrías (proporciones). Están basadas en la regla de los "octetos", propuesta por Kossel en 1916, según la cuál, al formarse un enlace químico los átomos adquieren, pierden o comparten electrones de forma que la capa de valencia de cada átomo contenga 8 electrones. La estabilidad química de los gases nobles se atribuye precisamente a que poseen ya el octeto, al tener configuración electrónica s^2p^6. No

es una regla válida para elementos de transición, por lo que su uso está muy limitado.

En la estructura de Lewis se representa cada átomo rodeado de puntos ó x que representan los electrones de la capa de valencia. Algunos ejemplos son:



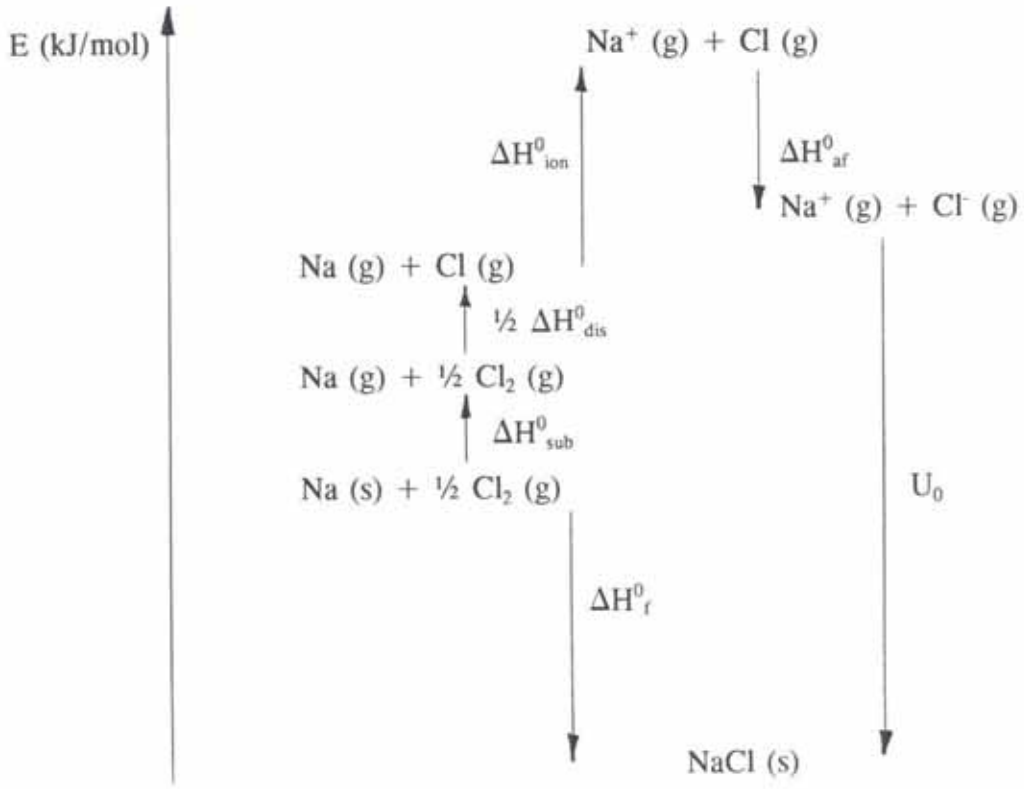
▣ Energía y enlace iónico.

La energía reticular, U_0, se define como la cantidad de energía liberada cuando se forma un mol de cristal a partir de sus iones en fase gas (independientes):

$$mM^{n+}\ (g) + nX^{m-}\ (g) \rightarrow M_mX_n\ (s) \qquad U_0$$

Puede calcularse de forma experimental (aunque no directamente) o teóricamente, mediante el cálculo de interacciones electrostáticas.

La determinación directa de U_0 tiene dificultades prácticas, debido a que al volatilizarse compuestos iónicos no se forman iones independientes (ni siquiera a altas temperaturas) sino en parejas anión-catión o agrupaciones. Si no fuera así, bastaría medir la energía de vaporización del cristal. No obstante, la energía reticular se puede calcular a partir de otros datos experimentales, mediante el ciclo de Born-Haber, que es en realidad un caso particular de la ley de Hess, estudiada en Termodinámica Química y según la cuál, la energía intercambiada en una reacción que puede expresarse como la suma de otras, es igual a la suma de las energías de las reacciones parciales. Se muestra como ejemplo, el cálculo de la energía reticular del cloruro sódico.



El superíndice 0 indica en Termodinámica condiciones estándar, es decir, presión de una atmósfera y una temperatura determinada, que si no se especifica, se supone 25°C. Por otra parte, se recuerda también, para entender el diagrama, que los procesos exotérmicos llevan asociados variaciones de energía de signo negativo mientras que en los endotérmicos es positivo.

Teniendo en cuenta el diagrama de energías señalado, se tiene:

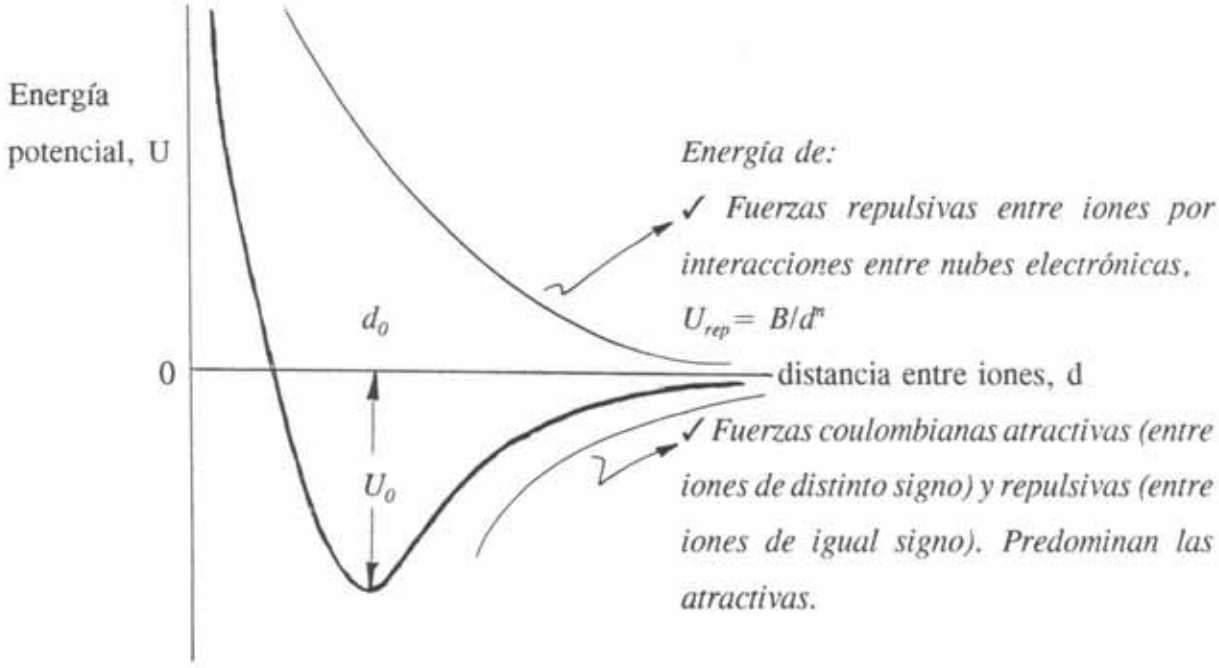
$$\Delta H^0_f = \Delta H^0_{sub} + \tfrac{1}{2}\,\Delta H^0_{dis} + \Delta H^0_{ion} + \Delta H^0_{af} + U_0$$

Sustituyendo por los valores experimentales de estas magnitudes (expresados en kJ/mol), queda:

$-411 = 109 + 242/2 + 494 + (-364) + U_0$,

de donde $U_0 = -771$ kJ/mol.

La energía reticular también se puede calcular teóricamente, considerando cómo varía la energía potencial de los iones que forman la sal, al variar la distancia entre ellos. Se obtienen curvas como la presentada en la figura siguiente.



n es el coeficiente de Born y depende esencialmente del tamaño de los iones, adoptando los siguientes valores:

Configuración del ion:	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Coeficiente de Born, n:	5	7	9	10	12

Para una sal determinada formada por dos tipos de iones, se toma este coeficiente como el valor medio de los dos.

Considerando la suma de los dos potenciales analizados en la gráfica se obtiene una curva de potencial con un valor mínimo para la distancia de equilibrio d_0. Calculando la derivada de esa función e igualando a cero (condición de mínimo de una función), se obtiene la expresión de Born-Mayer para la energía reticular:

$$U_0 = - \frac{N \cdot A \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot d_0} \left(1 - 1/n \right)$$

Aparte del valor n, ya comentado, los otros términos son:

N: número de Avogadro, $6{,}022 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}

e: carga del electrón, $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C

d_0: distancia de equilibrio entre los iones de distinto signo más próximos.

Z_+: carga del catión

Z_-: carga del anión

ε_0: constante dieléctrica del vacío, $8{,}854 \cdot 10^{-12}\ C^2 \cdot N^{-1} \cdot m^{-2}$

A: constante de Madelung. Necesaria porque hay que considerar la suma de energías correspondientes a todas las atracciones y repulsiones entre los iones del cristal, no sólo de un par; depende del sistema cristalino. Por ejemplo, en el sistema tipo cloruro sódico, cada ion está rodeado de:

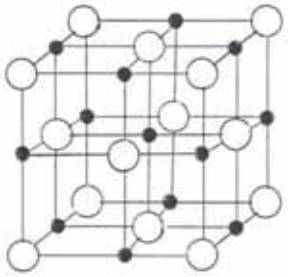
6 de carga opuesta a d_0

12 de igual carga a $\sqrt{2}d_0$

8 de carga opuesta a $\sqrt{3}d_0$

6 de igual carga a $2d_0$

etc.



○ Cl^-

● Na^+

Así, al considerar las interacciones de todos los iones en el sistema tipo cloruro sódico, se tiene como factor común de $Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2 / d_0$, la serie:

$$[- 6 + 12/\sqrt{2} - 8/\sqrt{3} + 6/2 - 24/\sqrt{5} + 24/\sqrt{6} - \ldots] = 1{,}748$$

Esta serie converge muy despacio, lo que indica la naturaleza de larga distancia de las fuerzas interiónicas, y se deben usar técnicas especiales para evaluarla.

En cada estructura cristalina la constante de Madelung tiene un valor. Por ejemplo, en la estructura de fluorita (CaF_2) A = 2,519.

El cálculo teórico de la energía reticular del cloruro sódico, según la fórmula de Born-Mayer y considerando el valor d_0 = 2,81 Å (obtenido de datos de difracción de rayos X), es:

$$U_0 = - \frac{6{,}022 \cdot 10^{23} mol^{-1} \cdot 1{,}748 \cdot 1 \cdot 1 \cdot (1{,}6 \cdot 10^{-19} C)^2}{4 \cdot \pi \cdot 8{,}854 \cdot 10^{-12}\ C^2 \cdot N^{-1} \cdot m^{-2} \cdot 2{,}81 \cdot 10^{-10} m} (1 - 1/8) = -754326\ N \cdot m/mol$$

es decir, U_0 = - 754 kJ/mol

Para una misma estructura cristalina, la energía reticular aumenta (en valor absoluto) al hacerlo la carga iónica y al disminuir la distancia interiónica de equilibrio (al disminuir los radios iónicos), según se puede valorar de la ecuación de Born-Mayer. Este hecho se puede observar con los datos suministrados en la siguiente tabla, donde se indican las energías

reticulares correspondientes a tres cloruros de alcalinos, todos ellos con estructura cristalina del tipo cloruro sódico.

Sólido	U_0 experimental (Born-Haber), kJ/mol	d_0 (pm)	n (coef. Born)	U_0 teórico (Born-Mayer), kJ/mol
LiCl	846	257	7	808
NaCl	771	281	8	754
KCl	701	314	9	686

Se observa también en esta tabla una desviación sistemática entre el valor calculado y el experimental. Se debe a que además de enlace iónico hay participación de enlace covalente y de Van der Waals, que no se considera en el tratamiento teórico analizado. Cuando se requieren datos precisos se trabaja con los datos experimentales.

Los conceptos estudiados sirven por ejemplo, para justificar la no existencia de sólidos como el $Na^{2+}Cl^{2-}$. En principio, por la mayor carga de los iones, la energía reticular debería ser del orden de $4 \cdot 754 = 3016$ kJ/mol, lo que aparentemente daría idea de una sal muy estable, sin embargo, al considerar los datos de segunda energía de ionización del sodio (4560 kJ/mol) y la segunda afinidad electrónica del Cl (positiva porque se acerca un electrón a una carga negativa), se tiene que la entalpía de formación de esa sal, ΔH^0_f, es bastante positiva (proceso endotérmico). Si se recuerda además que la espontaneidad del proceso viene determinado por la expresión:

$$\Delta G^0_f = \Delta H^0_f - T\Delta S^0_f$$

y se considera que la variación de entropía es negativa (disminuye el desorden al pasar el gas Cl_2 y el sólido Na a la forma sólida $Na^{2+}Cl^{2-}$), se concluye que el proceso de formación de esta sal no es espontáneo.

1.3. El enlace covalente.

Cuando dos átomos tienen mucha tendencia a aceptar electrones, al combinarse entre sí no se da transferencia completa de electrones sino compartición, mediante enlace covalente.

Para estudiar el enlace covalente se requiere el empleo de los métodos de mecánica cuántica: es necesario resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema con varios núcleos

y electrones. Se obtendrían funciones de onda, ψ (psi), con unos niveles de energía definidos (cuantizados) y se conseguirían así las configuraciones electrónicas que puede adoptar la molécula (fundamental y en estados excitados).

ψ por sí misma no tiene significado físico, sin embargo, el cuadrado de su valor absoluto tiene una interpretación física importante: evalúa la probabilidad de encontrar el electrón. Así, no se habla de trayectorias exactas de electrones, como en la mecánica newtoniana o en la teoría atómica de Bohr.

Se han realizado estudios teóricos del átomo de hidrógeno, el más simple de todos los sistemas atómicos, utilizando la ecuación de Schrödinger y concuerdan con la información experimental (espectros) en todos los detalles. Este estudio sirve para estudiar y predecir el comportamiento del electrón en átomos y moléculas más complicadas. La aplicación de la mecánica cuántica a átomos multielectrónicos y moléculas es un procedimiento matemático difícil, pero por métodos aproximados de cálculo, se han obtenido resultados teóricos que concuerdan muy bien con la experimentación.

Las teorías principales sobre el enlace covalente son métodos aproximados de cálculo de la ecuación de Schrödinger. Las dos más importantes se analizan de forma cualitativa, estudiando los resultados que aportan; son:

- Teoría del enlace de valencia (TEV).
- Teoría de orbitales moleculares (TOM).

Ninguna de las dos tiene ventajas sobre la otra, complementándose y utilizándose a veces de forma conjunta. Difieren en la idea del enlace y en el método de cálculo. Antes de analizarlas, se tratan algunas cuestiones generales de interés sobre el enlace covalente, empezando por consideraciones sobre la molécula más sencilla (H_2).

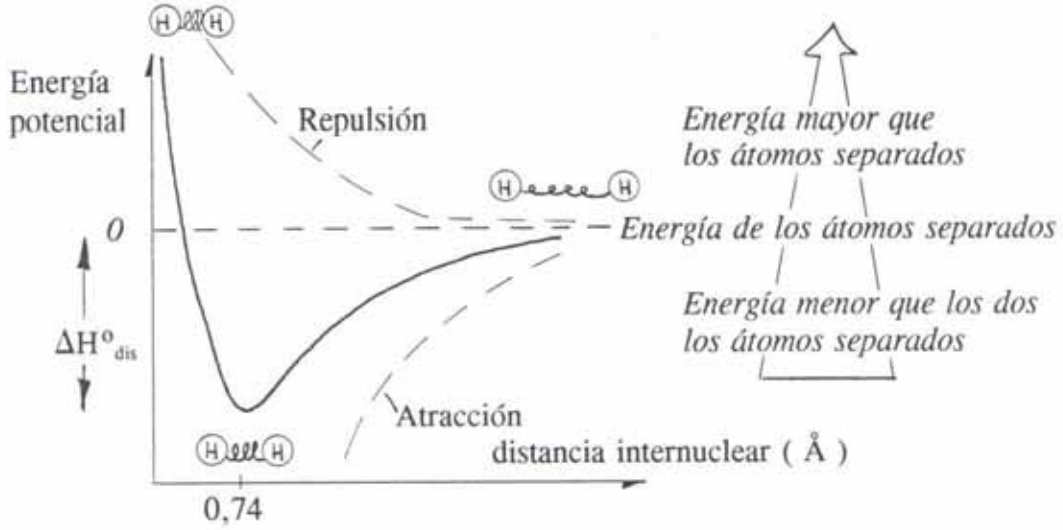
▣ La molécula de H_2.

Cada átomo de hidrógeno tiene un protón (p) y un electrón (e). Cuando se forma la molécula diatómica de hidrógeno a partir de los átomos 1 y 2 a distancia infinita, aparecen fuerzas:

Atractivas: p.1 - e.2 y p.2 - e.1

Repulsivas: p.1 - p.2 y e.1 - e.2

Según la distancia entre los dos átomos predominan unas u otras:



La energía de disociación, ΔH^0_{dis}, en la molécula de hidrógeno es +458 kJ/mol. Quiere decir que se necesitan 458 kJ para romper un mol de enlaces H-H, o lo que es lo mismo, que se desprenden 458 kJ cuando se forma un mol de moléculas de hidrógeno a partir de los átomos independientes (a distancia infinita). Esta magnitud ya se empleó anteriormente, para la molécula de Cl_2, en el ciclo de Born-Haber.

Según el diagrama anterior, los dos núcleos de hidrógeno atraen igualmente los dos electrones cuando sus centros están a una distancia de 0,74 Å, dándose un enlace covalente que mantiene unidos a los dos átomos.

La distancia o longitud de enlace es la que hay entre los centros de los núcleos enlazados. Es un promedio, porque los átomos están vibrando continuamente.

La capa de valencia de un átomo no posee un límite definido. La densidad electrónica decrece hasta alcanzar un valor muy pequeño, pero no se anula incluso a grandes distancias. Ello hace imposible determinar con exactitud valor del tamaño del átomo libre. Sin embargo, la distancia entre los núcleos de una molécula puede determinarse con bastante exactitud (con técnicas experimentales complejas). Así por ejemplo, si la distancia de enlace en la molécula H-H es 0,74 Å, se toma como radio atómico o covalente a la mitad de ese valor, es decir, 0,37 Å. En las tablas de datos fisicoquímicos, aparecen estos radios para los distintos átomos, habiéndose promediado en cada uno de ellos el valor que se obtiene en diferentes compuestos, porque aunque el valor permanece prácticamente constante, varía de unos compuestos a otros.

Así, por ejemplo, conocida la distancia Cl-Cl en la molécula de Cl_2, que es 1,98 Å, se puede considerar que el radio atómico del Cl es 0,99 Å. Si en la molécula de Cl_4C se sabe que la distancia C-Cl es 1,76 Å, se considera el radio atómico del carbono como:

$$r_C = 1{,}76 - 0{,}99 = 0{,}77 \text{ Å}$$

▣ Estructuras de Lewis y enlace covalente.

Las estructuras de Lewis son representaciones aproximadas de la distribución electrónica en las moléculas o iones poliatómicos. En realidad hay una distribución continua y no se distinguen electrones individuales. Para estudiar las moléculas según la regla del octeto, de forma similar a como ya se analizó para el enlace iónico, hay que seguir los siguientes pasos:

1º.- Determinar el número total de electrones de valencia de cada átomo, bien con la configuración electrónica, bien con el conocimiento del sistema periódico. Si se forma ion hay que añadir o quitar los correspondientes electrones.

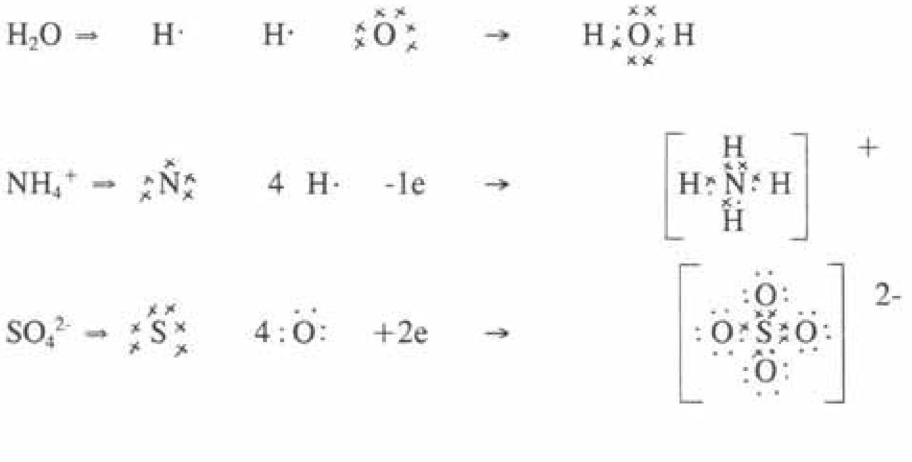
2º.- Asignar 2 electrones a cada enlace covalente.

3º.- Distribuir el resto de electrones de forma que cada átomo tenga su octeto. Si no hay suficiente número de electrones se cambian los enlaces simples por múltiples (más de un par de electrones compartido).

Se habla de "par enlazante" si hay dos electrones compartidos por dos átomos y "par solitario" si sólo pertenecen a uno. El orden de enlace es el número total de pares de electrones que constituyen un enlace.

Los símbolos x ó · se utilizan para "seguir la pista" de los electrones, pero son todos igualmente de la molécula. Hay enlace covalente normal si cada electrón del par enlazante parece venir de cada átomo enlazado y covalente dativo, coordinado o dador-aceptor si un átomo aporta los dos electrones.

Ejemplos de estructuras de Lewis:



$O_2 \rightarrow$:Ö: :Ö: $\rightarrow$ Ö::Ö

$N_2 \rightarrow$:N: :N: $\rightarrow$:N≡N:

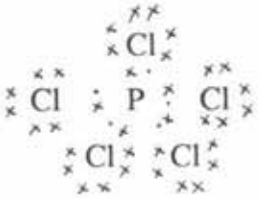
Los pares de electrones enlazantes se representan normalmente por líneas y a veces se omiten los pares solitarios (H-O-H).

La regla de Lewis es una generalización, con muchas excepciones, entre las que cabe citar (aparte del hecho de que en el H no completa octeto sino sólo 2 electrones):

✓ Moléculas con número impar de electrones de valencia, como la de óxido nítrico, :N::Ö:

✓ Expansión de la capa de valencia, que es posible en átomos con orbitales nd o (n-1)d vacíos, donde se pueden alojar electrones, aparte de los ns y np que forman la capa de valencia. Son así todos los átomos menos los del primero y segundo períodos.

En este sentido, por ejemplo, tanto el nitrógeno como el fósforo tienen cinco electrones de valencia, pero mientras existen dos cloruros de fósforo (el tricloruro y el pentacloruro), sólo existe el tricloruro de nitrógeno, y no el correspondiente pentacloruro. Se debe a que para formar el PCl_5 se expande la capa de valencia del fósforo, cuestión que no es posible en el átomo de nitrógeno:



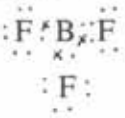
N: $1s^2 2s^2 2p^3$

P: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 4s^0 3d^0$

✓ En algunos casos no se completa el octeto:

El trifloruro de boro tiene una estructura de Lewis que es

, no es



El segundo caso, aunque se siguen las reglas señaladas, no concuerda con el hecho experimental de que en esta molécula hay tres enlaces sencillos F-B. Además, más adelante, cuando se estudie la resonancia, se observará que esta forma no es estable.

▣ Contabilidad electrónica.

Para considerar la distribución de carga en las moléculas, existen dos métodos aproximados muy útiles, denominados cargas formales y números de oxidación, que informan de la naturaleza eléctrica de los átomos enlazados. En ambos casos se calculan las cargas que "parecen llevar cada átomo", no son cargas reales puesto que se asignan mediante reglas arbitrarias, como se recoge a continuación:

▪ Cargas formales

Se establece la estructura de Lewis de la especie y se siguen los siguientes pasos:

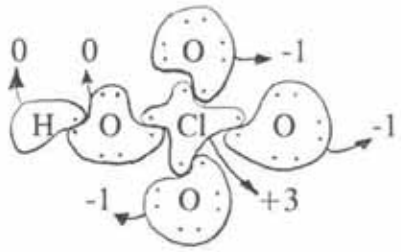
1.- Se asignan los 2 electrones de cada par solitario a su átomo.

2.- Se divide cada par compartido asignando un electrón a cada átomo enlazado por el par.

3.- La carga formal, es decir, la que tendría cada átomo si tuviera la posesión exclusiva de los electrones que se le asignan es:

carga formal = e valencia átomo aislado - e valencia en átomo enlazado

Por ejemplo, en la estructura del ácido perclórico las cargas formales son:



Para la asignación de cargas formales en este ejemplo, hay que recordar que los electrones de valencia que tienen cuando están aislados los átomos que intervienen son: H=1, O=6 y Cl=7.

La suma de las cargas formales de una molécula tiene que ser 0. En un ion poliatómico esta suma será la carga del ion.

▪ Números de oxidación

Es esencialmente como el de las cargas formales, pero los electrones de pares enlazantes se asignan únicamente al átomo más electronegativo. A igual electronegatividad

se reparten como en el método anterior.

Para asignar los números de oxidación, es necesario conocer la variación de la electronegatividad entre los átomos. Entre los más usuales, el orden de electronegatividades es: F > O > N = Cl > Br > C = S = I > H. No obstante, se puede simplificar en general la determinación de los números de oxidación siguiendo las siguientes asignaciones:

1.- Para el F, el número de oxidación es -1.

2.- En el O es -2 excepto en peróxidos (-1), superóxidos (-½) y óxidos de flúor (en el OF_2 es +2 y en el O_2F_2 es +1).

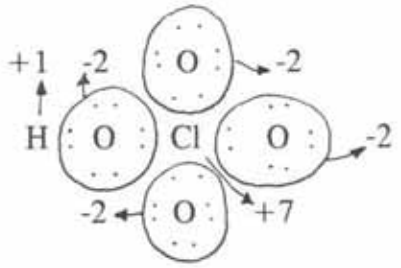
3.- En el H es +1 excepto en los hidruros metálicos, donde es -1.

4.- En los alcalinos es +1 y en los alcalinotérreos +2.

5.- La suma de los números de oxidación de todos los átomos de una especie tiene que ser la carga eléctrica total. Por ejemplo si es una molécula, la suma debe ser cero.

6.- En un átomo libre su número de oxidación es cero y en un ion monoatómico es la carga del ion.

Por ejemplo, en el ácido perclórico, la asignación de números de oxidación es:



(Σ números oxidación = 0)

Cada uno de estos dos métodos tiene su utilidad, así por ejemplo, el de cargas formales se emplea en el estudio de ciertas propiedades en Química Orgánica y el de números de oxidación es muy útil en el ajuste de reacciones redox. Ninguno indica mejor que el otro la distribución de carga. Parten de supuestos distintos en cuanto a compartición de los pares de electrones compartidos (equitativa en uno y exclusiva en otro). La carga real es intermedia; así, en el ejemplo analizado del ácido perclórico, la carga real del Cl estará entre +3 y +7, la del H entre 0 y +1, la de tres átomos de oxígeno entre -1 y -2, y la del cuarto átomo de oxígeno (el unido a H) entre 0 y -2.

▣ Resonancia.

Las estructuras de Lewis son esquemas aproximados de la distribución de los electrones de valencia de las moléculas. A veces caben varias posibilidades de distribución, es decir, con la misma disposición de átomos puede haber distintas distribuciones electrónicas. Cada una de estas distribuciones se dice que es una forma canónica o resonante. La distribución real de los electrones, que justifica el comportamiento de la molécula, es un híbrido de resonancia entre todas esas distintas distribuciones.

La resonancia no hay que considerarla como un "equilibrio" entre las diversas formas de distribución de electrones. Imaginemos que hace siglos, un viajero tiene que explicar cómo es un rinoceronte (animal existente y real) a sus vecinos, y les dice para ello que es un "híbrido" entre el dragón y el unicornio, que son dos seres bien conocidos y fáciles de describir para ellos, pero que no existen. Así es el concepto de híbrido de resonancia: la distribución real de electrones se describe como un híbrido de distribuciones que no existen, pero son más fáciles de describir. Por otra parte, la resonancia es una propiedad que da estabilidad a la especie.

Una distribución determinada de electrones contribuye más para interpretar un híbrido de resonancia, según muestra la experiencia, si posee:

1.- Mayor número de enlaces covalentes.

2.- Menor número de cargas formales.

3.- Átomos más electronegativos soportando cargas negativas y los menos electronegativos soportando cargas positivas.

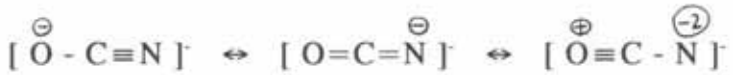
4.- Cargas formales lo más separadas.

También, por ejemplo, cargas de igual signo en átomos contiguos dan poca estabilidad a la distribución electrónica.

Por ejemplo, para la especie cianato OCN^-, su distribución electrónica es un híbrido de resonancia entre tres formas resonantes en las que se pueden distribuir los 16 electrones de valencia (6+4+5+1):

Cargas formales: -1 0 0 ⟷ 0 0 -1 ⟷ +1 0 -2

Cuando se tiene ya cierta habilidad, se suelen escribir las formas resonantes señalando los pares de electrones enlazantes únicamente, de la forma:



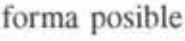
La estabilidad de las formas resonantes decrece en este caso en el sentido en el que están señaladas, debido a que en la primera el átomo de O, que es el más electronegativo, soporta la carga negativa y la última presenta más cargas formales que las otras. Esto quiere decir que, si bien la especie cianato es un híbrido de resonancia de las tres formas señaladas, la primera contribuye más que la segunda, y ésta más que la tercera, en la justificación de la distribución electrónica.

Otros ejemplos de estructuras resonantes son:

- Ozono, O_3. Hay que distribuir $6 \times 3 = 18$ electrones de valencia.

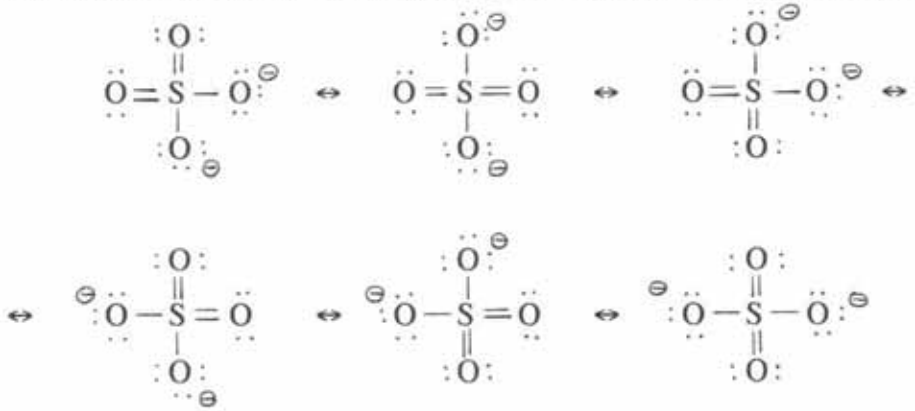
La estructura electrónica real es un "promedio" de estas dos:

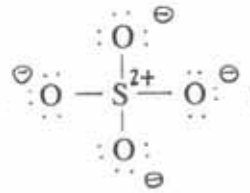
Presenta por lo tanto un orden de enlace de 1,5. Experimentalmente, se sabe que en la molécula de ozono (angular, con ángulo de enlace de 117º) las dos distancias de enlace son iguales, con un valor de 0,128 nm, que es intermedio entre las distancias de enlace O=O (0,121 nm) y O-O (0,149 nm).

Otra forma posible podría ser  , pero en ella, además de no cumplirse la regla del octeto, hay menos enlaces covalentes y más cargas formales, por lo que es muy poco estable.

- Sulfato, SO_4^{2-}. Hay que distribuir $6 \times 5 + 2 = 32$ electrones de valencia.

La distribución de electrones responde a un híbrido de resonancia entre las formas:

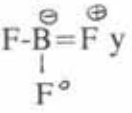


La estructura  tiene muchas cargas formales y pocos enlaces.

Por otra parte, la distribución electrónica y sus otras tres equivalentes, presentan también pocos enlaces y muchas cargas formales (en comparación con las estructuras más estables). Por esta razón, estas últimas formas resonantes contribuyen muy poco a la explicación de la distribución electrónica como un híbrido de resonancia, y se considera que el orden de enlace del ion sulfato es 6 / 4 = 1,5.

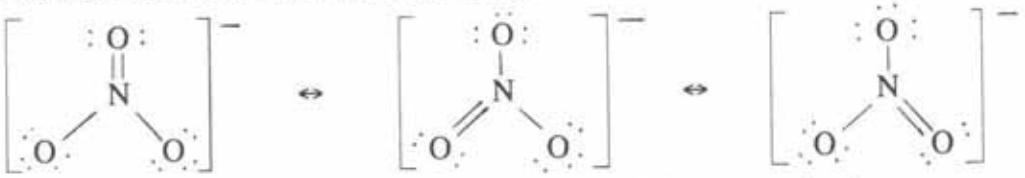
- Trifloruro de boro, F_3B.

Hay que distribuir $7 \times 3 + 3 = 24$ electrones de valencia, según una única estructura (no hay resonancia) que es , aunque no cumple la regla del octeto, como se señaló anteriormente.

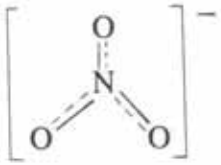
La estructura  y sus dos análogas son poco estables.

- Nitrato, NO_3^-.

Hay que distribuir $3 \times 6 + 5 + 1 = 24$ electrones de valencia. Se considera un híbrido de resonancia de las tres distribuciones:



Para resaltar el carácter deslocalizado de uno de los pares de electrones, a veces se representan este tipo de estructuras de la forma:



Otras formas de distribución electrónica que se podrían pensar para el anión nitrato son, por ejemplo:

Pero la primera tiene muchas cargas formales y pocos enlaces. La segunda, aparentemente es muy estable, porque presenta más enlaces y menos cargas formales que ninguna, pero el N no puede expandir su capa de valencia y por lo tanto no es posible dicha distribución.

Si no se conociera la estructura del ion nitrato (tres átomos de oxígeno enlazados a un átomo central de nitrógeno), se podría pensar en la forma $\ddot{O}=\ddot{N}-\ddot{O}-\ddot{O}:^{\ominus}$. Es una estructura de Lewis correcta, pero no corresponde al nitrato, sino al anión peroxinitrilo. Es necesario saber primero cómo se distribuyen los átomos (cuestión experimental), para representar correctamente las estructuras de Lewis y con ellas los híbridos de resonancia .

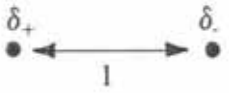
▣ Polaridad de enlace.

Normalmente un par de electrones enlazante no es compartido igualmente por los dos átomos que lo poseen. La atracción de los electrones compartidos se mide por la electronegatividad, o tendencia relativa que muestran los átomos entrelazados para atraer electrones hacia sí. Como ya se comentó, está relacionada con la energía de ionización y la afinidad electrónica, por lo que aumenta, considerando el sistema periódico, hacia la derecha en un período y hacia arriba en un grupo.

Pauling estableció una escala de electronegatividades empleando valores de energías de enlace, asignando el valor más alto al F (4,0) y el más bajo al Fr (0,7). Por ejemplo, considerando la energía de los enlaces H-H y Cl-Cl, estimaba la energía del enlace Cl-H si fuera sólo covalente, como promedio de los dos, y la comparaba con la real (además de enlace covalente hay participación de enlace iónico). La diferencia entre los dos valores sería mayor cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividades de los dos elementos. De forma análoga procedía para otros enlaces (H-F, H-Br, H-I, etc.).

Un enlace covalente es polar si los átomos unidos tienen diferente electronegatividad y no polar si atraen por igual el par de electrones compartido.

Un dipolo eléctrico es un par de cargas de igual magnitud y distinto signo, separadas una distancia. Se describe cuantitativamente por su momento dipolar, que se define como el producto de la carga que hay sobre cada extremo por la distancia entre cargas:



Momento dipolar, $\mu = \delta \times l$

En cuanto a las unidades adecuadas para momentos dipolares tan pequeños como son los de los enlaces, se definen 4,8 D (debyes) como el momento dipolar de dos cargas de igual valor (una positiva y otra negativa), el del electrón, separadas una distancia de 1 Å (10^{-10} m). Como la carga del electrón es $1,6 \cdot 10^{-19}$ C, 1 D equivale a $3,33 \cdot 10^{-30}$ C · m.

En la molécula de $H^{\delta+}$-$^{\delta-}Cl$, experimentalmente se sabe que $\mu = 1,03$ D. Si el par de electrones compartido perteneciera sólo al Cl (más electronegativo que el H), el momento dipolar sería:

$$\mu\ (H^+ - Cl^-) = \frac{1,6 \cdot 10^{-19}\ C \times 1,27 \cdot 10^{-10}\ m}{3,33 \cdot 10^{-30}\ C \cdot m\ /\ D} = 6,1\ D$$

Así, el porcentaje (μ observado / μ 100% iónico) · 100, que en este caso es 17 %, se puede considerar como el porcentaje de carácter iónico. Si el enlace fuera no polar, habría una compartición equitativa de electrones y el momento dipolar sería nulo.

Algunos ejemplos numéricos del carácter iónico son:

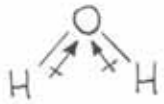
Especie	Carácter iónico	Δ electronegatividad
Cl - Cl	0 %	0,0
Cl - F	20 %	1,0
Cl - H	17 %	0,9
Cl - Na	67 %	2,1

Si se enlazan dos átomos con diferencia de electronegatividades muy grande, el enlace se clasifica mejor como iónico, que se consideraría así como un caso extremo del enlace covalente. Si la diferencia de electronegatividad es mayor que 1,7 el carácter del enlace es preferentemente iónico.

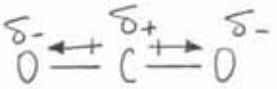
El momento dipolar de una molécula es la suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces. Así, en algunos casos sencillos, la existencia o no de momento dipolar en la molécula, puede dar idea de la estructura molecular, dado que moléculas con enlaces polares

pueden ser apolares por su geometría:

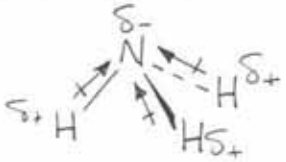
μ (H_2O) = 1,84 D



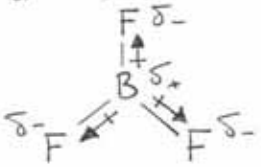
μ (CO_2) = 0,0 D



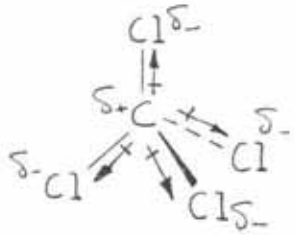
μ (NH_3) = 1,48 D



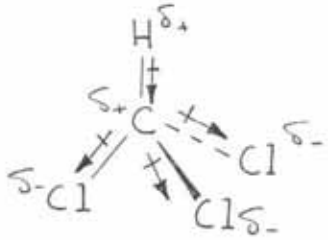
μ (BF_3) = 0,0 D



μ (Cl_4C) = 0,0 D



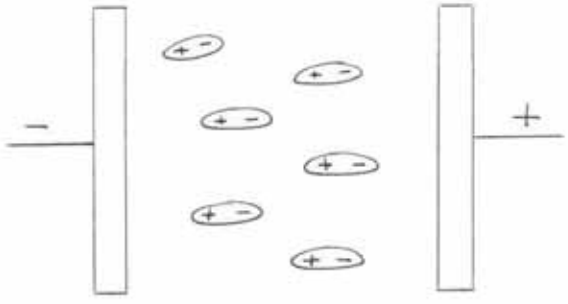
μ ($HCCl_3$) = 1,01 D



Para la determinación experimental de momentos dipolares de moléculas, se sitúa la sustancia entre las placas de un condensador y se carga. Las moléculas apolares se orientan al azar (a). Por el contrario, las moléculas polares tienden a orientarse con sus extremos positivos apuntando hacia la placa negativa (b). Este alineamiento permite que las placas acepten una carga eléctrica mayor. Cuanto mayor es el momento dipolar, mayor es la carga que pueden acumular las placas, es decir, mayor se hace la capacidad del condensador:

(a)

(b)



▣ Método RPENV y geometría molecular.

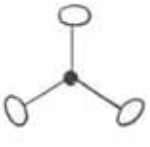
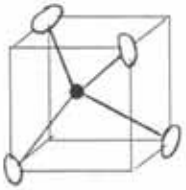
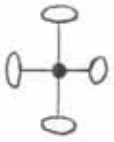
La teoría RPENV (repulsión de pares de electrones de niveles de valencia) justifica y predice la geometría de moléculas sencillas, considerando que ésta viene determinada por el número de pares de electrones que hay en las capas de valencia de los átomos implicados, dado que estos pares se distribuyen alrededor de un átomo separados lo más posible, para disminuir las repulsiones debidas a cargas del mismo signo (negativas). Se resume en dos reglas:

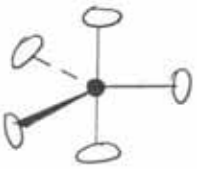
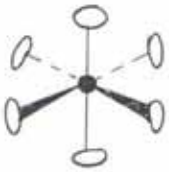
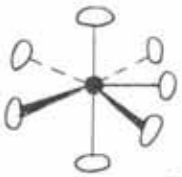
1.- La repulsión entre los pares de electrones de valencia disminuye en el sentido: par solitario - par solitario > par solitario - par enlazante > par enlazante - par enlazante, dado que los pares de electrones solitarios están más dispersos que los enlazantes.

2.- La repulsión disminuye al aumentar el ángulo entre los pares de electrones.

Para desarrollar esta teoría, se parte de la estructura de Lewis para conocer los pares de electrones que hay alrededor del átomo central. El número total de pares de electrones (enlazantes y solitarios) , considerando enlace doble o triple como equivalente a un par de electrones enlazantes, alrededor del átomo central, se denomina número estérico y determina la orientación de los pares de electrones de valencia para minimizar la repulsiones de los pares electrónicos.

La geometría de la molécula coincide con la determinada por el número estérico sólo si no hay pares de electrones solitarios. Los ángulos de enlace experimentales no coinciden exactamente con los que se predicen, por haber repulsiones con los pares solitarios. De forma esquemática, se puede señalar:

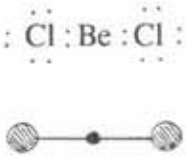
Número estérico	Orientación pares e	Geometría	Angulos
2	lineal		180º
3	triangular		120º
4	tetraédrica		109,5º
(la orientación  no minimiza repulsiones)			

5	bipirámide triangular		90°, 120°
6	octaédrica		90°
7	bipirámide pentagonal		72°, 90°

A continuación se analizan las geometrías moleculares que resultan:

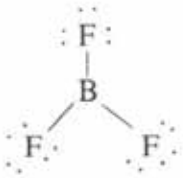
i.- N° estérico = 2.

✓ n° pares solitarios = 0. $BeCl_2$ lineal.

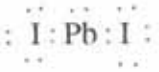


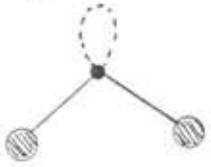
ii.- N° estérico = 3.

✓ n° pares solitarios = 0. BF_3 triangular.



✓ n° pares solitarios = 1. PbI_2 angular.





iii.- N° estérico = 4.

✓ n° pares solitarios = 0. CH_4 tetraédrica.

(ángulo experimental = 109,5°)

✓ n° pares solitarios = 1. NH_3 piramidal trigonal.

(áng. experim. = 106,7°)

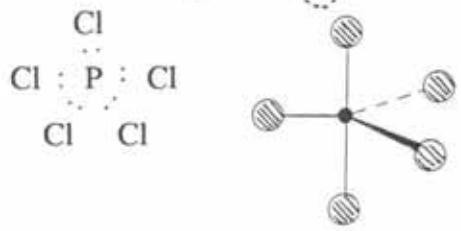
✓ nº pares solitarios = 2. H_2O H:Ö:H (áng. experim. = 104,5º)

angular.

iv.- Nº estérico = 5.

✓ nº pares solitarios = 0. PCl_5

bipirámide triangular.

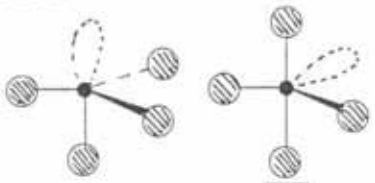


✓ nº pares solitarios = 1. SCl_4

tetraédrica irregular

o balancín.

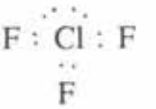
Es la que minimiza las repulsiones:



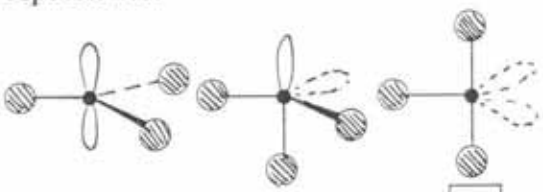
Repulsiones par solit. - par enlaz. a 90º: 3 2

✓ nº pares solitarios = 2. ClF_3

forma de T.



Es la que minimiza las repulsiones:



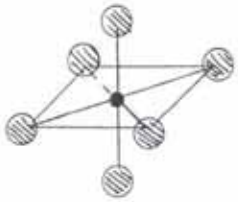
Repulsiones par solit. - par solit. a 90º: 0 1 0

Repulsiones par solit. - par enlazante a 90º: 6 3 4

v.- Nº estérico = 6.

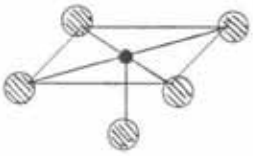
✓ nº pares solitarios = 0. SeF_6

octaédrica.



✓ nº pares solitarios = 1. IF_5

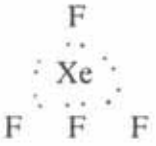
piramidal cuadrada



Por geometría no hace falta analizar repulsiones (sólo cabe esta posibilidad).

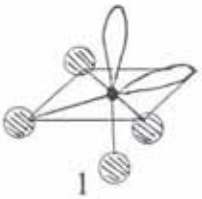
✓ nº pares solitarios = 2. XeF_4

plano cuadrada.

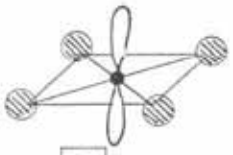


Es la que minimiza repulsiones:

Repulsiones par solit. - par solit. a 90°:



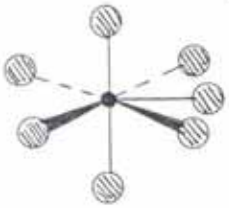
1



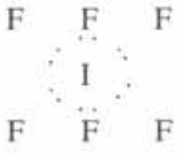
0

vi.- Nº estérico = 7.

✓ nº pares solitarios = 0. IF_7

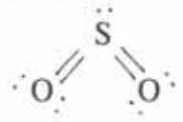


bipirámide pentagonal.

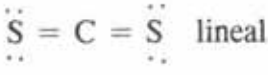


En los casos en los que exista enlace múltiple, se procede de forma análoga, considerando el enlace doble o triple como un par enlazante. Así, las especies sulfato, nitrato y ozono, analizadas anteriormente como ejemplos de resonancia, presentan forma tetraédrica, triangular y angular (con ángulo de 120°), respectivamente. En el ozono, el hecho de que el ángulo experimental sea 117° se justifica por repulsiones de los pares enlazantes con el par solitario.

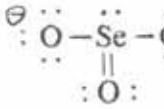
Otros ejemplos de geometrías de especies con enlace múltiple son:



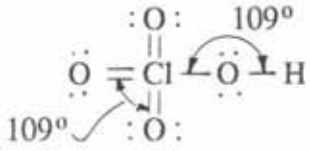
angular



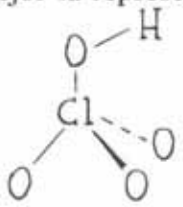
lineal

Anión selenito SeO_3^{2-}: es un híbrido de resonancia entre tres formas equivalentes del tipo  , que justifican geometría de pirámide trigonal.

La molécula de ácido perclórico, de la que se calcularon cargas formales anteriormente considerando una estructura de Lewis de sólo enlaces sencillos, es en realidad un híbrido de resonancia de estructuras con enlaces Cl = O, siendo la forma que mejor la representa:



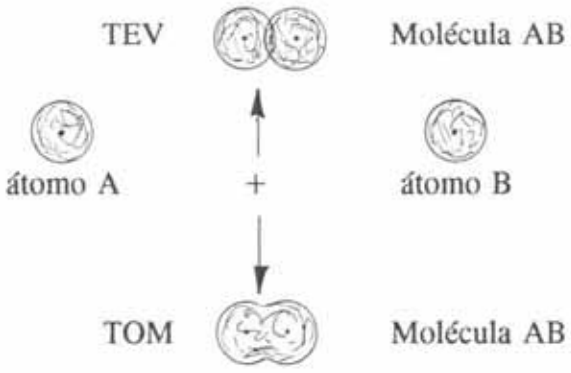
→ se predice geometría:



Se hacen así buenas predicciones de la geometría de muchas moléculas una vez conocida su estructura de Lewis. Un éxito notable de esta teoría fue la predicción de geometrías de fluoruros de xenón, del tipo de los analizados en los ejemplos. Una vez que se sintetizaron, a partir de los años sesenta, la experimentación aportó geometrías que concordaban con las esperadas.

▣ Teoría del enlace de valencia.

El examen riguroso del enlace covalente se hace por la Teoría del enlace de valencia (TEV) y la Teoría de orbitales moleculares (TOM), que surgen de la mecánica cuántica. Se pueden comparar ambos métodos con un esquema sencillo:



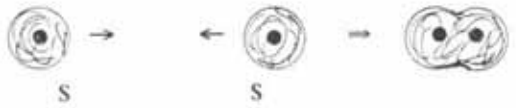
Se mantiene la identidad de los orbitales atómicos, que se superponen para dar una zona de mayor densidad electrónica entre A y B.

Se reordenan los orbitales atómicos originando orbitales moleculares con mayor densidad electrónica entre A y B.

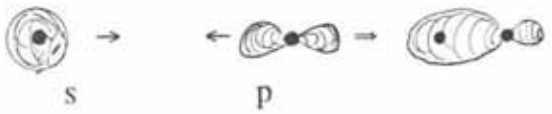
La TEV considera que los orbitales atómicos permanecen inalterados y que un par de electrones ocupa simultáneamente cada uno de los átomos del enlace. Para formar el enlace,

los orbitales atómicos deben tener una geometría adecuada. Se forman enlaces:

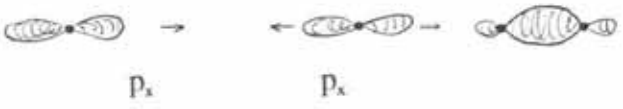
✓ Sigma, σ, con la nube electrónica del par compartido simétrica a lo largo del eje del enlace y sin plano nodal (con densidad electrónica nula) que contenga los dos núcleos.



Ejemplo { H_2 ; ($1s^1$) + ($1s^1$) }



Ejemplo { HCl ; ($1s^1$) + ([Ne] $3s^2\ 3p_x^2\ 3p_y^2\ 3p_z^1$) }



Ejemplo: Cl_2

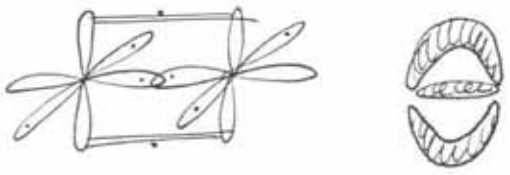
✓ Pi, π, con la nube de carga en dos regiones a lados opuestos del eje del enlace y un plano nodal conteniendo los dos núcleos.

Existen otros enlaces, que implican por ejemplo enlaces p-d ó d-d, pero no se analizarán.

Los enlaces pi no son tan fuertes como los sigma, debido a su superposición menos efectiva. Por otra parte, los enlaces covalentes múltiples (doble o triple) constan de un enlace sigma y el resto pi, mientras que los enlaces sencillos son siempre enlaces sigma.

Según la TEV, el enlace de algunas moléculas sencillas se explica:

O_2



enlace	orb. atómicos
σ	p - p
π	p - p

electrones totales = 16 : 4 en orbitales atómicos interiores (1s)

8 en orbitales atómicos 2s y 2p

4 en enlaces σ y π

N_2

enlace	orb. atómicos
σ	p - p
π	p - p
π	p - p

electrones totales = 14 : 4 en orbitales atómicos interiores (1s)

4 en orbitales atómicos 2s

6 en enlaces σ y π

▣ Orbitales híbridos.

La superposición de orbitales atómicos no explica en muchos casos ángulos y distancias de enlace adecuados (de acuerdo con los daos experimentales). Para explicar la geometría, en especial para compuestos del carbono, hace falta introducir un nuevo concepto (dentro de la TEV), que es el de hibridación de orbitales atómicos.

Si no fuera por la hibridación de orbitales, la geometría de la molécula de agua aplicando la TEV, sería angular, con un ángulo de enlace de 90°, mientras que experimentalmente se sabe que ese ángulo es de 104,5°. De la misma manera, en la molécula de amoníaco se darían ángulos de 90°, cuando experimentalmente se sabe que son de 106,7°. Asimismo, en la molécula de metano, CH_4, teniendo en cuenta la configuración electrónica del C: $1s^2\,2s^2\,2p^2$, para justificar los enlaces hay que suponer que el átomo pasa a tener la configuración $1s^2\,2s^1\,2p^3$, con lo que justifica que se forman cuatro enlaces, pero tres tendrían la misma distancia de enlace y ángulos de enlace de 90° y el cuarto sería diferente, mientras que experimentalmente se sabe que esta molécula es tetraédrica (ángulos de enlace de 109,5°) y con cuatro longitudes de enlace idénticas (0,1091 nm).

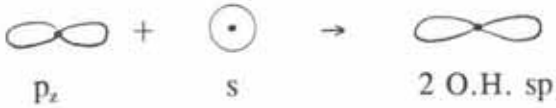
Otros ejemplos de moléculas que tienen todos sus enlaces iguales, en contra de lo que cabría suponer sin hibridación, son las siguientes:

BCl_3 B: $1s^2\,2s^2\,2p^1 \rightarrow 1s^2\,2s^1\,2p^2$ (daría dos enlaces iguales y uno distinto)

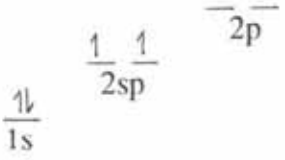
Cl: [Ne] $3s^2\,3p^5$

$BeCl_2$ Be: $1s^2\,2s^2 \rightarrow 1s^2\,2s^1\,2p^1$ (daría dos enlaces distintos).

Los orbitales híbridos son una mezcla de orbitales atómicos de un mismo átomo que dan un nuevo conjunto de orbitales denominados híbridos. Siguen siendo orbitales atómicos, pero de distinta forma que los puros (s, p, d, f). Queda una energía intermedia entre las de los orbitales iniciales, dando un conjunto de máxima simetría (lo más separados posible):

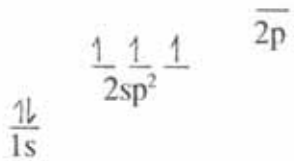
✓ Hibridación sp. 

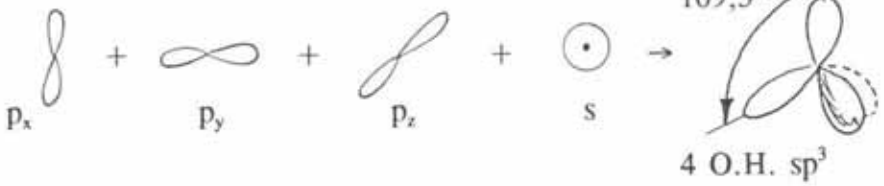
p_z s 2 O.H. sp

$BeCl_2$ → 

✓ Hibridación sp^2 . El superíndice indica en hibridación el número de orbitales de un tipo que se hibridan, no el número de electrones.

p_x p_y s 3 O.H. sp^2

BCl_3 → 

✓ Hibridación sp^3. 

p_x p_y p_z s 4 O.H. sp^3

H_2O : O → Se forman en todos estos

NH_3 : N → casos cuatro orbitales

CH_4 : C → híbridos sp^3.

Los pares solitarios repelen a los enlazantes y por eso los ángulos de enlace en los dos

primeros casos es menor de 109,5°.

Las posibles hibridaciones de orbitales más usuales son:

Orbitales híbridos	Forma geométrica	Ejemplos
sp	lineal	$BeCl_2$, BeF_2, $CH \equiv CH$
sp^2	triangular plana	BCl_3, AlF_3, $CH_2 = CH_2$
sp^3	tetraédrica	CH_4, SiH_4, NH_4^+
sp^3d	bipirámide triangular	PCl_5, $TaCl_5$
sp^3d^2	octaédrica	SF_6, $CrCl_6^{3-}$

Esta teoría de hibridación está muy empleada en la justificación de geometrías de moléculas orgánicas, de forma que en estos casos, las hibridaciones del carbono son:

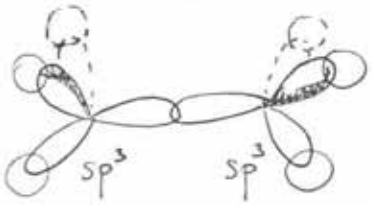
enlace sencillo ⇒ hibridación sp^3

enlace doble ⇒ hibridación sp^2

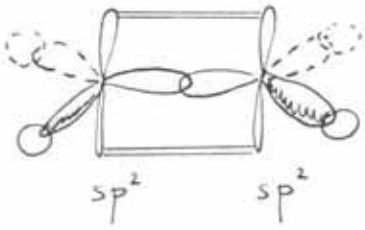
enlace triple ⇒ hibridación sp

Algunos ejemplos son:

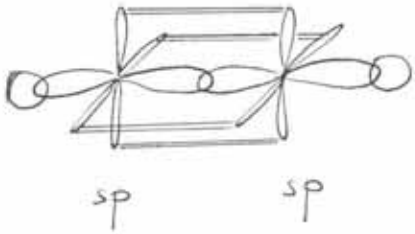
etano



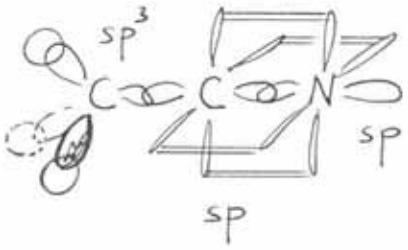
etileno



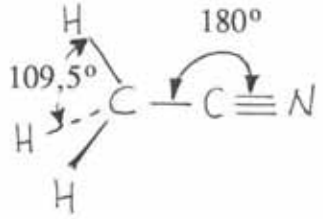
acetileno



acetonitrilo $H_3C - C \equiv N$



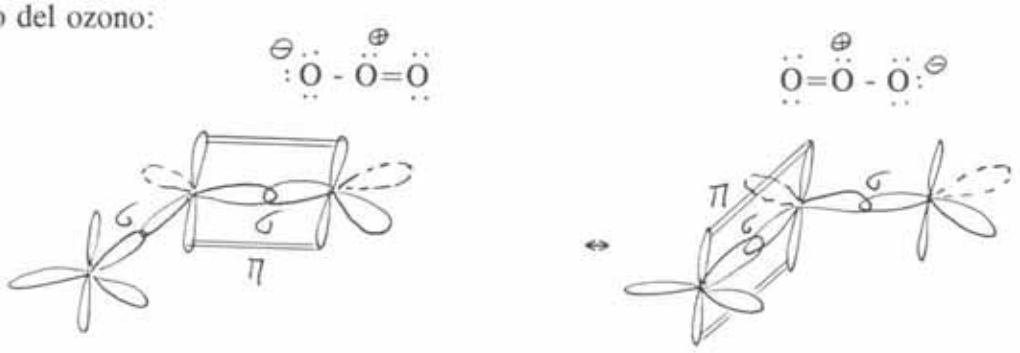
⇒



En cualquiera de estos ejemplos, la teoría RPENV predice la misma geometría. En

realidad, la teoría RPENV es una simplificación, y su justificación teórica se encuentra en la teoría de hibridación de orbitales atómicos.

Cuando se tienen enlaces deslocalizados, se forman híbridos de resonancia, como en el caso del ozono:



En estos casos existen enlaces difundidos, que no están localizados únicamente entre dos núcleos. La deslocalización de enlaces π estabiliza la molécula, respecto la energía que tendría cualquiera de las formas canónicas, mediante la denominada energía de resonancia o de deslocalización. Se estabiliza más si la importancia relativa de las formas canónicas es equivalente.

▣ Teoría de orbitales moleculares.

La estructura molecular (geometría) se explica bien con la TEV, que incluye la teoría de hibridación de orbitales atómicos, pero no resuelve algunos problemas como la interpretación de propiedades magnéticas de moléculas, que presentarían siempre los electrones apareados (orbitales atómicos llenos o vacíos). El O_2 es paramagnético (presenta débil atracción en un campo magnético), lo que implica que tiene electrones desapareados (orbitales semillenos), y no diamagnético (no tendría en este caso atracción en un campo magnético porque tendría todos los electrones apareados). Precisamente uno de los mayores éxitos que tuvo la TOM fue la justificación del paramagnetismo de la molécula de oxígeno. Además, la TOM predice si se formará o no enlace y aporta información sobre la energía de enlace, que es una cuestión de gran interés.

Un orbital molecular es el espacio en el que es más probable encontrar un electrón de energía específica, en la proximidad de dos o más núcleos que se encuentran enlazados. Los orbitales atómicos de los átomos enlazados son reemplazados por un conjunto de niveles energéticos moleculares.

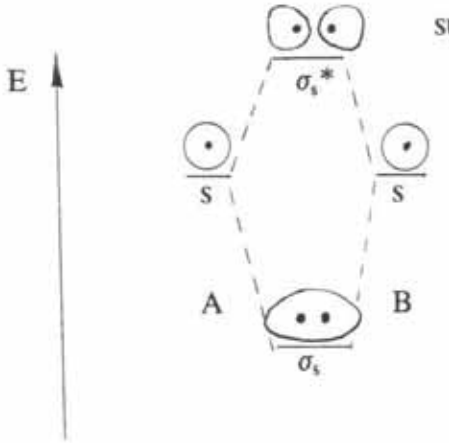
Hay orbitales moleculares:

- Enlazantes. Si tienen menor energía que los orbitales atómicos que los forman. Tienden a estabilizar el enlace.

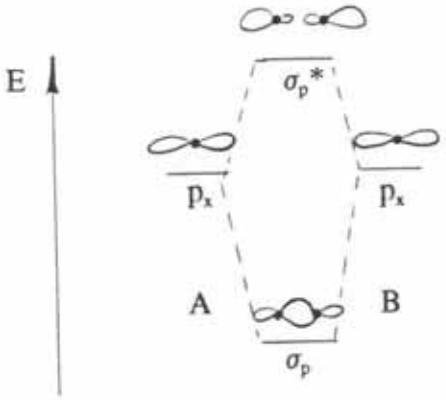
- No enlazantes. Presentan la misma energía que los orbitales atómicos.

- Antienlazantes. Tienen mayor energía que los orbitales atómicos. Tienden a desestabilizar el enlace.

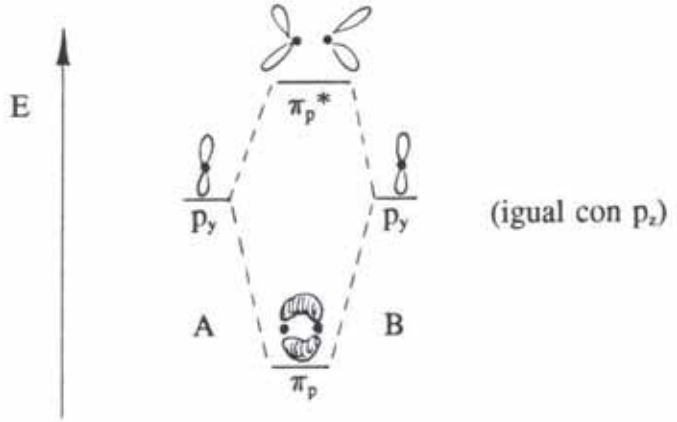
Los orbitales atómicos deben tener simetría adecuada para formar orbitales moleculares. Los orbitales moleculares se forman de manera similar a los híbridos, pero en este caso los orbitales atómicos que se combinan pertenecen a distintos átomos (no al mismo como en la hibridación). Se establecen diagramas de energía:



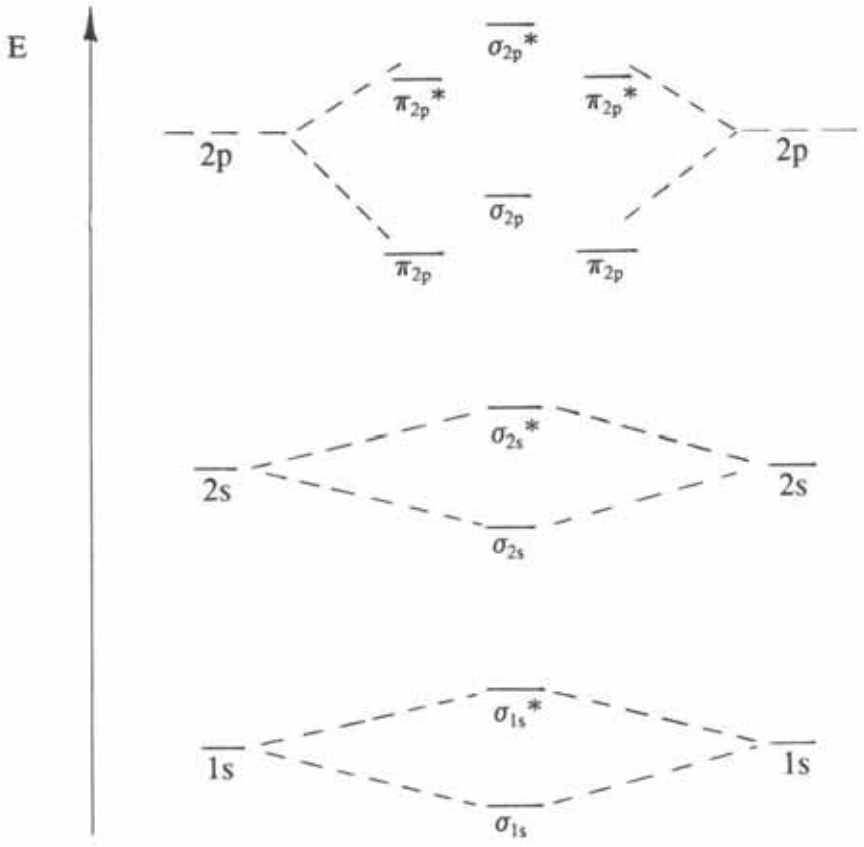
superficie límite (de contorno) de los O.M.



(si el eje x es el del enlace)



Los valores relativos de energía de los orbitales moleculares de las moléculas diatómicas homonucleares más sencillas son:



Esa disposición de orbitales moleculares es válida para las moléculas H_2, He_2, Li_2, Be_2, B_2, C_2, y N_2. En las moléculas O_2,F_2, y Ne_2 la energía del nivel σ_{2p} es menor que la de los niveles π_{2p}.

Las reglas de llenado de los orbitales moleculares por los electrones son:

1.- Se ocupan los orbitales moleculares de menor energía (principio de mínima energía).

2.- En cada orbital molecular sólo puede haber dos electrones (principio de exclusión de Pauli).

3.- Los orbitales moleculares de igual energía (degenerados) se ocupan por un sólo electrón cada uno antes de completarse con otro de espín contrario (principio de máxima multiplicidad de Hund).

De esta manera, se pueden obtener las configuraciones de las moléculas:

H_2 : $(\sigma_{1s})^2$

He_2 : $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2$

Li_2 : $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2$

.....

O_2 : $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2 (\pi_{2py}^*)^1 (\pi_{2pz}^*)^1$

El orden de enlace o número de enlaces covalentes entre dos átomos se obtiene:

Orden enlace = [nº electr. en O.M. enlazantes - nº electr. en O.M. antienlazantes] / 2

A mayor orden de enlace para un determinado par de átomos, mayor es la energía del enlace (hace falta más energía para romperlo) y menor es la distancia de enlace.

El paramegnetismo se produce al existir orbitales semiocupados.

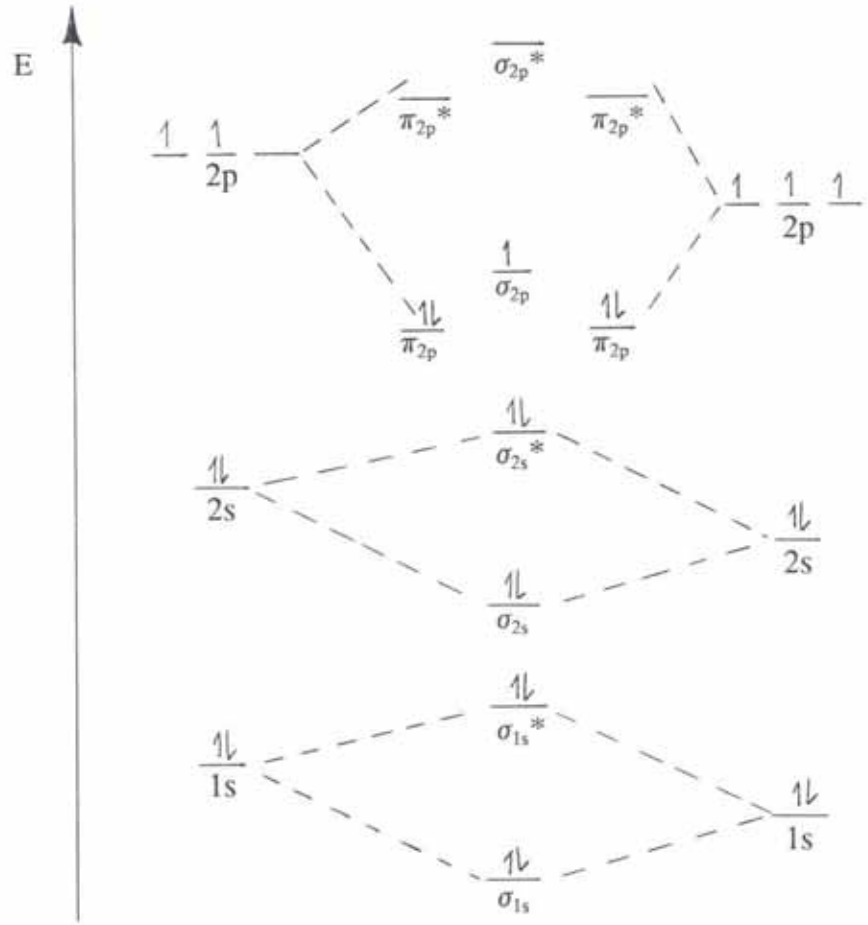
Para las moléculas homonucleares sencillas estudiadas, la TOM, según se ha analizado, ofrece las siguientes características:

Molécula:	H_2	He_2	Li_2	Be_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2	Ne_2
¿Paramagnetismo?:	no		no		si	no	no	si	no	
Orden de enlace:	1	0	1	0	1	2	3	2	1	0

Las moléculas que presentan orden de enlace 0 no se han observado en la práctica, no habiéndose determinado por lo tanto si son paramagnéticas. Otras como el Li_2 ó C_2 no son usuales, pero se han detectado a altas temperaturas.

Para moléculas diatómicas heteronucleares sencillas (formadas con los mismos átomos que las moléculas analizadas) el comportamiento es similar al anterior. Así, para el CN, la

TOM justifica una distribución de orbitales:



De forma similar, se puede hacer la distribución de electrones de las especies CN^- y CN^+. Según la TOM, los órdenes de enlace serán:

O.E. (CN) = 2,5 O.E. (CN^-) = 3 O.E. (CN^+) = 2

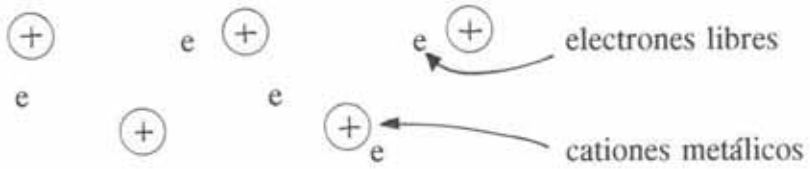
Así, cabe pensar que el orden de estabilidad de estas especies es: $CN^- > CN > CN^+$; de la misma manera, la longitud de enlace crecerá en el sentido: $CN^- < CN < CN^+$. Además, según la TOM, el CN será paramagnético (tiene un electrón desapareado) y las otras dos especies serán diamagnéticas (tienen todos los electrones apareados).

1.4. El enlace metálico.

Una imagen sencilla del enlace metálico, que es el que se da cuando se unen átomos electropositivos o metales (sodio, hierro, cobre, etc.) entre sí, es suponer que se forma una red de cationes rodeada de una nube de electrones. El enlace metálico, desde este punto de vista, es la atracción entre los cationes del metal y los electrones circundantes, que se mueven

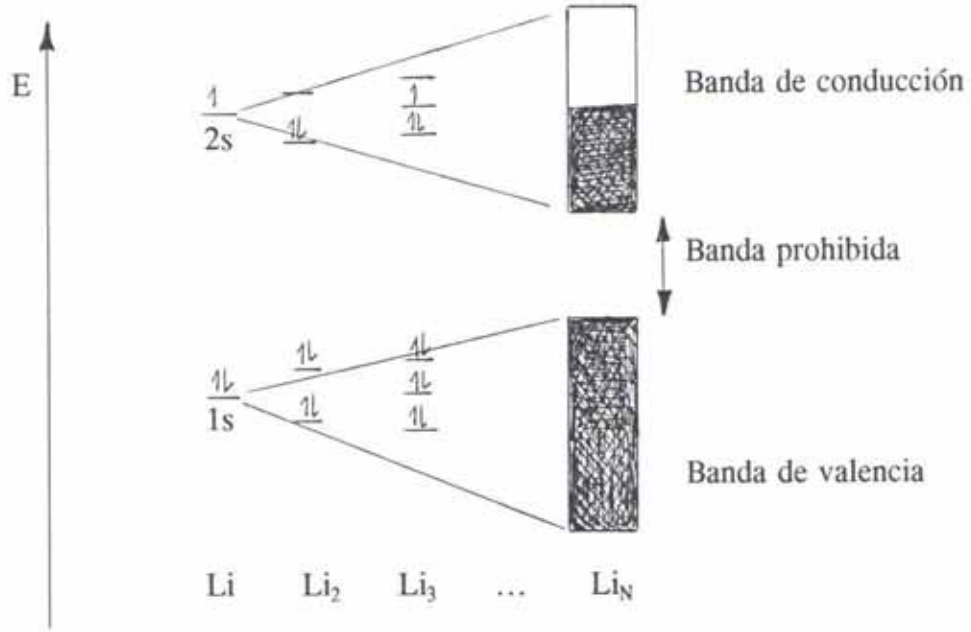
libremente. Así se justifica, por ejemplo, la alta conductividad eléctrica de los metales.

Cada átomo del metal aporta parte de sus electrones más externos al "mar" o "nube" de electrones.



Block, en 1928, formuló la teoría de bandas de los sólidos, que explica de forma más completa el enlace metálico. Se analizará esta teoría como una generalización de la TOM a partir del ejemplo del metal litio.

Dos átomos de litio (de configuración $1s^2\,2s^1$) originan al unirse una molécula con dos orbitales moleculares σ_{1s} (uno enlazante y otro antienlazante) y otros dos σ_{2s}. De la misma manera, si se unen tres átomos de litio por enlace covalente, se formarán tres orbitales moleculares σ_{1s} y otros tres σ_{2s}. Así, cuando se unan por enlace covalente N (millones) de átomos de litio, se formarán N orbitales moleculares σ_{1s} y N orbitales moleculares σ_{2s}. Al tratarse de una gran cantidad de orbitales, las diferencias de energía entre los orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes se hacen menores, siendo tan próximos que se consideran esencialmente continuos (bandas de energía).



Cada banda consta de N niveles de energía. Si el número de electrones de la banda

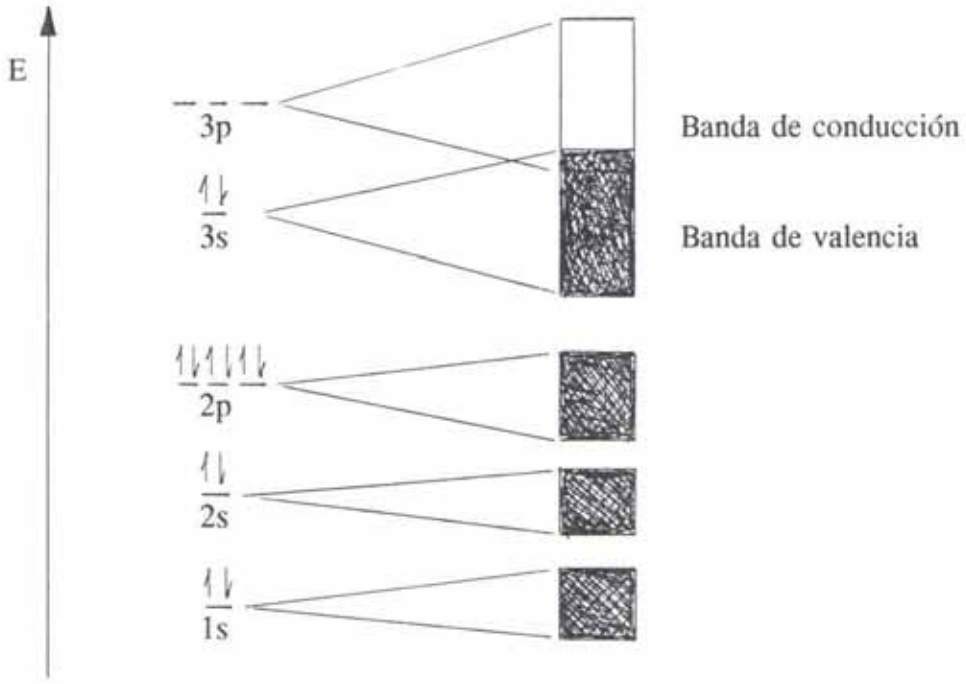
es el máximo permitido (2N) se dice que está totalmente ocupada, si es inferior está parcialmente ocupada o semillena y si no tiene electrones se dice que está vacía.

La banda ocupada de mayor energía se denomina de valencia y a la banda por encima de ella se denomina de conducción. Banda prohibida es la región entre bandas de energía que no contiene estados energéticos permitidos para los electrones.

En la banda de conducción del litio y metales alcalinos los electrones pueden desplazarse fácilmente de unos niveles a otros con un aporte mínimo de energía (la propia energía térmica del material). Son los electrones "deslocalizados" por todo el metal.

La separación entre bandas depende de diferencias energéticas de los orbitales atómicos y de la distancia entre átomos en el sólido.

En los alcalinotérreos, por estar todas las bandas llenas, se podría suponer a primera vista que no son conductores eléctricos. Se explica su alta conductividad por la superposición de la banda de conducción y la banda de valencia. Así, en el caso del magnesio:



1.5. Fuerzas intermoleculares.

Hasta ahora se han analizado las fuerzas que hacen que los átomos se unan para formar moléculas, iones de distinto signo se agrupen para formar sales, o átomos de elementos electropositivos formen sólidos metálicos. Pero, llegados a este punto cabe preguntarse: ¿Qué tipo de fuerzas hacen que se unan entre sí las moléculas para formar líquidos o sólidos?. Por ejemplo, el azufre (sólido en condiciones normales) está formado por

moléculas S_8, el agua por moléculas H_2O, e incluso los gases nobles (formados por átomos independientes) a temperaturas bajas pueden licuar.

A ese tipo de fuerzas se las denomina intermoleculares, de Van der Waals o de corto alcance y, en general son más débiles que las fuerzas anteriormente estudiadas. La intensidad de las fuerzas intermoleculares a una temperatura dada determina por ejemplo en los compuestos moleculares (formados por moléculas) si la sustancia es gas, líquido o sólido en esas condiciones. Así, en condiciones normales (0°C y 1 atm) los halógenos se presentan como moléculas diatómicas en fase:

F_2 - gas $\quad$ Cl_2 - gas $\quad$ Br_2 - líquido $\quad$ I_2 - sólido

Hay tres tipos principales de fuerzas intermoleculares:

- ✓ dipolo-dipolo
- ✓ dispersión o de London
- ✓ enlace de hidrógeno

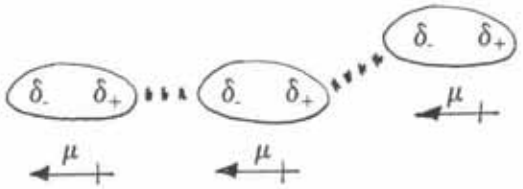
En general la energía potencial, en función de la distancia r entre los centros de las partículas es del tipo:

$$U = - (K_1 / r^6) + (K_2 / r^{12})$$

Donde el primer término recoge la atracción y el segundo la repulsión que se produce a cortas distancias (por repulsión de las nubes electrónicas). Como en casos analizados anteriormente, a una distancia determinada se presenta una energía potencial mínima.

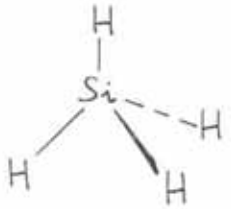
▣ Fuerzas dipolo - dipolo.

En moléculas con dipolos permanantes (polares) se atraen los dipolos electrostáticamente (extremos positivos de unos atraen a extremos negativos de otros y así sucesivamente).



Para un tamaño molecular similar, al aumentar la polaridad de la molécula las uniones son más fuertes, aumentando con ello los puntos de fusión y ebullición:

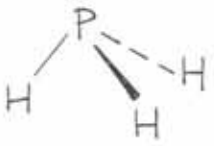
Silano (SiH_4): $\mu = 0$



punto de fusión normal = -185 °C

punto de ebullición normal = -111 °C

Fosfina (PH_3): $\mu = 0{,}55$ D



punto de fusión normal= -134 °C

punto de ebullición normal = -88 °C

▣ Fuerzas de dispersión o de London

Son en general las más débiles, aunque por ejemplo, para el azufre (S_8) son suficientemente intensas como para hacer que sea sólido, con un punto de fusión normal de 119 °C. Explican por ejemplo la licuación de los átomos de los gases nobles y moléculas apolares. Se deben a los dipolos instantáneos que se producen por la movilidad electrónica, dado que en un instante puede haber un desplazamiento ligero de la nube electrónica con respecto al núcleo (positivo). Estos dipolos instantáneos inducen dipolos en otros átomos o moléculas que interaccionan con los anteriores. La intensidad de estas interacciones depende del tamaño y de la forma molecular, aumentando en general con el tamaño, como se observa en el ejemplo:

Sustancia:	metano	etano	propano
Pto. ebullición normal:	-162 °C	-89 °C	-42 °C

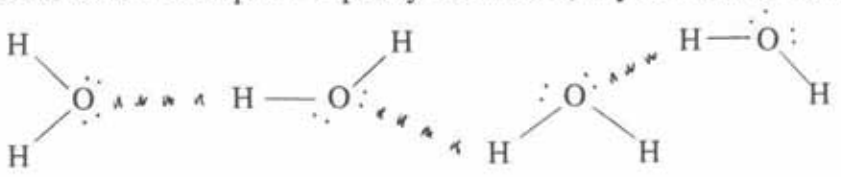
En la materia existen también combinaciones de las interacciones analizadas hasta ahora. Así, por ejemplo, cuando se disuelve el NaCl en agua hay interacciones del tipo ion--dipolo entre iones y moléculas polares:

▣ Enlace de hidrógeno

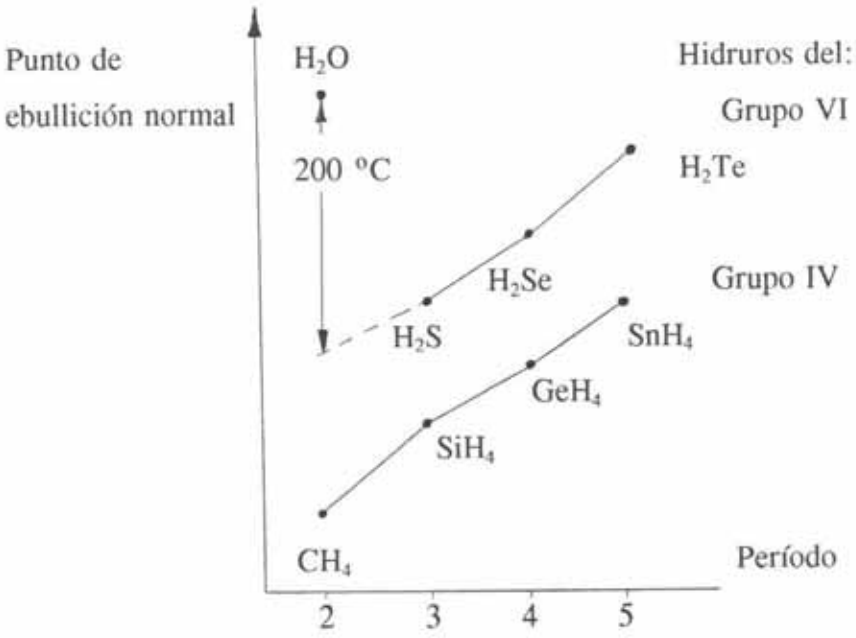
Es una interacción intermolecular de mayor intensidad que las dos anteriores pero, así como éstas se dan en todo tipo de sustancias (independientemente de que haya otras interacciones presentes de mayor intensidad), las de enlace de hidrógeno sólo se dan en

moléculas en las que un átomo de H está unido por enlace covalente a un átomo muy electronegativo y pequeño (F, O ó N), que atrae fuertemente el electrón del H. El átomo de H se queda con una densidad electrónica muy pequeña, pudiendo actuar de puente al atraer otro átomo electronegativo que pertenece a otra molécula. La interacción es tanto más intensa cuanto más localizados se encuentren los pares solitarios del átomo electronegativo; por eso, con átomos más voluminosos, como Cl o S la interacción es mucho menor.

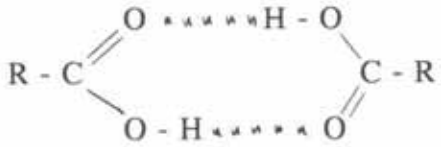
En el agua, además de fuerzas dipolo - dipolo y de London, hay enlaces de hidrógeno:



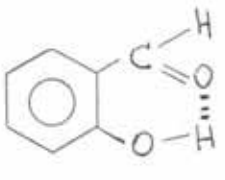
Se justifica así que el agua sea líquido en condiciones ambientales y no un gas como se deduciría del comportamiento de los hidruros de elementos similares. En los hidruros del grupo IV del sistema periódico, que son moléculas apolares, disminuye el punto de ebullición al hacerlo el tamaño molecular y por ello las fuerzas de London. En los del grupo VI, los puntos de ebullición son más elevados por el carácter polar de las moléculas, que origina contribuciones dipolo - dipolo. No obstante, la mayor contribución neta a las fuerzas moleculares en este caso es debida a fuerzas de London (disminuye el punto de ebullición con el tamaño molecular). En el agua, el punto de ebullición es "anormalmente" alto por la contribución adicional del enlace de hidrógeno, que es una fuerza intermolecular intensa.



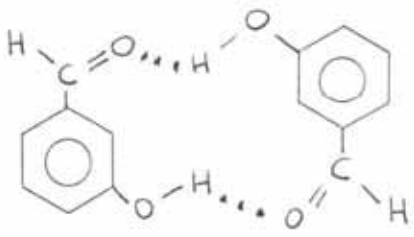
Los ácidos carboxílicos son dímeros estables incluso en fase gas por enlaces de hidrógeno:



El enlace de hidrógeno, además de intermolecular puede ser intramolecular (entre átomos de una misma molécula). Así, para el orto-hidroxibenzaldehído, que presenta enlace intramolecular, los puntos de fusión y ebullición son menores que en el meta- ó para-hidroxibenzaldehído, donde los enlaces de hidrógeno son intermoleculares:



o-hidroxibenzaldehído



m-hidroxibenzaldehído

TEMA 2. SÓLIDOS Y LÍQUIDOS. CAMBIOS DE ESTADO

2.1. Estados de agregación de la materia.

La materia se presenta en tres estados de agregación (unión):

✓ Sólido. Con volumen y forma fijos y poco compresibles (el volumen varía poco con la presión).

✓ Líquido. Con volumen fijo, forma del recipiente que lo contiene y poco compresible.

✓ Gas. Ni volumen ni forma fijos y muy compresible.

El volumen que ocupa la materia depende de las fuerzas de atracción entre las partículas que la componen (átomos, moléculas o iones), la forma que presenta se debe a la ordenación relativa que adopten las partículas, y la compresibilidad es función de la distancia que haya entre las partículas.

En sólidos y líquidos, la microestructura es compacta, están muy próximas las partículas y puede variar poco su distancia por efecto de la presión. En los sólidos existe una perfecta ordenación de las partículas y una gran fuerza de cohesión entre ellas. En los líquidos, la fuerza de cohesión es alta, lo que hace que tengan volumen fijo y densidades elevadas, pero no tienen una ordenación perfecta, de forma que se pueden deslizar las partículas entre sí.

En sólidos amorfos, como los vidrios, hay falta de ordenación en las partículas, pero conservan la forma porque las fuerzas de cohesión son grandes y las partículas son de gran tamaño, no pudiendo desplazarse entre sí.

En los gases las fuerzas de atracción son muy pequeñas, de ahí que tienen bajas densidades y ni volumen ni forma fijos.

El estado de agregación depende de la presión, que influye en la distancia entre partículas, y de la temperatura, que determina la movilidad de éstas.

Las leyes que rigen los gases ideales (incluida la teoría cinética molecular que las explica) y el comportamiento de los gases reales se conocen ya de cursos anteriores. En este tema se estudiarán los sólidos y los líquidos, así como los diagramas de fase.

2.2. Enlaces y propiedades de los sólidos.

En función del tipo de enlace que une sus partículas, se explican una serie de propiedades en las distintas clases de sólidos, según se recoge de froma esquemática en la tabla siguiente:

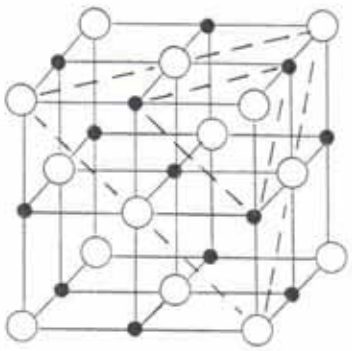
Clase sólido	Partículas ordenamiento	Tipo enlace	Propiedades	Ejemplos
IÓNICO	iones	iónico (fuerte)	-Altos puntos de fusión y ebullición. -Quebradizos -No conductores eléctricos -Conductores si están fundidos	NaCl, $MgCO_3$, MgO
COVALENTE	átomos	covalente (fuerte)	-Altos puntos de fusión y ebullición -Duros -No conductores	C (diamante), SiO_2
METÁLICO	cationes y nube de electrones	metálico (variable)	-Puntos de fusión y ebullición variables -Dureza variable -Conductores -Fácilmente deformables -Brillo característico	Cu, Hg, Ag, aleaciones
MOLECULAR	moléculas o átomos	Van der Waals (débil)	-Bajos puntos de fusión y ebullición -Volátiles -No conductores -Blandos	S_8, NH_3, CH_4, Xe

▣ Sólidos iónicos

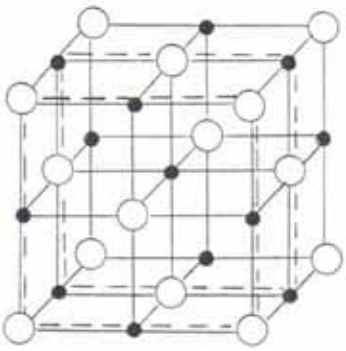
En este tipo de sólidos, cationes y aniones están unidos por fuerzas electrostáticas fuertes, por lo que tienen altos puntos de fusión y ebullición, así como elevados calores de vaporización y fusión. Son duros, dado que es difícil distorsionar el cristal por penetración, pero quebradizos (frágiles) porque con una fuerza suficiente se rompen en la dirección de ciertos planos de partículas. En unos planos es difícil el desplazamiento de iones y en otros

no tanto:

A



B



Para la estructura tipo NaCl, existe entre los planos señalados en A más facilidad de movimiento que en los indicados en B. En estos últimos además las atracciones se pueden reemplazar, debido a distorsiones, por fuerzas electrostáticas opuestas, dándose la rotura del cristal, como se señala gráficamente para un cristal en dos dimensiones:

Son aislantes eléctricos, dado que no hay libertad de movimiento de los iones, pero en estado fundido sin embargo son conductores.

Algunos ejemplos:

	Pto. fusión normal	Pto. ebullición normal
NaCl	801 °C	1413 °C
MgO	2852 °C	3600 °C (material refractario)

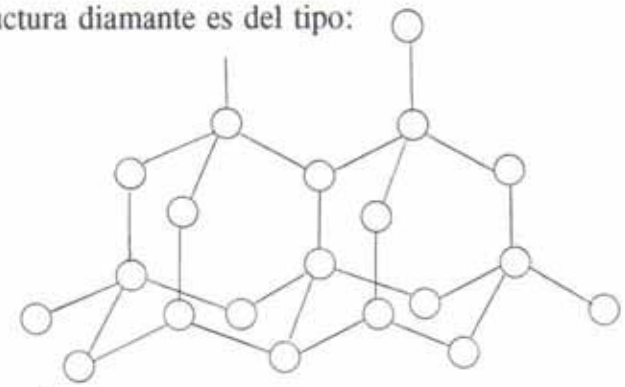
▣ Sólidos covalentes

Los sólidos covalentes están formados por átomos, que se unen entre sí formando moléculas gigantes o macromoléculas, no moléculas discretas. Son aislantes eléctricos por no existir libertad de movimiento ni de iones ni de electrones. Son duros, de elevados puntos de fusión y ebullición.

Algunos ejemplos:

	Pto. fusión normal	Pto. ebullición normal
C (diamante)	3550 °C	4827 °C
SiO_2 (cuarzo)	1610 °C	2230 °C

La estructura diamante es del tipo:



○ : átomo de carbono

▣ Sólidos moleculares

En este caso, un conjunto de moléculas (o átomos si se trata de gases nobles, que a muy baja temperatura pueden estar como sólidos) están unidas por fuerzas (débiles en relación con las mencionadas anteriormente) de tipo Van der Waals. Presentan en general bajos puntos de fusión y ebullición, son blandos (se deslizan fácilmente entre sí las moléculas), fácilmente deformables y no conducen la electricidad.

Algunos ejemplos:

	Pto. fusión normal	Pto. ebullición normal
S_8 (rómbico)	113 °C	445 °C
NH_3	-78 °C	-32 °C
CH_4	-182 °C	-164 °C
Xe	-112 °C	-107 °C

Como puede observarse en la tabla, los tres últimos ejemplos son gases en condiciones normales, no sólidos.

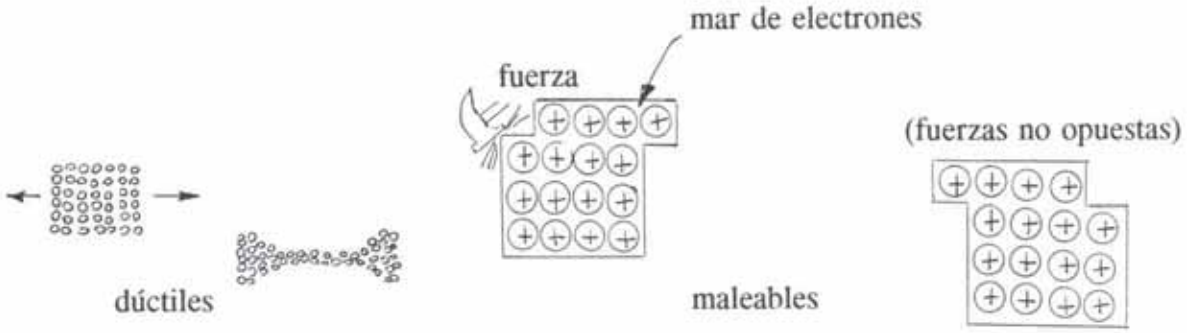
▣ Sólidos metálicos

Varía mucho el punto de fusión de unos sólido metálicos a otros, dado que algunos tienen por ejemplo importante participación de enlace covalente y además, ceden a la "nube" electrónica distinto número de electrones. Tienen alta conductividad eléctrica, por la fácil movilidad de electrones. Se justifica así también la alta conductividad térmica que poseen. La transferencia de energía calorífica en un material es el resultado de colisiones de partículas

que se mueven más rápidamente (en la parte más caliente del material) con las partículas más lentas (de la parte más fría). Como consecuencia de las colisiones, las partículas más lentas son aceleradas, con lo que la temperatura de esa parte del material aumenta (por aumento de la energía cinética media). Los electrones, de masa mucho menor que los núcleos, se mueven a velocidad mucho mayor, por lo que pueden desplazarse rápidamente de una parte a otra del metal.

Poseen brillo característico, que a veces no es perceptible debido a capas superficiales de óxidos, sulfuros o carbonatos. La luz incidente hace que electrones poco retenidos en los átomos vibren con la misma frecuencia que la luz. Una carga eléctrica vibrante emite ondas electromagnéticas, que en este caso serán de la misma frecuencia que la incidente.

Son fácilmente deformables porque al aplicar fuerza, los cationes del metal pueden desplazarse unos con respecto a otros sin tener que romper enlaces (los electrones del enlace son móviles). Así, también son dúctiles (se pueden estirar sin romper, formando incluso hilos) y maleables (se les puede dar forma):



La mayoría de los sólidos covalente o iónicos no pueden deformarse de este modo; si se someten a tensiones para alterar su forma se rompen en pedazos.

Algunos ejemplos:

	Pto. fusión normal	Pto. ebullición normal	
Cu	1083°C	2567 °C	
Hg	-39 °C	357 °C	(líquido en cond. normales)
K	63 °C	757 °C	

2.3. El retículo cristalino. Empaquetamiento compacto.

Desde otro punto de vista distinto del tipo de enlace, como es la ordenación de las partículas, los sólidos se clasifican en:

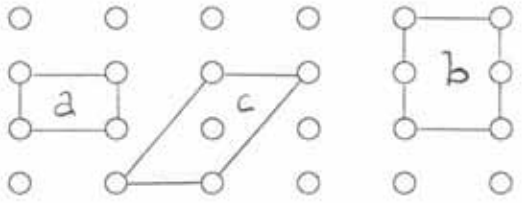
✓ Cristalinos o verdaderos. Las partículas se distribuyen de forma regular, con orden interno. A una presión dada, funden a una temperatura determinada (punto de fusión). Cuando se habla de sólidos de forma estricta, se entiende que son de este tipo.

✓ Amorfos. Tienen sus partículas una distribución al azar. No tienen un punto de fusión definido, sino que se reblandecen en un intervalo de temperaturas. Son ejemplos típicos los vidrios y algunos plásticos.

Las formas externas regulares de los cristales sugirieron a Haüy (finales del siglo XVIII) estructuras microscópicas ordenadas, suponiendo que los cristales se formaban por unidades fundamentales cuya forma aparecía reflejada en el cristal macroscópico. Dicha hipótesis se demostró y se determinaron experimentalmente las estructuras cristalinas, a partir de 1913, cuando Von Laue descubrió la difracción de rayos X.

A la disposición ordenada tridimensional de un sólido se denomina retículo o red cristalina. El retículo o red espacial es el arreglo geométrico de los puntos donde están ubicadas las partículas del sólido en el espacio.

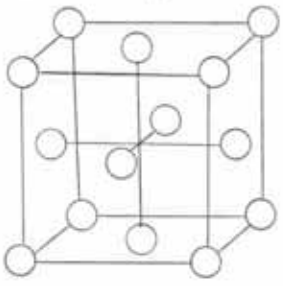
La celdilla unidad es la porción de retículo más pequeña que puede generar por simetría todo el retículo. Se muestra un ejemplo, en dos dimensiones:



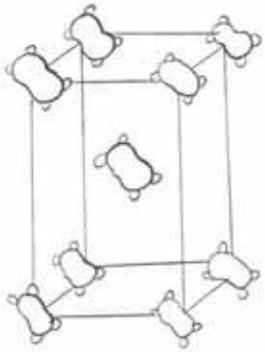
Cualquiera de las celdillas (a,b ó c) genera la red, pero a es más sencilla. Es la celdilla unidad.

Bravais demostró que sólo son posibles 14 redes cristalinas en el espacio.

En un cristal perfecto, cada punto del retículo espacial está ocupado por átomos, moléculas o iones, como en los ejemplos:

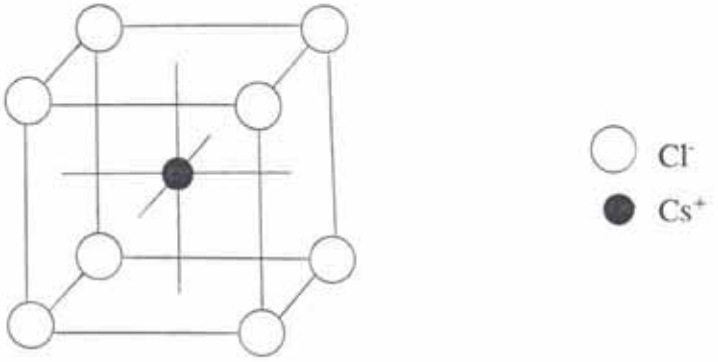


Ne. Red cúbica centrada en caras.



Etileno. Estructura rómbica centrada en el cuerpo.

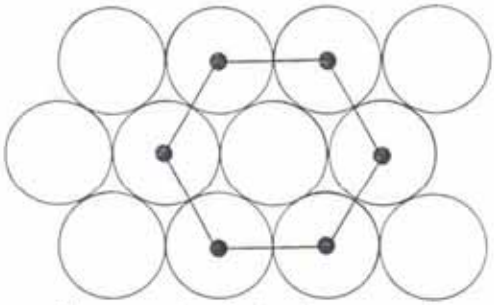
Estos dos últimos son ejemplos además de sólidos moleculares.

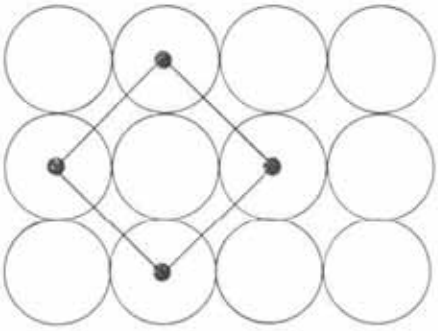


CsCl. Red cúbica simple de aniones Cl^-. (Ejemplo de sólido iónico)

En muchos retículos de partículas esféricas, como átomos (metales, iones monoatómicos ó gases nobles solidificados) o moléculas de simetría casi esférica (H_2, CH_4, HCl, etc.), la disposición de esferas es de "empaquetamiento compacto", en el que la eficiencia del empaquetamiento (porcentaje de volumen ocupado por las esferas) es el máximo posible.

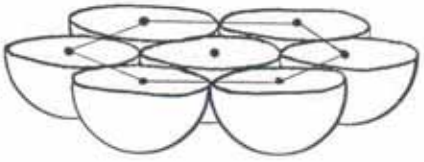
Bidimensionalmente el empaquetamiento compacto es hexagonal. Otros, como el cuadrado, son menos compactos:

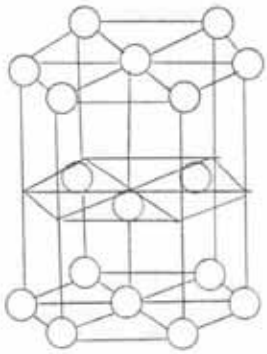

Empaquetamiento hexagonal


Empaquetamiento cuadrado

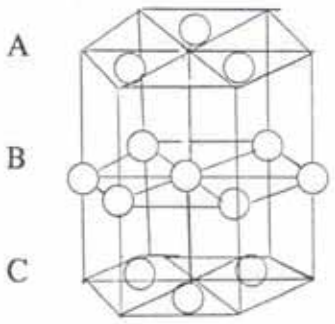
Si se considera un empaquetamiento hexagonal bidimensional de esferas, caben dos estructuras básicas posibles al disponer las esferas en planos superior e inferior:

Para simplificar se representan sólo los centros de las esferas:





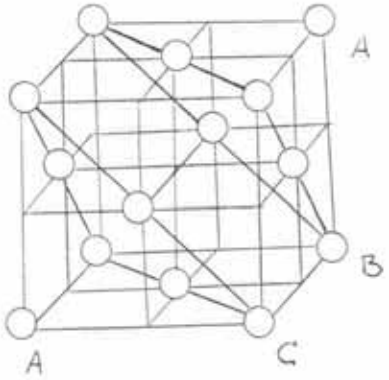
Empaquetamiento hexagonal compacto,
e.e.c. , e.h.c. ó ABA



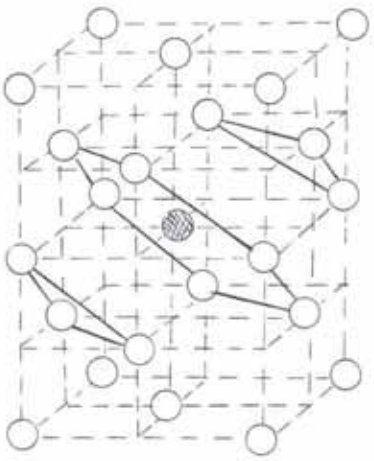
Empaquetamiento cúbico compacto,
e.c.c. ó ABC

El número de coordinación o número de esferas más cercanas que rodean a una dada es 12 en ambos casos.

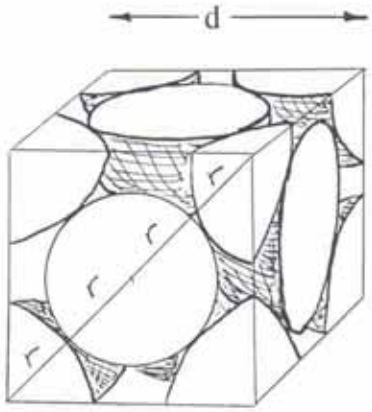
La celda unitaria del e.c.c. , si se observa desde otro ángulo distinto, es un cubo centrado en las caras, por lo que también se suele denominar de esta manera:



Para apreciar las 12 esferas vecinas más próximas a una dada en este caso, se pueden considerar dos celdillas unitarias:



Como ejercicio, se calcula la eficiencia del empaquetamiento compacto. Al obtenerse el mismo valor en e.c.c. que en e.h.c., se hará para el primero, que suele ser más fácil de visualizar:



$$V_{esferas} = (4/3)\pi r^3 \cdot \{ 6\,(1/2) + 8 \cdot (1/8) \} = \\ = (16/3)\pi r^3$$

$$V_{total} = d^3$$

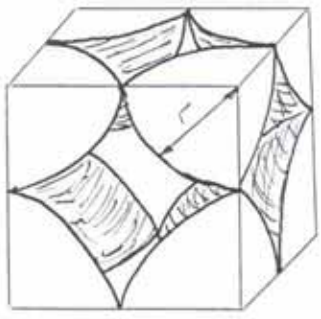
Por geometría, r y d están relacionados de la forma:

$$d^2 + d^2 = (4r)^2 \Rightarrow 2d^2 = (4r)^2 \Rightarrow d = 4r / \sqrt{2}$$

La eficiencia del empaquetamiento queda:

$$\text{Eficacia empaquetamiento} = \{ (16/3)\pi r^3 \} / \{ (4r / \sqrt{2})^3 \} = 0{,}74 \quad [\,74\%\,]$$

Otros empaquetamientos tienen menos eficiencia. Así, en el cúbico simple (con empaquetamiento cuadrado):

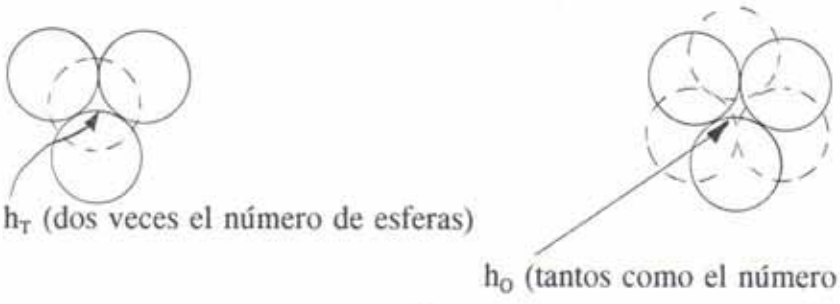


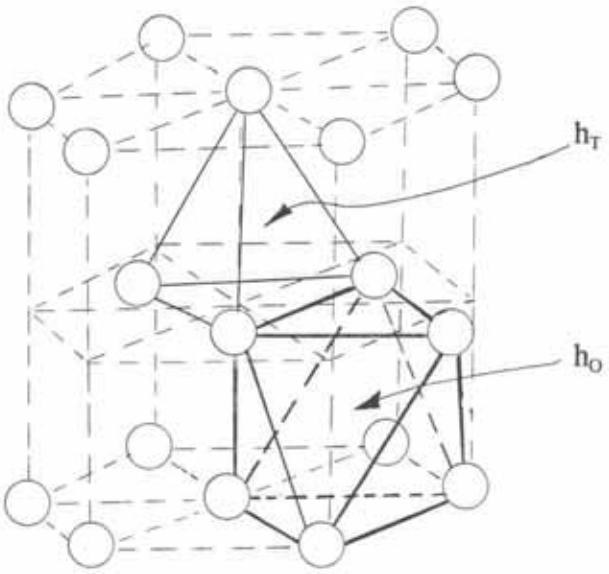
$$V_{esferas} = (4/3)\pi r^3 \cdot \{ 8 \cdot (1/8) \} = \\ = (4/3)\pi r^3$$

$$V_{total} = (2r)^3 = 8r^3$$

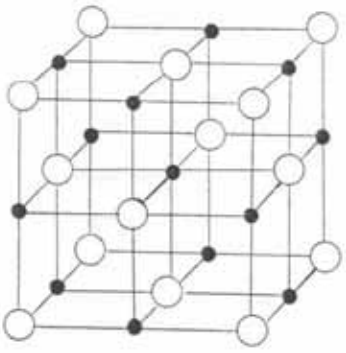
$$\text{Eficacia empaquetamiento} = \{ (4/3)\pi r^3 \} / \{ 8r^3 \} = \pi/6 = 0{,}52 \quad [\,52\%\,]$$

En los empaquetamientos compactos hay huecos octaédricos, h_O , y tetraédricos, h_T:





Muchas estructuras cristalinas están basadas en empaquetamientos compactos. Así, muchos sólidos iónicos pueden considerarse como un empaquetamiento compacto de iones (normalmente de aniones, que suelen ser de mayor tamaño que los cationes), con los iones de carga opuesta ocupando huecos; se dan, entre otras, estructuras:

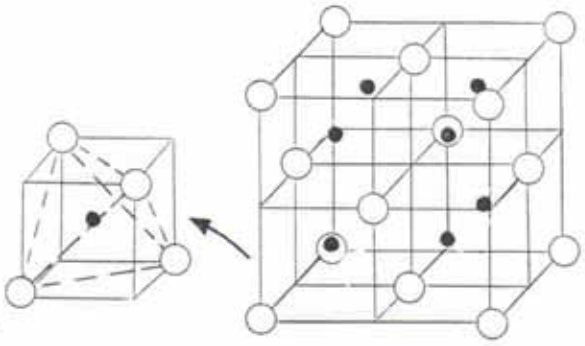


▶ Tipo cloruro sódico, NaCl.

Los Cl^- forman empaquetamiento cúbico centrado en caras y los Na^+ ocupan todos los huecos octaédricos.

▶ Tipo fluorita, CaF_2.

Los Ca^{2+} forman empaquetamiento cúbico centrado en caras y los F^- ocupan todos los huecos tetraédricos.



En la estructura tipo antifluorita (Li_2O) muy similar a la de fluorita, los huecos tetraédricos que forman los aniones son ocupados por los cationes.

▶ Tipo blenda, ZnS. Existe un empaquetamiento cúbico centrado en caras de S^{2-} y los Zn^{2+} ocupan la mitad de los huecos tetraédricos.

En la realidad el empaquetamiento no es tan perfecto, dándose siempre una ocupación del espacio menos eficiente, debido a cierto carácter covalente de enlaces, que puede hacer variar la forma, y porque a veces un ion puede ser de mayor tamaño que el hueco que debe ocupar (el Na^+, por ejemplo, es de mayor tamaño que los huecos octaédricos de un empaquetamiento compacto de Cl^-).

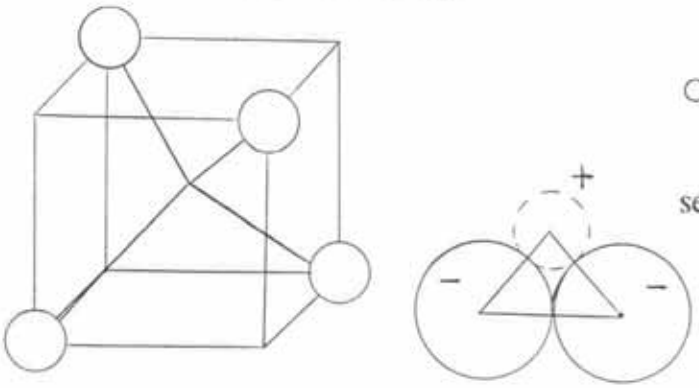
Entre otros aspectos, el tipo de empaquetamiento viene determinado por la relación existente entre los radios iónicos del catión y del anión, r_+ / r_-. Los radios iónicos se han calculado por distancias entre centros de iones adyacentes determinadas por difracción de rayos X, dándose en tablas los valores medios que poseen en diversas estructuras. Cuando se opera con estos radios se suponen esferas rígidas, aunque igual que los átomos, los iones son algo compresibles (el radio de un ion varía de un cristal iónico a otro).

Si se comparan los radios iónicos con los atómicos correspondientes, se observa que en los cationes son más pequeños (la nube electrónica al tener menos carga es más atraída por el núcleo) y en los aniones mayores que los radios de los correspondientes átomos unidos covalentemente, como se puede aprecir en la siguiente tabla.

Radio atómico (nm)			Radio iónico (nm)		
O	:	0,074	O^{2-}	:	0,140
F	:	0,072	F^-	:	0,136
Na	:	0,186	Na^+	:	0,095
Ca	:	0,197	Ca^{2+}	:	0,099

Para estructuras iónicas de estequiometría 1:1 se analizan las relaciones r_+ / r_- mínimas para que se favorezcan distintas estructuras:

■ Coordinación tetraédrica.

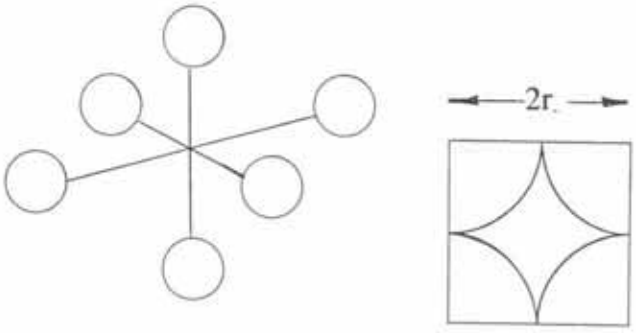


○ son centros de esferas que forman h_T

sen $(109{,}5^o/2) = 0{,}817 = r_- /(r_+ + r_-)$

$r_+ / r_- = 0{,}224$

■ Coordinación octaédrica.

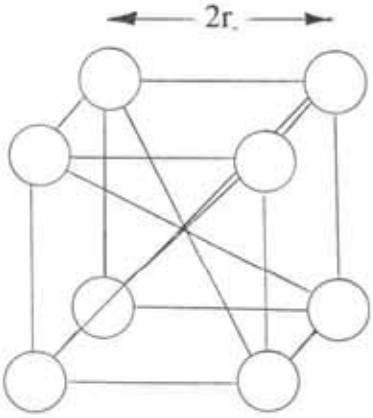


○ son centros de esferas que forman h_O

$2 \cdot (2r_-)^2 = (2r_- + 2r_+)^2$

$r_+ / r_- = 0{,}414$

■ Coordinación cúbica.



○ son centros de esferas que forman hueco cúbico.

La diagonal del cubo es $2r_- + 2r_+$

$(2r_- + 2r_+)^2 = 3 \cdot (2r_-)^2$

$r_+ / r_- = 0{,}732$

Se tiende al máximo número de coordinación dentro de lo posible para que se dé mayor atracción entre las partículas. A partir de las relaciones deducidas anteriormente, se encuentra que cuando $r_+ / r_- = 0{,}224$ resulta posible que 4 aniones estén en disposición tetraédrica en torno al catión, de forma que cada anión esté en contacto con los otros tres. Si aumenta el tamaño del catión, los aniones dejan de estar en contacto, pero hasta que no se cumple que $r_+ = 0{,}414\ r_-$, no hay espacio alrededor del catión para acomodar más aniones. Entre los valores 0,414 y 0,732 puede haber coordinación octaédrica, y a partir de

esa relación, coordinación cúbica (hasta $r_+ / r_- = 1{,}000$). Si la relación de radios iónicos es mayor que la unidad, se considera a los aniones en los huecos de empaquetamiento de cationes.

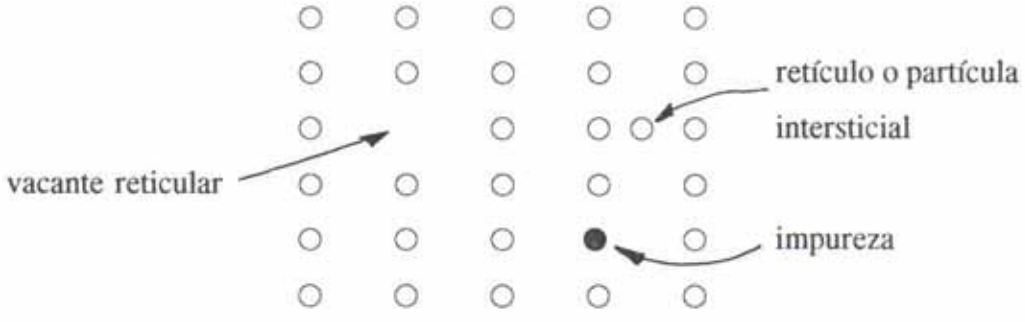
En la tabla siguiente se muestran algunos ejemplos de estructuras iónicas de estequiometría 1:1 y relaciones de radios, donde se observa que no siempre se cumplen las relaciones analizadas, dado que no sólo influyen los factores geométricos en el tipo de estructura.

Coordinación catión	Estructura tipo	r_+ / r_- calculado	Compuesto	r_+ / r_-
Tetraédrica (4)	Blenda	0,224 - 0,414	ZnS	0,41
			BeS	0,19
Octaédrica (6)	Cloruro sódico	0,414 - 0,732	NaCl	0,57
			MnO	0,59
			CaO	0,71
			BaO	0,97
Cúbica (8)	Cloruro de cesio	0,732 - 1,000	CsCl	0,94
			CsBr	0,87

2.4. Sólidos reales.

El sólido ideal es un cristal único, perfecto, sin deformaciones, que no existe. En el sólido real hay muchos cristalitos y a su vez estos cristalitos tienen defectos de varios tipos:

▣ Defectos de punto. Hay variaciones en la ocupación de los puntos de la red:



En los sólido iónicos reciben los nombres especiales de :

✓ Defectos Schottky; dos vacantes de carga opuesta (o las que correspondan

para mantener la electroneutralidad total). Hacen disminuir la densidad.

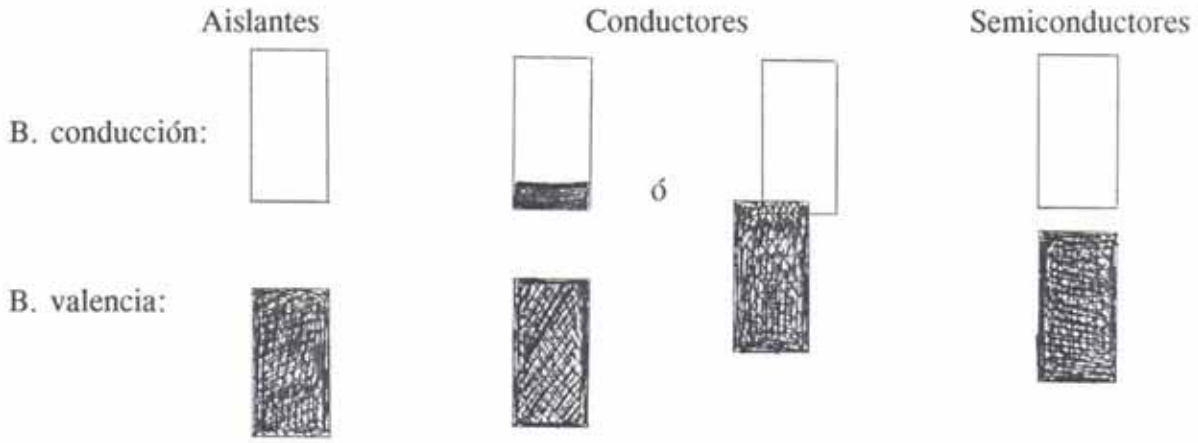
✓ Defectos Frenkel; hay un ion en posición intersticial y una vacante de ese mismo ion en otra posición. La densidad no varía.

Los "centros de color" son defectos de punto gracias a los cuáles, cristales que serían incoloros toman diversos colores. Los centros de color tipo F, por ejemplo, representan la ocupación de la posición que debería poseer un anión, por un electrón.

Las impurezas consisten en que otras partículas ocupan posiciones reticulares. Cuando se obtienen artificialmente, por ejemplo por cristalización a partir de un fundido impurificado, se habla de dopado. Cambian las propiedades del cristal.

Unas impurezas que hacen cambiar la conductividad eléctrica de ciertos materiales son las que forman semiconductores extrínsecos.

Los sólidos, según su conductividad eléctrica se clasifican en:



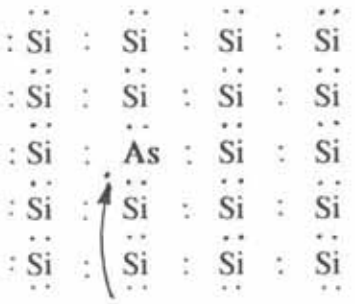
En los aislantes, por ejemplo, ningún electrón puede atravesar la barrera de energía existente entre las dos bandas de energía.

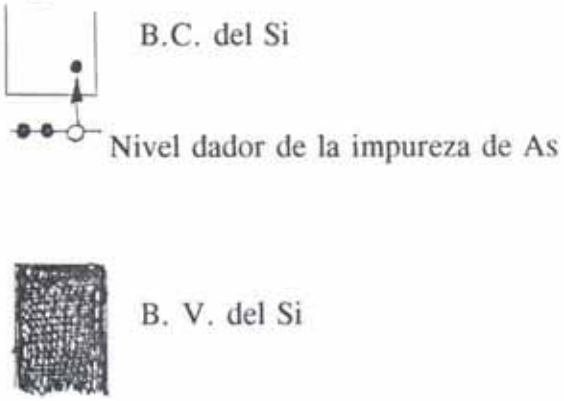
Los semiconductores, como el Si o el Ge, tienen conductividades eléctricas intermedias. Poseen una barrera de energía prohibida, pero es menor que en los aislantes. A temperatura ambiente algunos electrones pueden saltarla y penetrar en la banda de conducción. Presentan menor conductividad que los conductores (metales principalmente), pero a diferencia de éstos, su conductividad aumenta con la temperatura (mayor número de electrones pueden pasar a la banda de conducción). En los metales, al aumentar la temperatura y con ello la vibración de las partículas, se interfiere el movimiento de los

electrones.

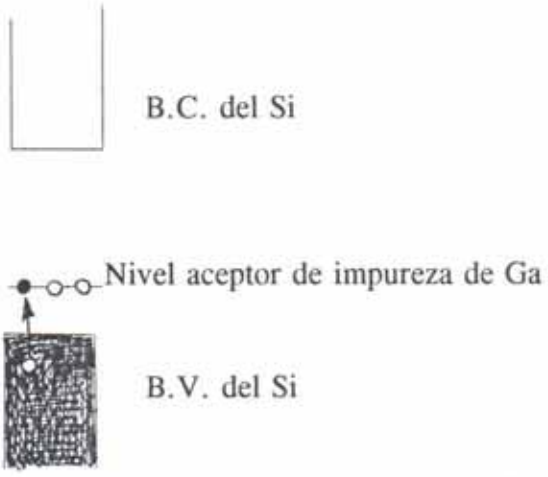
Este tipo de semiconductores se denominan intrínsecos, pero hay también extrínsecos, de mayor conductividad, que son los que están relacionados con los defectos de punto de los sólidos porque consisten en un elemento dopado. Las impurezas de los semiconductores extrínsecos pueden ser:

✓ Dadoras. Por ejemplo, átomos de un elemento del grupo V A (P, As, Sb) penetra en una red cristalina de otro del IV A (Si ó Ge) sin provocar grandes distorsiones. Por cada átomo de impureza queda un electrón libre que se sitúa en un nivel de energía por debajo de la banda de conducción, pudiendo pasar a ésta con mayor facilidad. Se llaman semiconductores tipo n (conducción por cargas negativas).





✓ Aceptoras. El elemento Si ó Ge se impurifica con elementos del grupo III A (Al, Ga ó In) que presentan un electrón menos, formando un nivel que puede aceptar electrones de la banda de valencia.



Se llaman semiconductores tipo p porque la conducción se produce por movimientos de huecos positivos.

La industria electrónica, de tanta importancia en la actualidad, está basada en

rectificadores (semiconductores n unidos a p) que convierten corriente alterna en continua, y transistores (uniones p-n-p ó n-p-n) que amplifican y controlan la corriente eléctrica.

Las disoluciones sólidas son impurezas de alta concentración en un cristal. Por ejemplo puede hacerse cristalizando una disolución de KCl y KBr. Los iones deben tener tamaños similares.

Otro caso interesante de defectos de punto son los compuestos denominados no estequiométricos. A principios del siglo XIX, Berthollet sostenía que, en contra del principio de las proporciones definidas (enunciado por Proust), podía haber estequiometrías ligeramente variables para una sal determinada. Entonces se pensaba que los planteamientos de Berthollet se debían a errores de medida, pero hoy está aceptada la existencia de compuestos no estequiométricos, que reciben el nombre de berthólidos. Por ejemplo, el NiO se puede obtener de varias formas:

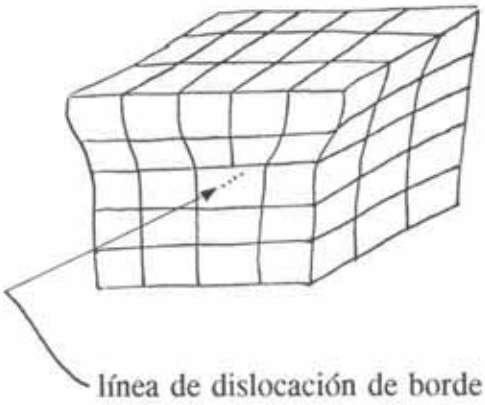
✓ por oxidación en exceso de Ni a 1100 K → NiO, verde claro y aislante
✓ por oxidación de Ni en exceso de O_2 a 1500 K → $Ni_{0,97}O_{1,00}$, negro y semiconductor

El primer compuesto es aislante, como sólido iónico típico. En el último compuesto, no estequiométrico, hay vacantes de cationes Ni (II) que se compensan con la existencia de cationes Ni (III) para mantener la electroneutralidad del compuesto. La conductividad eléctrica se justifica porque donde hay Ni^{3+} puede llegar un electrón (de un Ni^{2+}) y convertirlo en Ni^{2+}, creando simultáneamente el ion Ni^{3+} en un nuevo punto de la red, con lo que se puede desplazar carga eléctrica.

▣ Dislocaciones (defectos de línea).

Son defectos que dan lugar a la distorsión de la red, centrada alrededor de una línea. Se crean por alguna perturbación durante la solidificación, o también por deformaciones del material al someterlo a ciertas tensiones. Los dos tipos más importantes de dislocaciones son las de borde (o arista) y las de tornillo:

Dislocación de borde



línea de dislocación de borde

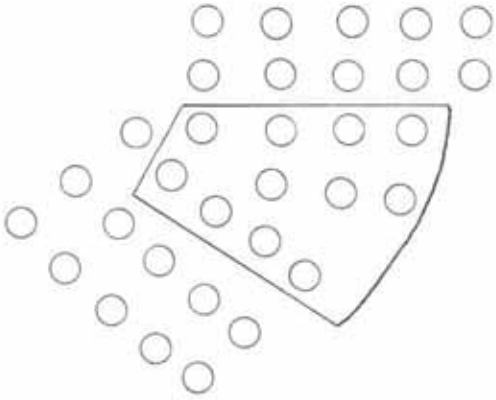
Dislocación de tornillo o en espiral

línea de dislocación

Las dislocaciones, al ser zonas energéticamente inestables (interacciones más débiles entre partículas), influyen notablemente en las propiedades mecánicas de los sólidos (disminuye por ejemplo la resistencia a esfuerzos) y en la reactividad química (son centros de actividad química por ejemplo en catálisis y corrosión).

▣ Defectos de plano o bordes de grano.

Son imperfecciones en la superficie de materiales policristalinos que separan cristales (granos) de diferentes orientaciones. Tienen un empaquetamiento algo menos compacto de partículas:



zona de transición
entre microcristales

2.5. Líquidos ideales.

El estado líquido de la materia es intermedio entre gas y sólido; la distribución de partículas no es al azar (gas) ni estrictamente ordenada (sólido cristalino). Las partículas no obstante, están bastante próximas, por lo que los líquidos sólo son ligeramente compresibles.

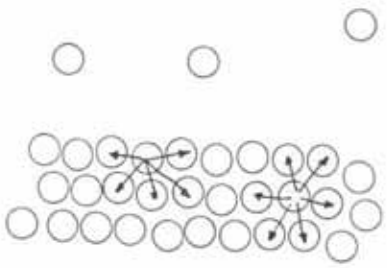
Aunque no se suele hablar de "líquidos ideales" en el mismo sentido que en gases o

sólidos, dado que no existe una teoría que explique su estructura de forma tan clara y sencilla como en estos estados de agregación, sí que se pueden citar una serie de características típicas de los líquidos:

✓ Tienen volumen constante a una temperatura dada, debido a las fuertes fuerzas de cohesión y a la proximidad entre las partículas.

✓ Fluyen con facilidad (tomando la forma del recipiente que los contiene). Las partículas se deslizan entre sí con relativa facilidad, aunque no tienen tanta libertad de movimiento como en los gases. La viscosidad mide la resistencia a fluir que presentan los líquidos (si en alguno no hubiera ninguna resistencia, su viscosidad sería nula). Disminuye en general al aumentar la temperatura.

✓ Tienen tensión superficial. Es una propiedad que otorga a la superficie un comportamiento similar a una membrana. Se debe a que las partículas de la superficie son atraídas hacia el interior del líquido, dado que son más atraídas por las partículas de la parte inferior (líquido) que por las de la parte superior (vapor). Por eso por ejemplo, las gotas toman forma esférica (tendencia natural a reducir al mínimo el área superficial), o una aguja de acero depositada con cuidado flota en el agua, aún siendo más densa. Al aumentar la temperatura disminuye la tensión superficial. A una temperatura dada es mayor para líquidos con mayores fuerzas intermoleculares.



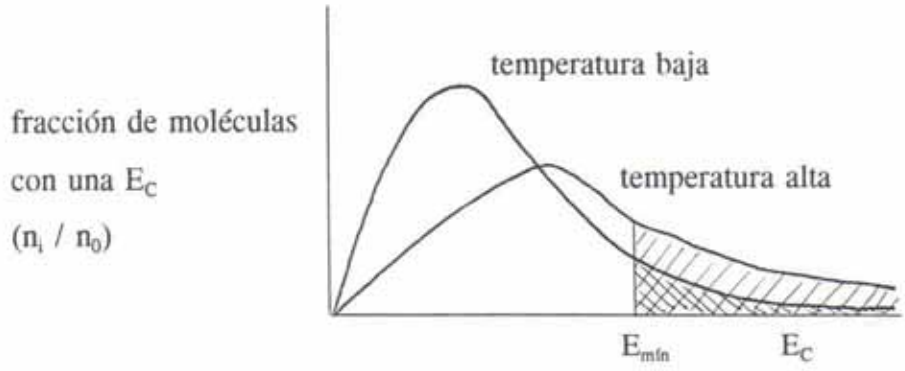
✓ Tienen tendencia a evaporarse, lo que se manifiesta por la presión de vapor, característica de cada líquido a cada temperatura.

En los tres estados de agregación las partículas están en continuo movimiento, aunque en sólidos y en líquidos mucho más restringido por estar las partículas más empaquetadas. La energía cinética media de las partículas en un líquido es función de la temperatura, según una distribución de Maxwell-Boltzmann. Dicha distribución es una relación que tiene en cuenta el número de moléculas que poseen diferentes velocidades o energía. Así, el número de moléculas, n_i, con energía superior a una dada, $E_{mín}$, es:

$$n_i = n_0 \cdot e^{-E_{mín} / k \cdot T}$$

donde n_0 es el número total de moléculas, k es la constante de Boltzmann y T es la

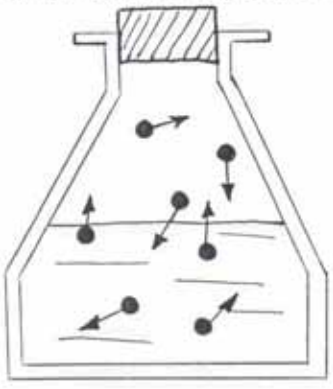
temperatura absoluta. Gráficamente queda:



Partículas de la superficie del líquido con suficiente velocidad (superior a la $E_{mín}$) pueden vencer las fuerzas de interacción. Al aumentar con la temperatura la proporción de dichas partículas, como se observa en las áreas marcadas de la figura anterior, aumenta la tendencia a evaporarse.

El escape de las moléculas de energía más elevada deja un conjunto de moléculas con E_C media más baja y por lo tanto con temperatura más baja. De esta manera, por ejemplo, al salir de una piscina, sobre todo en día ventoso, se siente frío; o por el mismo efecto, el agua contenida en un botijo (arcilla porosa) se enfría. Este fenómeno es poco perceptible en una evaporación lenta en recipientes no aislados (como un vaso de agua), dado que mientras se produce la evaporación se capta calor de los alrededores.

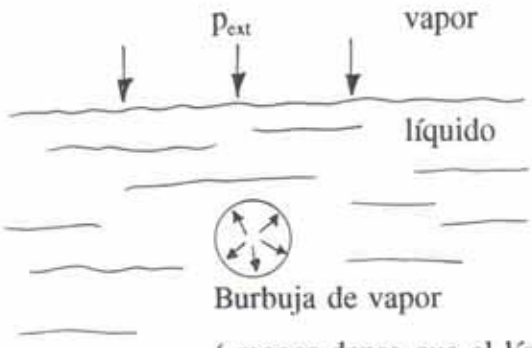
Si un líquido está en un recipiente cerrado algunas partículas de la fase vapor penetran de nuevo en el líquido (licuefacción o condensación). Se llega a un equilibrio dinámico cuando la velocidad de condensación iguala a la de evaporación.



La presión de vapor, p_V de un líquido es la presión que ejerce el vapor que está en equilibrio con su líquido. Depende de las fuerzas que unen entre sí las partículas del líquido.

La p_V aumenta con la temperatura. A una temperatura dada, conocida como punto de ebullición, se alcanza la presión del gas que está sobre el líquido, dándose ebullición en vez de vaporización, por formación de burbujas de vapor en el seno del líquido.

Una burbuja de vapor sólo se puede formar y expandir en el seno de un líquido cuando la presión en la burbuja sea suficiente para empujar al líquido en contra de la presión atmosférica que actúa sobre él. La presión debida a la altura del líquido ($\rho \cdot g \cdot h$) es despreciable.

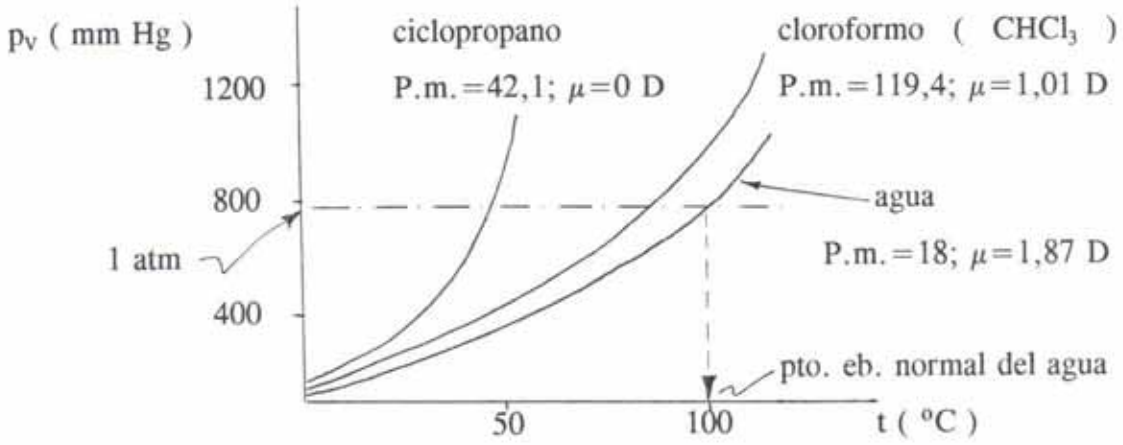


La presión dentro de la burbuja debe ser igual a la exterior. Si es menor no se forma y si es mayor se ampliaría el volumen de la burbuja ($p = n \cdot R \cdot T / V$).

No debe confundirse el proceso de ebullición con las primeras burbujas que se observan por ejemplo al calentar agua. Estas se deben al aire disuelto previamente, dado que al aumentar la temperatura disminuye su solubilidad.

Durante la ebullición, al dar calor al líquido, se forman más burbujas y crecen a mayor velocidad, pero la temperatura no varía. Es importante así distinguir entre ebullición y evaporación de un líquido. La evaporación se produce a cualquier temperatura si el líquido está en un recipiente abierto en el que no alcanza su presión de vapor. Así, la ropa húmeda se seca y un vaso de agua se vacía en unos días, sin que en ninguno de los dos casos se produzca ebullición. En la ebullición, la evaporación tiene lugar en todas las partes del líquido y no sólo en la superficie.

La variación de la presión de vapor con la temperatura en algunos líquidos, de los que se indica además su momento dipolar, μ, es:



A una temperatura dada aumenta la presión de vapor de los distintos líquidos al disminuir sus interacciones intermoleculares. En los ejemplos representados, se observa que a una temperatura dada, la presión de vapor del ciclopropano (apolar) es mayor que la del cloroformo (polar) y la menor es la del agua (con enlaces de hidrógeno).

La relación entre dos presiones de vapor, p_1 y p_2 de un líquido para las temperaturas (absolutas) respectivas T_1 y T_2 viene dada por la ecuación de Clausius-Clapeyron, según la cual:

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

En esta ecuación, ΔH_{vap} es la entalpía molar de vaporización del líquido y R la constante de los gases perfectos. Es válida para intervalos no muy amplios de temperaturas, dado que se considera que ΔH_{vap} es constante con la temperatura.

Los sólidos también presentan de presión de vapor, pero con valores mucho más pequeños que los líquidos.

2.6. Líquidos reales

No se habla de "líquidos ideales" en sentido similar al de sólidos o gases ideales; por ello, tampoco el término "líquido real" tiene el mismo sentido que en sólidos o gases reales. No obstante sí que se pueden citar dos anomalías que presentan los líquidos en cuanto al cambio de fase, así como de estados intermedios entre líquidos y sólidos, como son los vidrios y los cristales líquidos.

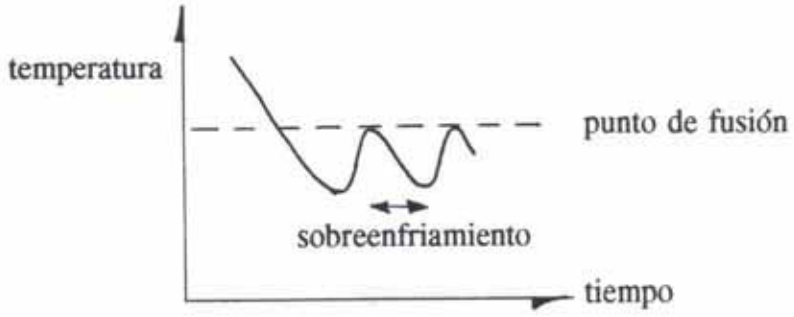
▣ Sobrecalentamiento.

La temperatura de una sustancia no varía durante un cambio de estado. Así, al calentar un líquido, aumenta la energía cinética de sus partículas y con ello la temperatura, pero una vez alcanzado el punto de ebullición se mantiene constante la temperatura mientras quede algo de líquido.

Sin embargo, en muchos casos, los líquidos no hierven a la temperatura de ebullición, sino a otra más alta, dado que para que se inicie la ebullición tienen que formarse unos "núcleos de formación de burbuja". La iniciación de burbuja es un proceso difícil, dado que necesita el agrupamiento de muchas moléculas con energía cinética superior a un valor $E_{mín}$. Cuando ocurre (dando más calor), la presión del vapor en la burbuja es mayor que la presión externa y tiende a expandirse rápidamente. Hierve así a temperatura más alta, dándose una "evaporación súbita" que absorbe energía y hace bajar la temperatura. Se dan así por ejemplo proyecciones de líquidos en los tubos de ensayo si no se calientan adecuadamente. La ebullición violenta se evita a veces (por ejemplo en las destilaciones) con la utilización de plato poroso (fabricado con cerámica porosa) que favorece la formación de burbujas. El sobrecalentamieno depende del líquido y de las características del recipiente donde se produce la ebullición. La variación de temperatura se puede representar de la forma:

▣ Sobreenfriamiento.

Al enfriarse un líquido, sus partículas pierden velocidad (energía cinética). Al llegar al punto de solidificación o congelación, se someten a la atracción de las vecinas, ordenándose y restringiéndose su movimiento. Durante el cambio de estado, la temperatura permanece constante hasta que todo el sólido ha solidificado. Pero en realidad, la solidificación se puede produce a una temperatura algo inferior, dándose un efecto análogo al anteriormente comentado. Se favorece la solidificación introduciendo un cristal semilla en torno al cual se va formando el sólido. La variación de temperatura es del tipo:



▣ Vidrios

Contrariamente a lo que indica su nombre cotidiano (cristales), los vidrios no forman estructuras cristalinas, si bien sus macromoléculas (moléculas de gran tamaño) no tienen movilidad (en ese caso serían líquidos). Son silicatos metálicos que no presentan además un punto de fusión definido, sino un intervalo de temperaturas de reblandecimiento.

El vidrio de ventana, por ejemplo, es una mezcla de silicatos de sodio y calcio que se forma por fusión de Na_2CO_3, $CaCO_3$ y SiO_2 conjuntamente, mediante reacciones del tipo:

$$x\ Na_2CO_3 + x\ SiO_2 \rightarrow Na_{2x}(SiO_3)_x + x\ CO_2\ (g)$$
$$x\ CaCO_3 + x\ SiO_2 \rightarrow Ca_x(SiO_3)_x + x\ CO_2\ (g)$$

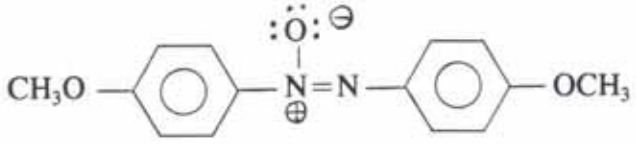
Al enfriarse el fundido, las macromoléculas no tienen tiempo de ordenarse. Son posibles muchas variaciones, por adición de otros componentes para variar propiedades.

Se denominan también sólidos amorfos, por tener dureza y forma fija, típicas de los sólidos. También son sólidos amorfos cierto tipo de plásticos.

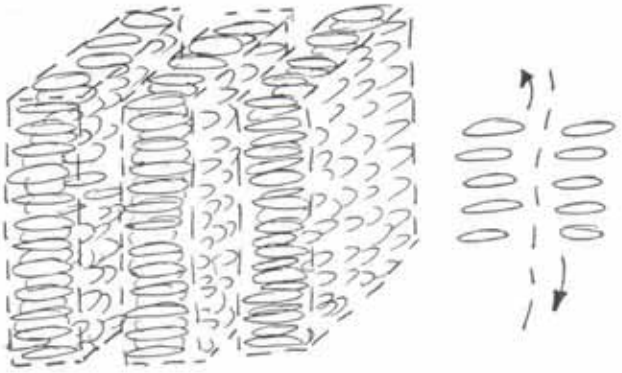
▣ Cristales líquidos.

Los cristales líquidos son sustancias conocidas desde hace un siglo (Reinitzer, 1888) que se caracterizan por fluir como líquidos pero presentando un ordenamiento molecular similar al de los sólidos cristalinos.

Suelen estar constituidos por moléculas orgánicas grandes, alargadas y asimétricas, con propiedades polares capaces de ejercer atracciones laterales lo suficientemente fuertes para conservar el ordenamiento entre moléculas. Un ejemplo es el p-azoxianisol:

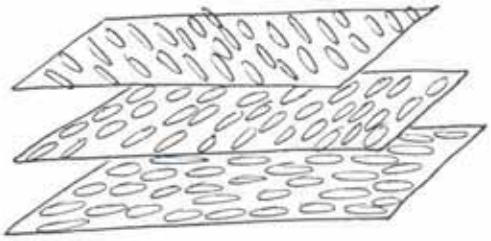


Se clasifican en tres grupos:



✓ Esmécticos (del griego "jabón", por ser estructuralmente similar). Existe una orientación en planos, que se pueden deslizar unos respecto de otros.

✓ Nemáticos (del griego "fibra"). Las moléculas se ordenan unidimensionalmente, formando fibras que pueden desplazarse unas respecto de otras. Son los menos usuales.

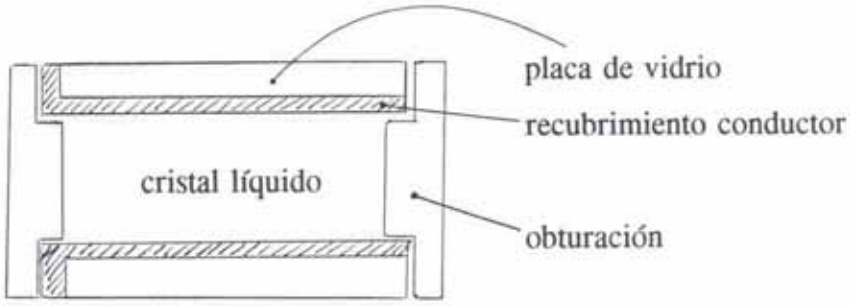


✓ Colestéricos (similares al colesterol). Las moléculas se ordenan por capas, pero la dirección de orientación varía al pasar de un plano al siguiente.

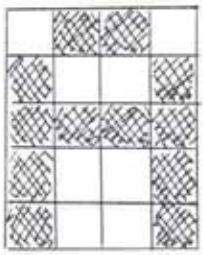
Los cristales líquidos tienen múltiples aplicaciones, entre las que destacan:

- Termómetros. Algunos cristales líquidos presentan la propiedad de reflejar la luz de diferentes colores según la temperatura.

- Indicadores de cristal líquido (LCD), para calculadoras y relojes por ejemplo, que tienen un consumo de energía pequeñísimo y son perfectamente observables incluso con altos niveles de luz ambiental. Estos indicadores dan números o letras negras sobre fondo plateado. No deben confundirse con los indicadores LED o diodos que emiten luz, que marcan dígitos rojos o verdes sobre fondo negro. La célula de cristal líquido para un dispositivo de visualización óptica se puede representar:



Dos placas de vidrio paralelas están revestidas en sus caras enfrentadas de material conductor transparente (por ejemplo SnO_2). Entre ellas se dispone el cristal líquido. Un pequeño campo eléctrico ordena o desordena las moléculas, de forma que si no pasa corriente es transparente y, por aplicación del campo, al cambiar la alineación de moléculas se hace opaco. Varias células permiten representar dígitos o letras:

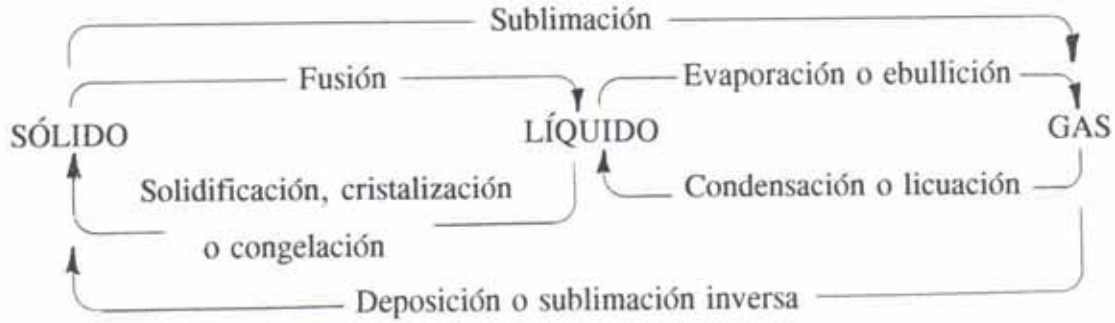


A

3

2.7. Diagrama de fases

La materia puede cambiar de estado de agregación, según los procesos:



Durante el cambio de estado, que implica un cambio de interacciones entre partículas, no varía la temperatura: el calor absorbido sirve para liberar las partículas de la interacción con las vecinas, o si se trata de enfriamiento, las partículas pierden velocidad y se someten a la atracción de las vecinas. Pueden darse sin embargo los procesos de sobrecalentamiento o sobreenfriamiento ya comentados.

En estas transformaciones se intercambian ciertos calores (molares si se refieren a un mol de sustancia):

$$\Delta H_{cond} = -\Delta H_{vap} \qquad \Delta H_{crist} = -\Delta H_{fus} \qquad \Delta H_{subl.\ inv.} = -\Delta H_{subl}$$

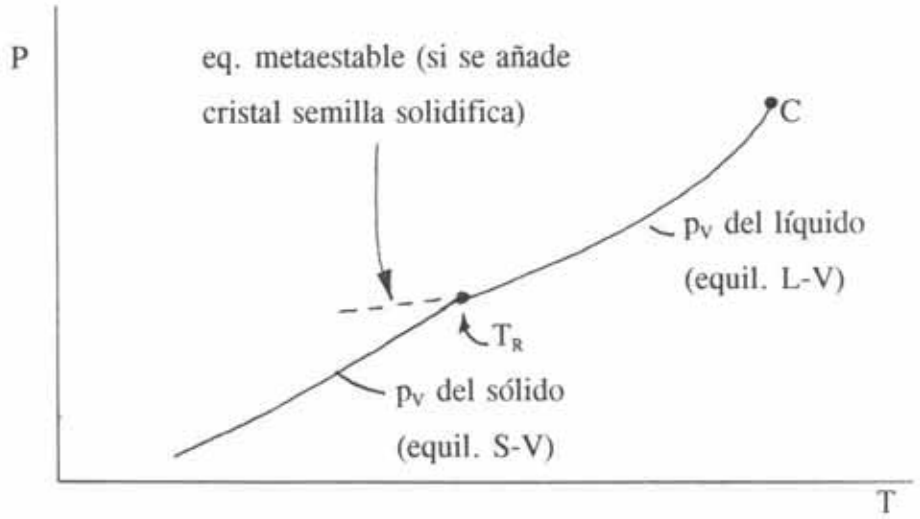
Entre un sólido y su vapor se da un equilibrio que viene regido por una ecuación

análoga a la de Clausius-Clapeyron para el equilibrio líquido-vapor:

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = -\frac{\Delta H_{subl}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

donde p es la presión de vapor del sólido o presión de sublimación.

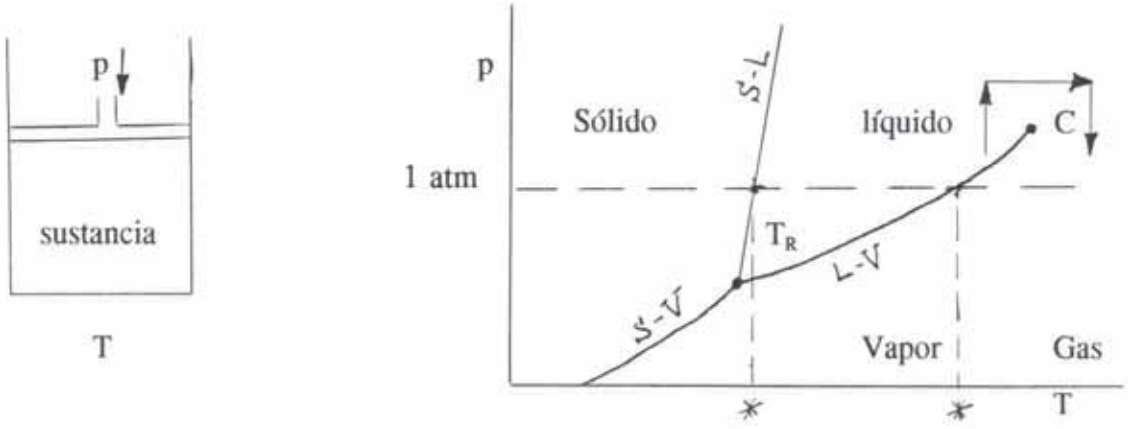
Así, se pueden dibujar las curvas de equilibrio entre fases. Una fase se define como la parte homogénea de un sistema, separada de las otras pero en contacto con ellas.



En el punto triple, T_R, hay equilibrio entre las tres fases.

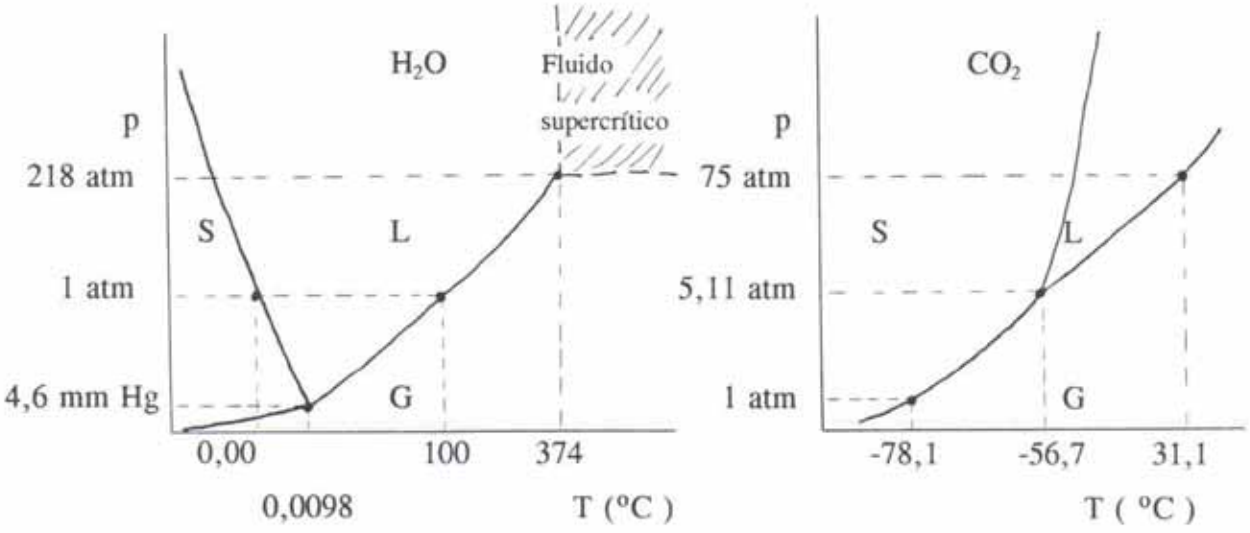
El diagrama de fases de una sustancia pura muestra la temperatura y la presión a la que dicha sustancia puede existir en distintas fases. El punto crítico, C, es la temperatura por encima de la cual ningún valor de la presión es suficientemente grande como para producir licuación. A veces se distingue así vapor (puede licuar por compresión) y gas (si no es posible que licúe sólo por compresión).

En el diagrama anterior falta la relación P-T para el equilibrio sólido-líquido, que da la relación entre la presión y el punto de fusión. El punto de fusión varía poco con la presión, por implicar dos estados poco compresibles.



Los puntos marcados con asterisco son los puntos de fusión y ebullición normales. En el ciclo señalado se obtiene gas a partir de líquido sin ebullición. En esa zona desaparece distinción entre gas y líquido: al ser altas temperaturas se tiende al comportamiento gaseoso, pero al tratarse de altas presiones se tiende al líquido. Es un gas con propiedades de líquido o un líquido con propiedades de gas, que se denomina fluido supercrítico.

Exagerando la pendiente de la línea de equilibrio S-L hay dos tipos de diagramas de fase:

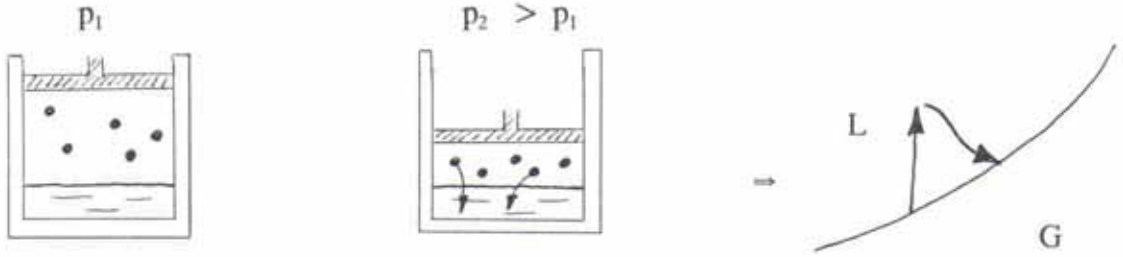


El diagrama del agua es anómalo, en el sentido de que en pocas sustancias desciende el punto de congelación al aumentar la presión. Esta "excepción" en cuanto a la línea S-L se da en sustancias en las que la densidad del líquido es mayor que la del sólido a una temperatura. Según el principio de Le Châtelier, un aumento de presión favorece la formación de la fase más densa (se desplaza el equilibrio hacia donde se ocupa menor volumen) para contrarrestar el aumento de la presión.

El principio de Le Châtelier sirve para todo tipo de equilibrios (que en Química siempre son dinámicos); determina que al perturbar un equilibrio, un sistema se desplaza para contrarrestar la perturbación. Así por ejemplo, en el equilibrio Líq. + calor ⇌ Gas, si se aumenta la temperatura se desplaza hacia la derecha, para absorber el aumento de calor.

En el diagrama del CO_2 se puede apreciar que dicha sustancia no tiene punto de ebullición ni de fusión normales (a 1 atm), pero sí presenta punto de sublimación normal. No existe CO_2 líquido estable a 1 atm.

Si se supone el equilibrio entre un líquido y su vapor y se aumenta la presión para el sistema aislado, un aumento de presión se minimiza porque parte del vapor condensa (pasa a la fase más densa), aumentando la temperatura porque en la condensación se cede calor:



(aislado)

Si se tratara de una compresión isotérmica (se mantiene la temperatura constante), la condensación se iría manteniendo hasta que todo el vapor estuviera licuado.

TEMA 3. SISTEMAS DISPERSOS. DISOLUCIONES.

3.1. Introducción a los sistemas dispersos.

Normalmente las sustancias no se presentan puras, sino mezcladas entre sí, formando sistemas dispersos, que pueden ser:

- Homogéneos o disoluciones. Se da una misma composición en todas las partes de la dispersión. Por ejemplo el NaCl o el azúcar disueltos en agua,
- Heterogéneos. Se distinguen los componentes, que se pueden separar con relativa facilidad. Por ejemplo agua y arena, sal y azúcar o el granito, que es un mineral en el que se aprecian componentes de distinto color (blanco, gris y negro).

Entre estos dos tipos de sistemas dispersos están las mezclas coloidales o coloides, en los que no se da una interposición de partículas a nivel molecular, pero las dimensiones de las partículas dispersas son muy pequeñas (de 0,1 a 0,001 μm).

Es importante el estudio de las disoluciones porque la mayoría de las reacciones químicas (tanto en la naturaleza como en la industria) se producen en disolución (líquida o gas). Algunos conceptos de interés que aquí se tratan sólo brevemente son:

✓ Tipos de coloides (espuma es gas en líquido, humo es sólido en gas, niebla es líquido en gas, etc.) y de disoluciones (sólido en líquido como el azúcar en agua, gas en líquido como el oxígeno en el agua, líquido en líquido como el etanol en agua, gas en sólido como el hidrógeno en paladio formando hidruros, o gas en gas, como la atmósfera).

✓ Unidades de concentración, o cantidad de soluto (componente minoritario) presente en la disolución. Si se considera un soluto A en un disolvente B se emplean, entre otras, las siguientes unidades:

% en peso = $(m_A / m_{total}) \cdot 100$ % en volumen = $(V_A / V_{total}) \cdot 100$

fracción molar, $\chi_A = n_A / n_{total}$. [Se lee xi ó chi sub A]; n es el número de moles.

molaridad, $M = n_A / V_{disolución}$(en l) molalidad, $m = n_A / m_{disolvente}$(en kg)

normalidad, N = nº equivalentes de A / $V_{disolución}$(en l).

[nº equiv. = masa / Peso equivalente; Peso equivalente = P.M. / v, donde P.M. es el peso molecular y v depende del tipo de reacción, siendo en las principales: número de electrones intercambiados (redox), número de H^+ o OH^- intercambiados (ácido-base)

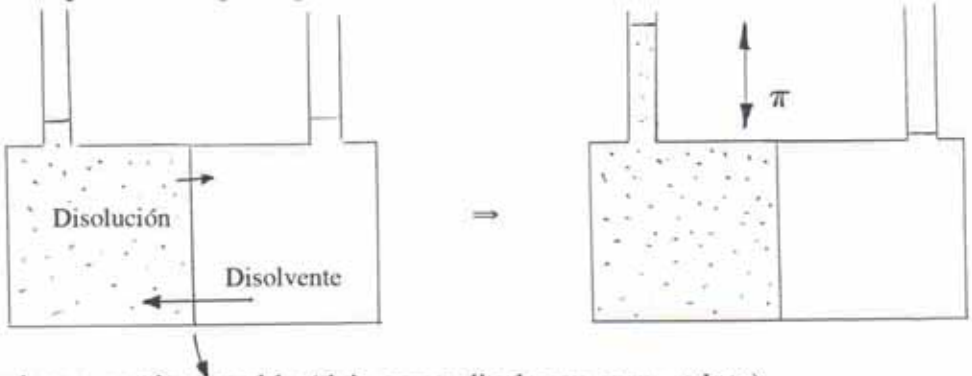
partes por millón, p.p.m. = 1 mg de A / l, en líquidos, y 1 mg de A / kg, en sólidos

✓ Propiedades coligativas de las disoluciones. Son propiedades que dependen de la concentración de soluto y no de sus características. En disoluciones líquidas destacan:

* Descenso crioscópico (del punto de congelación). $\Delta T_C = m \cdot K_C$

* Aumento ebulloscópico (del punto de ebullición). $\Delta T_e = m \cdot K_e$

* Presión osmótica. El nombre viene del griego "osmos" (impulso), y es la mínima presión que interrumpe la ósmosis, flujo osmótico o flujo de disolvente a través de una membrana semipermeable que separa disoluciones de distinta concentración.



membrana semipermeable (deja pasar disolvente y no soluto)

$\pi = n \cdot R \cdot T / V$ [ecuación similar a la de estado de gas ideal]

Es una propiedad importante, que permite por ejemplo que ascienda agua del suelo por las plantas. La ósmosis inversa es un proceso de separación que se emplea para desalinización del agua de mar.

✓ Electrolitos.

Los electrolitos son sustancias que se disocian en iones cuando se disuelven en disoluciones acuosas (las únicas que se estudiarán) y permiten una mayor conductividad eléctrica que la que posee el disolvente. Pueden ser iónicos ($NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$) o moleculares ($HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$) y además fuertes (totalmente disociados, como los ejemplos citados) o débiles (parcialmente disociados).

En los electrolitos débiles se dan equilibrios del tipo:

	A_2B	$\rightleftharpoons$	$2\ A^+$	$+$	B^{2-}
Concentraciones:	$C_0 \cdot (1-\alpha)$		$2 \cdot C_0 \cdot \alpha$		$C_0 \cdot \alpha$

(Siendo α el grado de disociación del electrolito).

El factor i de Van't Hoff permite el cálculo de propiedades coligativas correspondientes a disoluciones de electrolitos:

$$\Delta T_c = i \cdot m \cdot K_c \qquad \Delta T_e = i \cdot m \cdot K_e \qquad \pi = i \cdot n \cdot R \cdot T / V$$

i , que viene dado por el cociente entre la concentración total de especies de soluto y la que habría si no hubiera disociación, depende de la estequiometría del electrolito. En el ejemplo citado anteriormente es:

$$i = \frac{C_0 \cdot (1-\alpha) + 2 \cdot C_0 \cdot \alpha + C_0 \cdot \alpha}{C_0} = 1 + 2 \cdot \alpha$$

Si en este último caso el grado de disociación fuera por ejemplo igual a 1 (electrolito fuerte o totalmente disociado), i sería igual a 3.

✓ Reacciones en disolución acuosa.

En la naturaleza y en la industria el agua es el disolvente más habitual, dándose en él reacciones de distinto tipo: ácido-base (esencialmente intercambio de H^+ u OH^-), precipitación (iones de distinto signo dan productos poco solubles), formación de iones complejos, o de oxidación-reducción (oxidante + n e $\rightleftharpoons$ reductor) o redox. Es conveniente conocerlas bien,

saber ajustarlas y recordar conceptos como estequiometría de reacción o que siempre se producen equivalente a equivalente.

3.2. Solubilidad. Mecanismo de las disoluciones.

El fenómeno por el que un soluto se disuelve en un disolvente depende de varios factores:

- Internos:
  - Tendencia al máximo desorden, a mezclarse por movimientos térmicos aleatorios (aumento de entropía).
  - Intensidad relativa de las fuerzas atractivas: soluto-soluto, disolvente-disolvente y soluto-disolvente.

- Externos: presión y temperatura.

Estos factores determinan la solubilidad, que se define como la máxima cantidad de soluto que puede disolverse de forma estable en una cantidad de disolvente, o como la concentración de soluto en una disolución saturada (existe equilibrio entre el soluto sin disolver y el soluto disuelto). Cuantitativamente se analizará su cálculo para solutos iónicos en el tema 7, después de tratar el equilibrio. Se distinguen disoluciones:

- insaturadas, si $[\text{soluto}] < [\text{soluto}]_{\text{disolución saturada}}$

- sobresaturadas, si $[\text{soluto}] > [\text{soluto}]_{\text{disolución saturada}}$. Estas son inestables, en ellas precipita (pasa parte del soluto disuelto a estar sin disolver) si se añade un cristal semilla.

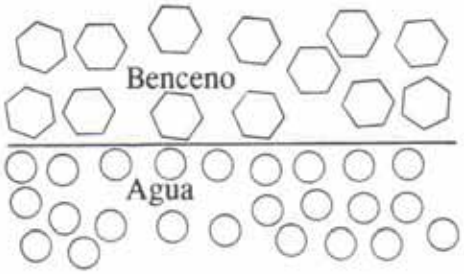
La velocidad de disolución depende de otros factores (tamaño de partícula, agitación, etc.) que no modifican la solubilidad.

Dejando la influencia de la temperatura y la presión para próximos apartados, se analizan aquí los mecanismos y factores que afectan a la solubilidad en disoluciones líquidas (especialmente acuosas). En un proceso de disolución se da:

Soluto + Disolvente → Disolución $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

Por la entropía se suele favorecer el proceso de disolución. Para que se produzca disolución, las interacciones soluto-disolvente han de ser mayores o del orden que las de soluto-soluto y disolvente-disolvente, para que así la variación de entalpía sea negativa o ligeramente positiva. Por ejemplo, las fuerzas intermoleculares entre gases son débiles y por eso se mezclan con mucha facilidad entre sí. En líquidos y sólidos, al ser las interacciones más intensas pueden disolverse o no.

Un antiguo dicho en Química señala que "semejante disuelve a semejante". Así, de forma aproximada puede decirse que disolventes polares disuelven solutos polares y disolventes apolares a solutos apolares. En general, un disolvente apolar no puede vencer las interacciones entre las partículas de los solutos polares y en disolventes polares no se vencen sus interacciones por débiles fuerzas de un soluto apolar.



El benceno (C_6H_6) y el agua son inmiscibles: los intensos enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua las mantienen unidas.

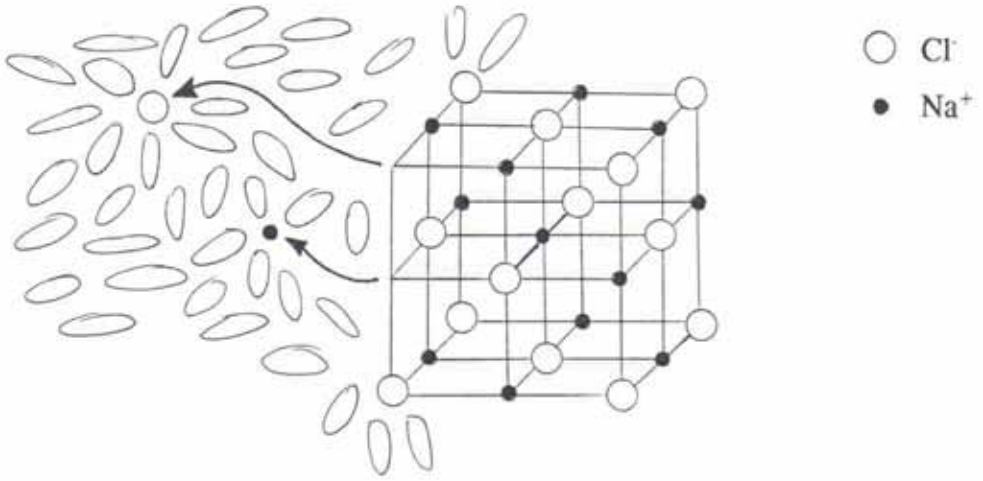
El benceno y el Cl_4C son miscibles (ambos poseen fuerzas de London, de intensidad comparable. También son solubles en todas las proporciones, por análogas razones, el etanol (CH_3 - CH_2OH) y el agua, dado que los enlaces de hidrógeno entre ellos son similares.

La regla analizada es muy general, la solubilidad depende de cada soluto y cada disolvente.

El NaCl y otras muchas sales se disuelven en agua al ser atraídos los cationes por los extremos con carga negativa de las moléculas H_2O y los aniones por los extremos positivos. En benceno o en Cl_4C el NaCl no se disuelve y en etanol se disuelve muy poco, aún siendo una especie polar con enlace de hidrógeno, como el agua. En este último caso, la atracción dipolo-ion no es lo suficientemente grande como para vencer las atracciones entre iones.

El agua es un buen disolvente porque, además de otros motivos, tiene una constante dieléctrica, ε, muy elevada (80 veces mayor que el vacío o el aire), con lo que los iones del cristal se atraen unas 80 veces menos fuerte, dado que la energía reticular es inversamente proporcional a dicha constante. De forma esquemática, el proceso de disolución del NaCl en

agua se puede representar:



Aun siendo el agua buen disolvente en general, no disuelve por ejemplo los hidrocarburos ni sustancias poco polares porque las interacciones soluto-disolvente son mucho menores que las interacciones agua-agua. También son insolubles en él los sólidos en los que las interacciones soluto-soluto son mucho mayores que las interacciones soluto-disolvente, como son los sólidos covalentes (grafito, diamante, sílice y otros), metales, y algunos compuestos iónicos (MgO, AgCl, CuO, CaF_2, $BaSO_4$) en los que la energía reticular es muy alta y por tanto es difícil de romper el enlace. Otros compuestos iónicos sí que son muy solubles en agua (NaCl, KNO_3, $MgSO_4$, $CuCl_2$).

Normalmente el agua es buen disolvente de sustancias con las que puede formar enlaces de hidrógeno, como el metanol o azúcares. En oxoaniones, como SO_4^{2-}, NO_3^- ó PO_4^{3-} las interacciones ion-dipolo son reforzadas por enlaces de hidrógeno.

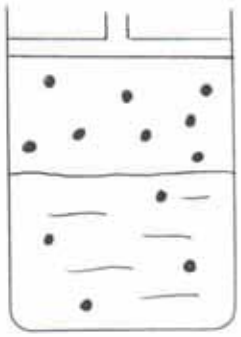
Una vez analizados los factores internos que influyen en la solubilidad, se analizarán los factores externos (presión y temperatura).

3.3. Variación de la solubilidad con la presión.

La solubilidad de sólidos o líquidos en líquidos es prácticamente independiente de la presión porque varía poco el volumen en el proceso de disolución. En gases sí que influye la presión (cuando ésta se debe a variación de volumen o del gas soluto, no cuando se debe a la presencia de un gas inerte), dado que disminuye el volumen en el proceso:

$$\text{soluto (g)} + \text{disolvente (l)} \rightleftharpoons \text{disolución (l)}$$

Así, al aumentar la presión se desplaza el equilibrio hacia la derecha, de forma que la presión no es tan alta como sería si no se disolviera más (en aplicación del principio de Le Châtelier).



La ley de Henry señala que, a temperatura constante, la solubilidad de un gas es directamente proporcional a la presión de ese gas sobre el líquido:

$$C = K \cdot p$$

donde C es la concentración de gas disuelto en la disolución en el equilibrio, K es la constante de Henry y p es la presión parcial del soluto gas sobre la disolución. Se cumple bien para bajas concentraciones y pequeñas presiones.

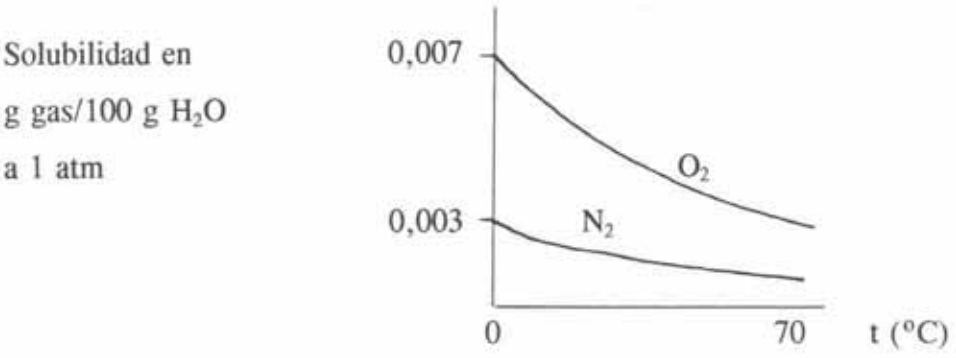
Se analiza un ejemplo numérico: Durante un embotellado se obtiene una bebida carbónica por saturación con CO_2 a 0 °C de agua aromatizada, a una presión de CO_2 de 4,0 atm. Al abrir la botella y dejar que el refresco alcance a 25 °C el equilibrio con el aire, que contiene una presión parcial de anhídrido carbónico de $4{,}0 \cdot 10^{-4}$ atm, ¿cuántos gramos de CO_2 se perderán por cada litro de bebida?.

Datos: K (a 0 °C) = $7{,}7 \cdot 10^{-2}$ mol/(atm · l) y K (a 25 °C) = $3{,}2 \cdot 10^{-2}$ mol/(atm · l)

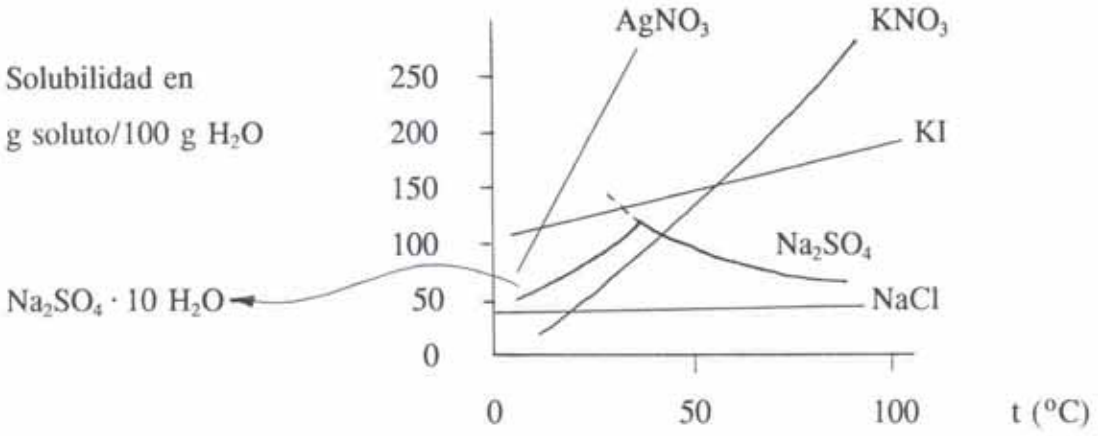
Solución: se desprenden 0,31 mol/l (≡ 13,6 g/l).

3.4. Variación de la solubilidad con la temperatura. Cristalización.

La solubilidad de los gases en líquidos disminuye al aumentar la temperatura (obsérvense los datos de K del ejercicio anterior como ejemplo) para una presión dada. Las primeras burbujas que se desprenden al calentar agua se debe al O_2 disuelto, lo que justifica por ejemplo la contaminación térmica de ríos (se pierde el oxígeno necesario para que las bacterias aeróbicas destruyan los desechos orgánicos y para que animales y plantas acuáticos puedan respirar). Algunos ejemplos de variación con la temperatura de solubilidad de gases en agua, se muestran en la siguiente gráfica.



Para la solubilidad de sólidos en líquidos se dan distintos casos:

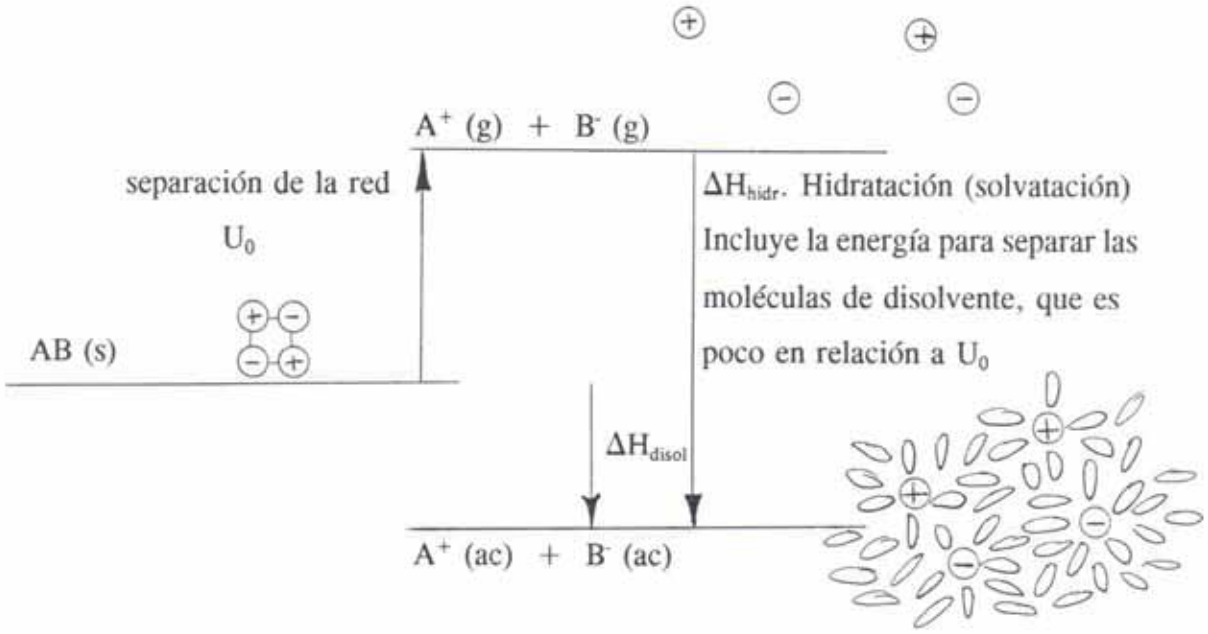


Se puede explicar esta variedad de comportamientos por el principio de Le Châtelier:

✓ Si el proceso de disolución es exotérmico, $\Delta H_{disol} < 0$, un aumento de temperatura desplaza el equilibrio SOLUTO + DISOLVENTE ⇄ DISOLUCIÓN + CALOR hacia la izquierda.

✓ Si el proceso de disolución es endotérmico, $\Delta H_{disol} > 0$, un aumento de temperatura desplaza el equilibrio SOLUTO + DISOLVENTE + CALOR ⇄ DISOLUCIÓN hacia la derecha, para consumir el calor añadido.

Para entender mejor el mecanismo de disolución, haciendo el cálculo termodinámico de la energía puesta en juego, de un sólido iónico en agua, se puede pensar:



ΔH_{disol} es la entalpía molar de disolución. Depende de la concentración, pero es prácticamente constante si la disolución está suficientemente diluida.

$$AB\ (s) \xrightarrow{H_2O} A^+\ (ac) + B^-\ (ac) \qquad \Delta H_{disol}$$

ΔH_{hidr} (energía liberada cuando los iones pasan de la fase gas a estar hidratados) es siempre menor que 0 (hay mayores interacciones al hidratarse los iones que en el gas). Por eso en los gases la ΔH_{disol}, que coincide con la ΔH_{hidr} es siempre exotérmica. En los sólidos iónicos ΔH_{hidr} puede ser mayor o menor que la energía reticular.

La entalpía de hidratación aumenta al disminuir el tamaño del ion o al aumentar la carga del ion, dado que la energía potencial de la interacción ion-dipolo es proporcional a $q \cdot q' / r^n$. Se habla de primera esfera de hidratación (solvatación) como el conjunto de moléculas de agua (disolvente) más próximo al ion, siendo el número de hidratación el número de moléculas de agua que componen esa esfera.

Por ejemplo, el Li^+ en disolución acuosa es $Li(H_2O)_4^+$, y se suele escribir Li^+ (ac). El protón se suele designar como H^+ o H_3O^+ y tiene un número de hidratación variable, por ejemplo $H_9O_4^+$ (una especie H_3O^+ rodeada de tres moléculas de agua).

Ejemplos de cálculo de la entalpía de disolución molar:

⊠ NaCl. $U_0 = -771$ kJ / mol

ΔH_{hidrat} | Na^+: -406 kJ / mol

| Cl^- : -364 kJ / mol

ΔH_{disol} = - 406 - 364 + 771 = + 1 kJ / mol. Aumenta la solubilidad con la temperatura, pero poco, dado que es poco endotérmico el proceso.

⊠ KI. U_0 = -632 kJ / mol

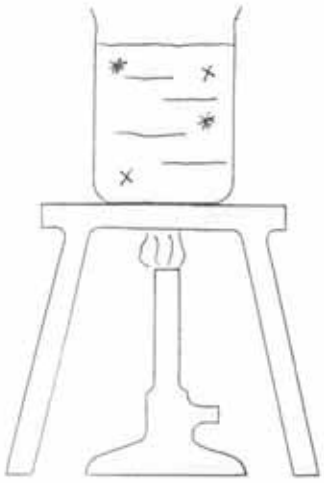
ΔH_{hidrat} | K^+: -320 kJ / mol

| I^- : -291 kJ / mol

ΔH_{disol} = - 320 - 291 + 632 = + 21 kJ / mol.

Se observa que, como se comentó anteriormente, para una carga eléctrica dada, la entalpía de hidratación aumentar al disminuir el radio iónico.

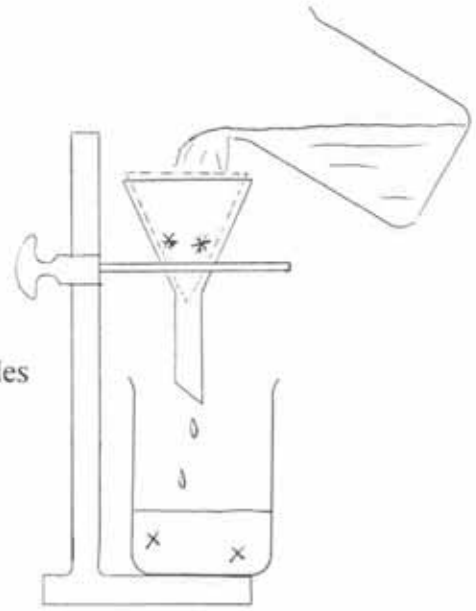
En general, para la disolución de sólidos en agua la entalpía de disolución es mayor que 0 (el proceso tiene lugar porque aumenta el desorden). Por eso la solubilidad suele aumetar con la temperatura. Esta propiedad se aplica para purificar sustancias sólidas por cristalización. En esta operación se usa un disolvente (suele ser agua) en el que la sustancia a purificar es más soluble en caliente que en frío, y se procede:



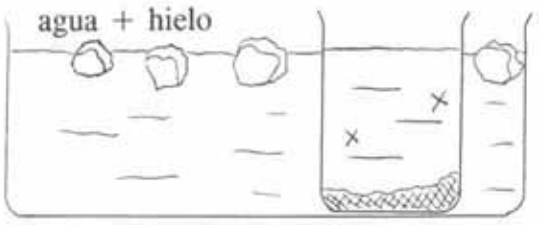
1.- El sólido se disuelve en la mínima cantidad de disolvente caliente.

* impurezas no solubles

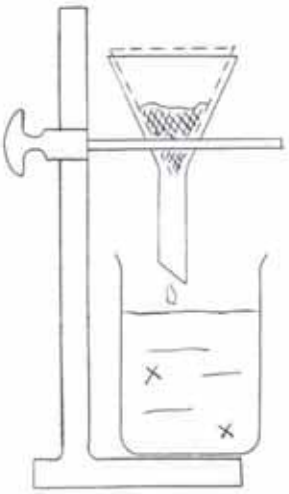
x impurezas solubles



2.- Por filtración (a través de embudo de filtración con papel de filtro poroso) se eliminan impurezas no solubles.



3.- Se enfría la disolución hasta que cristaliza el sólido puro ( ).

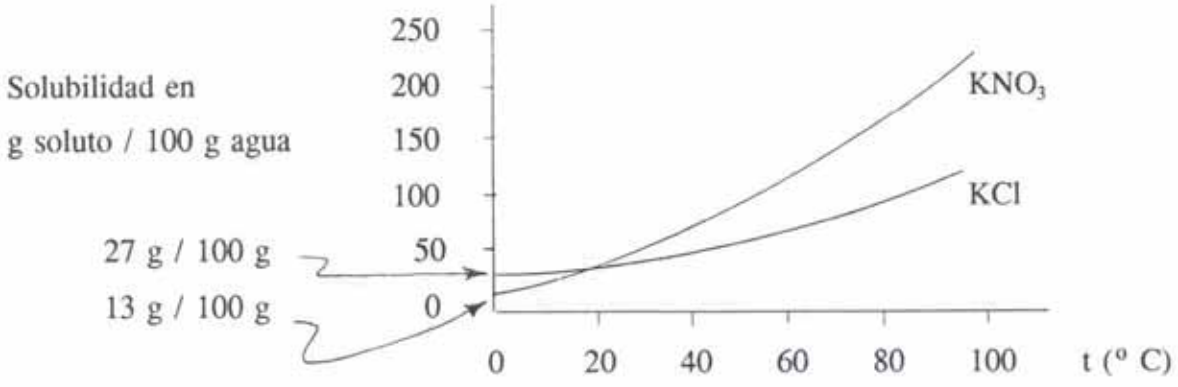


4.- Se filtra la mezcla a través de embudo de filtración, que permite el paso de disolución y retiene el sólido.

5.- Se lava el sólido con pequeñas cantidades de disolvente frío para eliminar la disolución adherida y se seca.

Algo de la sustancia a purificar permanece en disolución. Si no se alcanza en un paso elevada pureza se repite el proceso, denominándose recristalización.

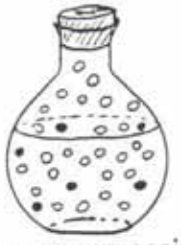
Ejemplo: se consideran 80 g de KNO_3 impurificado con 10 g de KCl.



Para purificar el nitrato potásico se disuelve la sal impurificada en 100 g de agua a unos 100 °C y se deja que enfríe lentamente. Se satura el nitrato a unos 50 °C y empieza a cristalizar. Si se enfría hasta unos 0 °C cristalizan 67 g de KNO_3, quedando en disolución 13 g de KNO_3 y los 10 g de KCl.

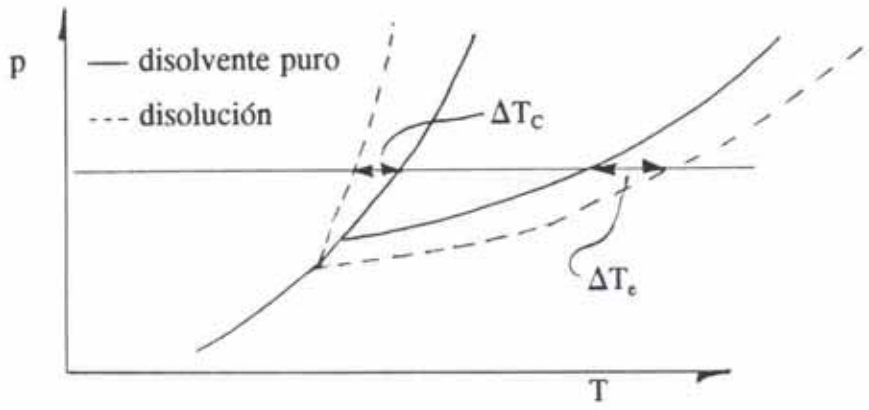
3.5. Ley de Raoult.

Un líquido en disolución con un soluto no volátil (sólido) es menos volátil que puro.



- ○ disolvente
- • soluto no volátil

Se puede justificar por el hecho de que al pasar a vapor aumenta la entropía (desorden), y en el caso de la disolución, por ser más desordenada que el líquido puro, se tiene un $\Delta S_{evaporación}$ menos positivo (tiene menor tendencia a evaporarse). Esta característica permite justificar otras propiedades coligativas ya comentadas, como son el descenso crioscópico y el aumento ebulloscópico:



El descenso de la presión de vapor viene cuantificado por la ley de Raoult:

$$p_1 = \chi_1^L \cdot p_1^0$$

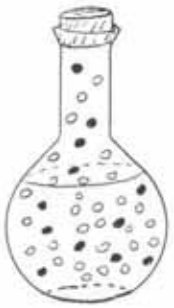
donde p_1 es la presión de vapor de la disolución, χ_1^L es la fracción molar del disolvente en la disolución líquida y p_1^0 es la presión de vapor del disolvente puro, a esa temperatura. Esta ley se puede expresar también, en función de la fracción molar del soluto, de la forma:

$$p_1 = (1 - \chi_2^L) \cdot p_1^0 = p_1^0 - \chi_2^L \cdot p_1^0 , \qquad \text{de donde:}$$

$\chi_2^L = (p_1^0 - p_1) / p_1^0 = \Delta p / p_1^0$. Según esta última expresión, el descenso relativo de la presión de vapor es igual a la fracción molar de soluto.

Antiguamente se determinaban así pesos moleculares. Por ejemplo: la presión de vapor del agua a 20 °C es 17,54 mm Hg y la de una disolución de 114 g de una sustancia no disociable y no volátil en 1000 g de agua es 17,43 mm Hg. Aplicando las ecuaciones anteriores, se obtiene que el peso molecular del soluto es 325 g/mol.

Si los dos componentes son volátiles (líquidos) se aplica la ley de Raoult a los dos:



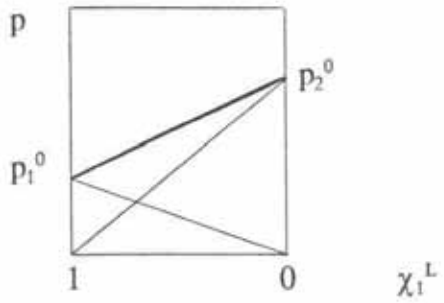
$$p_1 = \chi_1^{L} \cdot p_1^{0}$$

$$p_2 = \chi_2^{L} \cdot p_2^{0}$$

$$p_{total} = p_1 + p_2$$

Ejemplo:

A una temperatura dada p_1^{0} (n-heptano) = 125 mm Hg y p_2^{0} (n-hexano) = 361 mm Hg; es decir, el n-hexano es más volátil. La presión total de disoluciones de estos componentes, en función de su concentración es:



Se dice que una disolución es ideal si cumple la ley de Raoult.

La composición del vapor que está en equilibrio sobre la disolución de dos líquidos no es la misma que la de la disolución, sino que está enriquecida del componente más volátil:

Ley de Raoult: $p_1 = \chi_1^{L} \cdot p_1^{0}$ $\quad p_2 = \chi_2^{L} \cdot p_2^{0}$

Ley de Dalton: $p_1 = \chi_1^{V} \cdot p_T$ $\quad p_2 = \chi_2^{V} \cdot p_T$

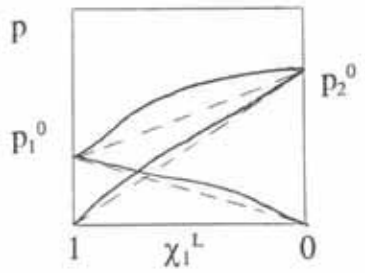
Igualando las dos expresiones de p_1 , las dos de p_2 , y dividiendo ambas, se llega a:

$$\frac{\chi_1^{L}}{\chi_2^{L}} \cdot \frac{p_1^{0}}{p_2^{0}} = \frac{\chi_1^{V}}{\chi_2^{V}}$$

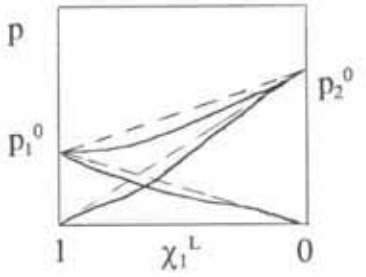
Esta expresión demuestra que si el compuesto 2 es más volátil ($p_2^0 > p_1^0$), el vapor es más rico que el líquido en ese compuesto, dado que $(\chi_1^L / \chi_2^L) > (\chi_1^V / \chi_2^V)$.

En muchas ocasiones se producen desviaciones de la ley de Raoult para disoluciones de dos líquidos, diciéndose que son no ideales. Las desviaciones pueden ser de dos tipos:

Positivas



Negativas

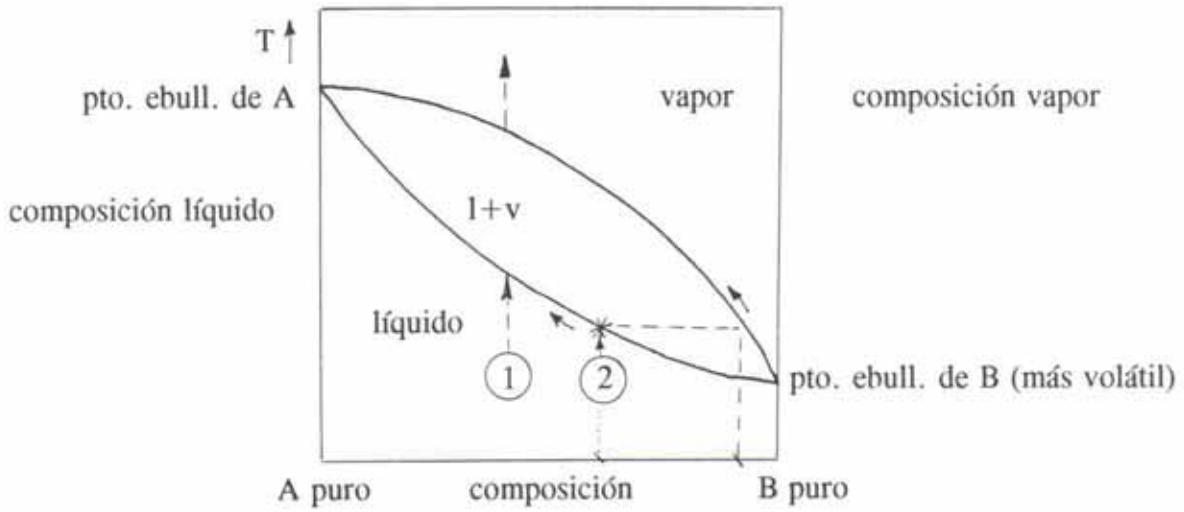


Un ejemplo de las primeras son el alcohol metílico y agua. La disolución es endotérmica, dado que las interacciones 1-2 son menores que las 1-1 y 2-2.

En el segundo caso, las interacciones 1-2 son mayores que las 1-1 y 2-2, tratándose de disoluciones exotérmicas.

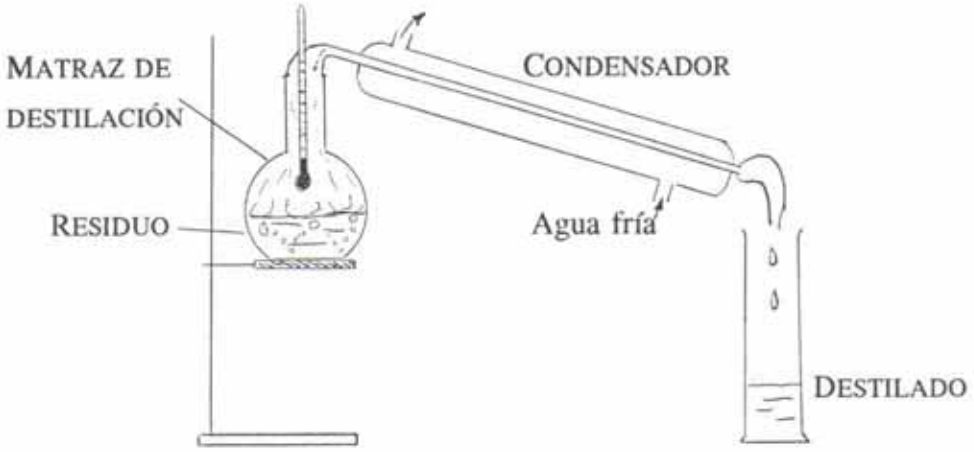
En las disoluciones ideales la energía de disolución es nula (no son ni exotérmicas ni endotérmicas).

Se pueden separar los componentes de una disolución de líquidos volátiles, aprovechando que el vapor está enriquecido del componente más volátil, mediante destilación. Este proceso consiste en calefacción de la disolución hasta ebullición y condensación de los vapores. Se suele estudiar en diagramas de temperatura-composición a presión constante (normalmente la atmosférica):



Ciclo 1: si no se retira el vapor (se procede en un recipiente cerrado) se llegaría a evaporar todo el líquido por calentamiento.

Ciclo 2: si se calienta (isobáricamente, esto es a presión constante) y se va retirando el vapor. Es una destilación. Empieza a hervir en * y, al retirar el vapor, el líquido se va enriqueciendo del componente menos volátil. La temperatura de ebullición va aumentando. Si se tratara de una sustancia pura en vez de disolución, se daría la ebullición a una sola temperatura, que no variaría mientras durara.

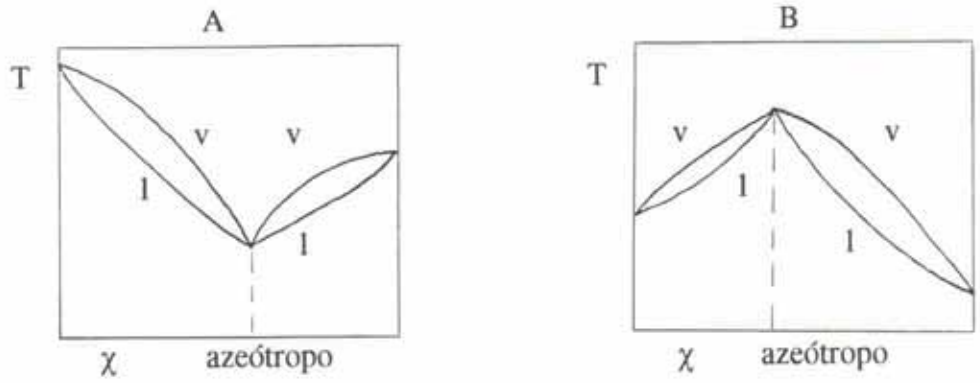


En una destilación sencilla como la de la figura, queda como residuo el compuesto menos volátil puro y en el destilado todo el más volátil y algo del menos volátil. Para separarlos totalmente se utiliza un proceso algo más complejo denominado destilación fraccionada (muy utilizada en la industria) que, en esencia, es como si se redestilara el destilado sucesivas veces.

Las disoluciones que se desvían bastante de la ley de Raoult no pueden separarse

simplemente por destilación, dado que forman azeótropos: mezclas que a una temperatura dada hierven sin variar de composición en el vapor, aunque sus componentes tengan distinto punto de ebullición, permaneciendo constante la temperatura de ebullición.

Ejemplos de diagramas temperatura-composición a presión constante para mezclas azeotrópicas, son:



En el diagrama A, la mezcla presenta desviación positiva de la ley de Raoult, teniendo el azeótropo menor punto de ebullición que los componentes. En el caso B, que se corresponde con desviaciones negativas de la ley de Raoult, el azeótopo hierve a mayor temperatura que los componentes.

TEMA 4. CINÉTICA QUÍMICA

4.1. Velocidad de reacción.

Las reacciones químicas pueden ser muy rápidas (explosión de la dinamita) o lentas (el zumo de la uva se transforma en alcohol en unas semanas y el diamante tarda millones de años en transformarse en grafito).

La Cinética Química es la parte de la Química que se ocupa del estudio de la velocidad de las reacciones químicas. Permite controlar la velocidad de reacción por modificación de ciertos factores. Así, unas veces puede interesar acelerar una reacción (producir más rápido un producto comercial) y otras hacerlas más lentas (corrosión de metales, descomposición de alimentos, etc.). Para todo esto, es preciso conocer bien los factores que afectan a la velocidad de reacción, que son principalmente: tipo de reactivos y productos, concentraciones de estas sustancias, temperatura, concentraciones de otras especies, y el área de superficie en contacto entre reactivos (si alguno es sólido).

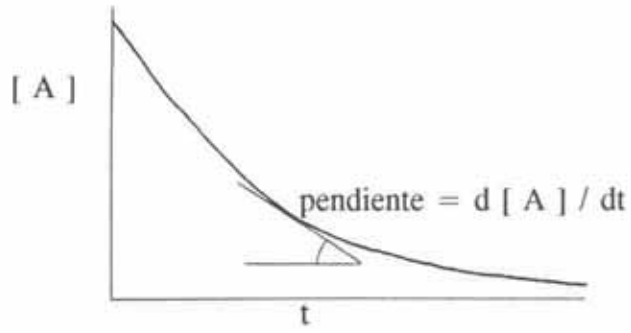
La velocidad de reacción es la velocidad con la que desaparece un reactivo o la velocidad con la que se produce un producto en una reacción química. Se define también como la cantidad de reactivo que se transforma (desaparece) o la cantidad de producto que se forma, por unidad de tiempo. Si A es un reactivo, la velocidad media es:

$$\text{Velocidad media} = -\frac{\Delta [A]}{\Delta t} = -\frac{[A]_{final} - [A]_{inicial}}{t}$$

Se pone signo negativo si se trata de un reactivo, para que el valor de velocidad sea positivo, dado que $[A]_{final} < [A]_{inicial}$.

La velocidad de reacción varía con el tiempo, por lo que se define la velocidad instantánea, para un determinado tiempo t, como la derivada de la concentración de un reactivo o de un producto con respecto al tiempo, en ese momento. Se sigue el criterio de signos ya comentado.

$$\text{Velocidad instantánea} = -d[A]/dt$$



Si se estudia por ejemplo una reacción del tipo:

$$3\ A + \text{otros reactivos} \rightarrow B + \text{otros productos},$$

la velocidad de desaparición de A es tres veces mayor que la de obtención de B, dándose así la relación:

$$-\frac{d[A]}{dt} = 3 \cdot \frac{d[B]}{dt}$$

En general, para una reacción del tipo $aA + bB \rightarrow cC + dD$, la relación entre velocidades es:

$$-\frac{1}{a}\cdot\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\cdot\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c}\cdot\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d}\cdot\frac{d[D]}{dt}$$

La unidad de concentración empleada suele ser la molaridad.

4.2. Ley de velocidad de reacción.

La ley de velocidad de reacción es la relación existente entre concentraciones y velocidad. No puede deducirse de la ecuación de reacción, sino sólo experimentalmente. Algunos ejemplos son:

✓ En fase gas:

$2\ NO + O_2$	$\rightarrow$	$2\ NO_2$	$v = k \cdot [NO]^2 \cdot [O_2]$
$2\ N_2O_5$	$\rightarrow$	$4\ NO_2 + O_2$	$v = k \cdot [N_2O_5]$
CH_3CHO	$\rightarrow$	$CH_4 + CO$	$v = k \cdot [CH_3CHO]^{3/2}$

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2\,HI \qquad v = k \cdot [H_2]^2 \cdot [I_2]$$

$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2\,HBr \qquad v = \frac{k \cdot [H_2]^2 \cdot [Br_2]^{1/2}}{1 + k' \cdot [HBr] / [Br_2]}$$

✓ En fase acuosa:

$$2\,H_2O_2 \xrightarrow{I^-} 2\,H_2O + O_2 \qquad v = k \cdot [H_2O_2] \cdot [I^-]$$

$$Hg_2^{2+} + Tl^{3+} \rightarrow 2\,Hg^{2+} + Tl^{+} \qquad v = k \cdot [Hg_2^{2+}] \cdot [Tl^{3+}] / [Hg^{2+}]$$

Como se observa en los ejemplos, muchas reacciones tienen una ecuación de velocidad del tipo:

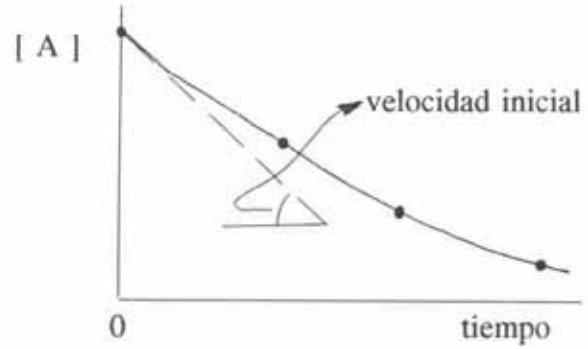
$$v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{ß} \cdot [C]^{\gamma} \cdot \ldots [L]^{\lambda} ,$$

donde α, ß, γ, ...λ son los órdenes de reacción respecto de A, B, C, ...L. El orden total de una reacción es la suma de los órdenes parciales respecto de cada especie. Los órdenes pueden ser fraccionarios o negativos y no tienen que coincidir con los coeficientes de la ecuación química, aunque en muchos casos sí lo hacen.

La constante específica de velocidad, k, es una característica de cada reacción, que depende de la temperatura.

La medida de una velocidad de reacción no es fácil. Normalmente se va midiendo la concentración de especies, por diversos métodos analíticos, cada cierto intervalo de tiempo. Para determinar el orden de reacción existen diversas técnicas, algunas de las cuáles se recogen a continuación.

▣ Método de la velocidad inicial.



Se calcula a partir de la tangente de la curva para t=0.

Se miden estas velocidades iniciales a distintas concentraciones de cada uno de los reactivos y productos, manteniendo constantes las demás.

Ejemplo: para la reacción A + B → C se tienen los datos experimentales:

Concentraciones iniciales (M)			Velocidad inicial
[A]	[B]	[C]	-d[A]/dt (M / s)
0,918	0,216	0,712	$1,46 \cdot 10^{-4}$
0,621	0,216	0,712	$9,88 \cdot 10^{-5}$
0,420	0,719	0,712	$6,68 \cdot 10^{-5}$
0,514	0,319	0,448	$1,30 \cdot 10^{-4}$

Considerando que la ecuación de velocidad es del tipo $v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{ß} \cdot [C]^{\gamma}$, se calcula:

$1,46 \cdot 10^{-4} = k \cdot (0,918)^{\alpha} \cdot (0,216)^{ß} \cdot (0,712)^{\gamma}$

$9,88 \cdot 10^{-5} = k \cdot (0,621)^{\alpha} \cdot (0,216)^{ß} \cdot (0,712)^{\gamma}$

dividiendo estas dos expresiones, queda $1,478 = 1,478^{\alpha}$

de donde $\alpha = 1$

$1,46 \cdot 10^{-4} = k \cdot (0,918)^{1} \cdot (0,216)^{ß} \cdot (0,712)^{\gamma}$

$6,68 \cdot 10^{-5} = k \cdot (0,420)^{1} \cdot (0,719)^{ß} \cdot (0,712)^{\gamma}$

dividiendo estas dos expresiones, queda $1 = 0,300^{ß}$

de donde $ß = 0$

$1{,}46 \cdot 10^{-4} = k \cdot (0{,}918)^{1} \cdot (0{,}216)^{0} \cdot (0{,}712)^{\gamma}$

$1{,}30 \cdot 10^{-4} = k \cdot (0{,}514)^{1} \cdot (0{,}319)^{0} \cdot (0{,}448)^{\gamma}$

dividiendo estas dos expresiones y reagrupando términos queda $0{,}629 = 1{,}589^{\gamma}$

y sacando logaritmos: $\ln 0{,}629 = \gamma \cdot \ln 1{,}589$, de donde $\gamma = -1$.

Así, la ecuación de velocidad obtenida es $-d[A]/dt = k \cdot [\ A\ ] \cdot [\ C\ ]^{-1}$

La constante k se puede calcular, una vez conocida la ecuación de velocidad, con cualquiera de los cuatro experimentos. Se obtiene un valor medio de $k = 1{,}13 \cdot 10^{-4}\ M \cdot s^{-1}$

▣ Método gráfico.

Se analiza considerando que sólo interviene en la ecuación de velocidad una única sustancia A. En la práctica se procede así en muchos casos, dado que las otras sustancias (B, C, ...) se pueden añadir en exceso (englobándose sus concentraciones en la constante k); se habla entonces de que se obtiene el "pseudoorden" de A, etc.

Consiste en comparar la variación experimental de [A] con el tiempo con las funciones que se obtienen al integrar las distintas posibles ecuaciones diferenciales de velocidad. Se analizarán para orden 0, 1 y 2, como ejemplos más usuales.

▪ Reacción de orden 0. $v = k$

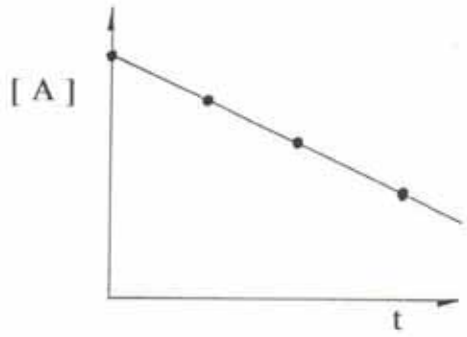
Hay que integrar la ecuación diferencial $-d[A]/dt = k$. Para ello, se separan previamente las variables: $-d[A] = k \cdot dt$.

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = \int_{0}^{t} k \cdot dt \quad \Rightarrow \quad [A]_0 - [A] = k \cdot t$$

Es decir, se obtiene que la variación de la concentración de A con el tiempo, responde a una ecuación del tipo $[A] = [A]_0 - k \cdot t$, que es la ecuación de una recta ($y = a - b \cdot x$).

La pendiente de la recta es la constante específica de velocidad.

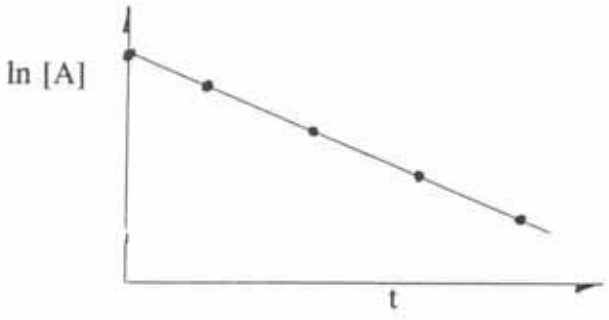
Es el caso de la reacción $2NH_3 \rightarrow N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g)$. Es decir, la descomposición del amoníaco, se produce a una velocidad independiente de las concentraciones de las especies que reaccionan.



■ Reacción de primer orden. $v = k \cdot [A]$

$$-d[A]/dt = k \cdot [A] \; ; \qquad -d[A] / [A] = k \cdot dt \; ; \qquad -\int_{[A]_0}^{[A]} d[A]/[A] = \int_0^t k \cdot dt$$

de donde: $\ln \{ [A]_0 / [A] \} = k \cdot t \quad \Rightarrow \quad \ln [A] = \ln [A]_0 - k \cdot t$

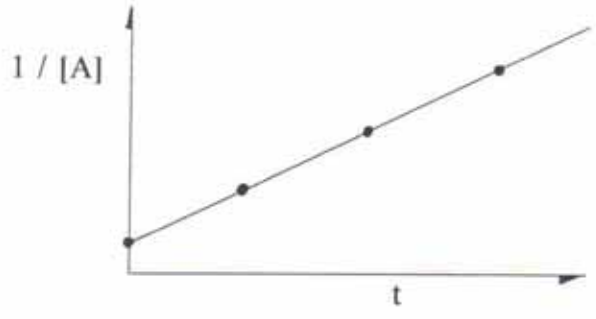


de la pendiente se obtiene k

■ Reacción de segundo orden. $v = k \cdot [A]^2$

$$-d[A]/dt = k \cdot [A]^2 \; ; \qquad -d[A] / [A]^2 = k \cdot dt \; ; \qquad -\int_{[A]_0}^{[A]} d[A]/[A]^2 = \int_0^t k \cdot dt$$

de donde: $\dfrac{1}{[A]_0} - \dfrac{1}{[A]} = k \cdot t \quad \Rightarrow \quad \dfrac{1}{[A]} = \dfrac{1}{[A]_0} + k \cdot t$



de la pendiente se obtiene k

Ejemplo. Para la reacción: $(CH_3)_2O\ (g) \rightarrow CH_4(g) + H_2(g) + CO\ (g)$, de la que se sabe que su velocidad sólo depende de la concentración del éter dimetílico, calcular la ley

de velocidad a la temperatura de 504 °C. Una masa del éter se calentó rápidamente a esa temperatura y se obtuvieron los datos experimentales:

t (min):	0,00	6,50	12,95	19,92	52,58
p (atm):	0,411	0,537	0,642	0,739	1,029

Por la medida de la presión se pueden determinar concentraciones de gases. También se puede medir la variación de concentración por otras técnicas, como por ejemplo el color.

$(CH_3)_2O$ (g)	→	CH_4(g)	+	H_2(g)	+	CO (g)
C_0 (1-α)		C_0 α		C_0 α		C_0 α

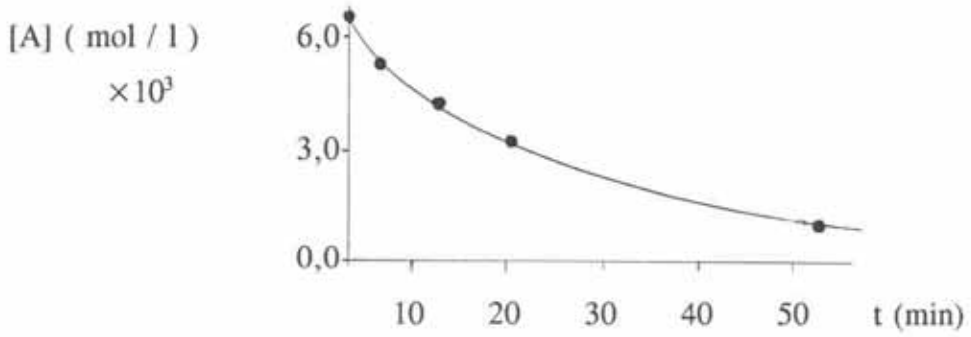
En cada caso, [A] = C_0 (1-α)

Por ser una mezcla de gases: C_0 (1 - α + 3α)= p / R · T

Así, considerando que inicialmente α = 0,00 y T = 777 K, queda: $C_0 = 6{,}44 \cdot 10^{-3}$M.

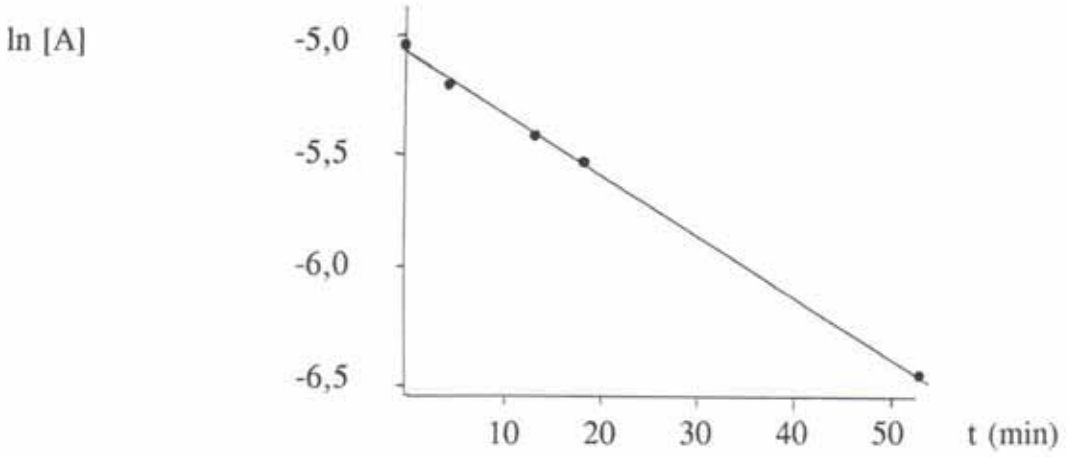
Despejando,se obtiene α= [p / (R · T · C_0) - 1] · 0,5, y para los datos aportados anteriormente, queda:

α :	0	0,15	0,28	0,40	0,75
[A], mol / l :	$6{,}44 \cdot 10^{-3}$	$5{,}47 \cdot 10^{-3}$	$4{,}64 \cdot 10^{-3}$	$3{,}86 \cdot 10^{-3}$	$1{,}61 \cdot 10^{-3}$



No es una recta y, por lo tanto, no es cinética de orden cero. Para determinar si es de orden uno, se obtienen los logaritmos neperianos de las concentraciones de A:

ln [A]:	-5,05	-5,21	-5,37	-5,56	-6,43



Cumplen los datos la ecuación de una recta del tipo $\ln [A] = \ln [A]_0 - k \cdot t$, luego se trata de una cinética de orden uno: $v = k \cdot [(CH_3)_2O]$.

De la pendiente de la recta se obtiene $k = 0{,}0262\ min^{-1}$.

Si no hubiera cumplido tampoco esta ecuación, se probaría a representar $1/[A]$ frente al tiempo, para determinar si podría ser de orden dos.

▣ Método de la vida media.

La vida media es el tiempo necesario para que se consuma la mitad de un reactivo en una determinada reacción química. Según el orden de reacción, a partir de las ecuaciones integradas anteriormente, su valor será:

Orden 0 ⇒ $t_{½} = [A]_0 / 2 \cdot k$

Orden 1 ⇒ $t_{½} = \ln 2 / k$ (independiente de $[A]_0$)

Orden 2 ⇒ $t_{½} = 1 / (k \cdot [A]_0)$

Por ejemplo, en la descomposición del N_2O_5 en NO_2 y O_2, se obtuvo, a 30 °C, un tiempo de vida media para el pentóxido de dinitrógeno de 142,9 min, para concentración iniciales de 0,8 M y el mismo tiempo para una concentración inicial de 0,5 M.

La reacción por lo tanto es de orden uno y la constante de velocidad es $k = \ln 2/t_{½} = 4{,}85 \cdot 10^{-3}\ min^{-1}$.

4.3. Teoría cinética de colisiones.

La cinética de reacciones en fase gas puede explicarse a partir de la Teoría cinética de los gases, por colisiones o choques de las moléculas de gas entre sí. Una reacción química, como se analizará posteriormente, está constituida por un conjunto de procesos elementales que constituyen el mecanismo de reacción. Cada proceso elemental se caracteriza por la molecularidad, o número de moléculas que reaccionan (chocan) en ese proceso. en este sentido, cada paso elemental puede ser:

Unimolecular: $A \rightarrow \ldots$ (A choca con las paredes)

Bimolecular: $A + B \rightarrow \ldots$

Trimolecular: $A + B + C \rightarrow \ldots$

Los procesos trimoleculares y superiores son bastante raros (es difícil que choquen tres o más moléculas a la vez).

La molecularidad siempre es un número entero positivo.

La velocidad de reacción depende de la frecuencia de colisiones (número de colisiones por segundo) Z. Para un proceso bimolecular (el más habitual):

Doble nº choques/seg

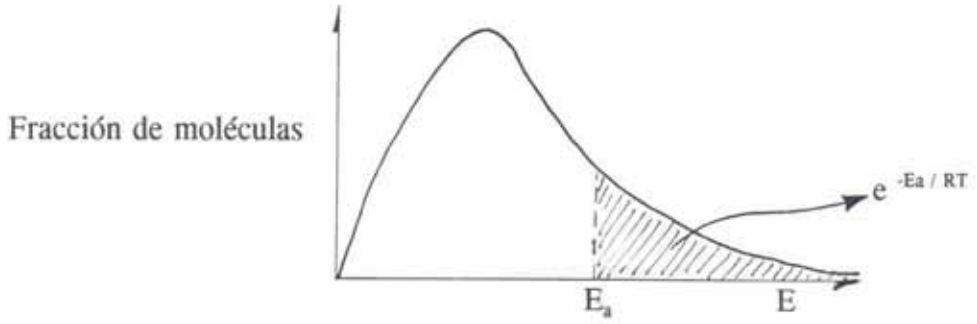
4 veces más choques/seg

$$Z = Z_0 \cdot [A] \cdot [B]$$

Z_0 es la frecuencia de colisiones si $[A] = [B] = 1{,}00$ M

Para reaccionar las moléculas cuando colisionan tienen que tener una energía mínima (E_a) para que los choques sean efectivos. Es decir, tienen que tener una energía (de activación) suficiente para que las capas externas electrónicas de los átomos interaccionen y puedan reordenarse los electrones de los enlaces.

La fracción de moléculas con energía superior a E_a es, según la distribución de Maxwell-Boltzmann:



Siendo R la constante de los gases perfectos y T la temperatura absoluta.

En el tema 2 se comentó también sobre la distribución de Maxwell-Boltzmann de las moléculas, incluyéndose la constante de Boltzmann, k, en vez de R, en la relación. Se puede emplear la relación de las dos formas, dado que k es en realidad la constante de los gases por molécula, estando relacionada con R por el número de Avogadro, N_A:

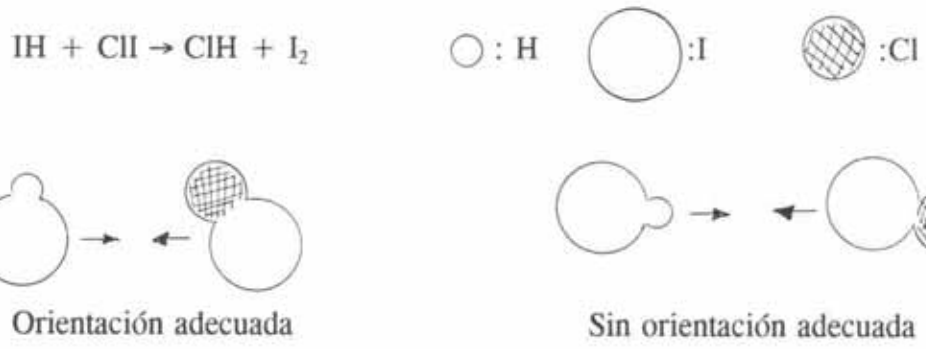
$$R = k \cdot N_A$$

$$R = 8{,}31\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ J \cdot K^{-1}$$

$$N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}$$

Además, las moléculas tienen que tener una orientación apropiada (efecto estérico o de orientación, que se mide por el coeficiente p). Por ejemplo, un valor p = 0,80 quiere decir que de cada 10 choques, 8 tienen orientación adecuada para la reacción



Orientación adecuada

Sin orientación adecuada

De esta manera, la velocidad de reacción queda, para un proceso bimolecular a una temperatura dada:

$$v = p \cdot e^{-Ea / RT} \cdot Z_0 \cdot [A] \cdot [B]$$

Es decir, $v = k \cdot [A] \cdot [B]$, siendo k la constante específica de velocidad.

En un proceso unimolecular (A → productos), $v = k \cdot [A]$. En general, para cualquier proceso elemental, se tiene:

x A + y B → productos; $v = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y$. Sin embargo, procesos trimoleculares y superiores no son frecuentes, como ya se ha comentado.

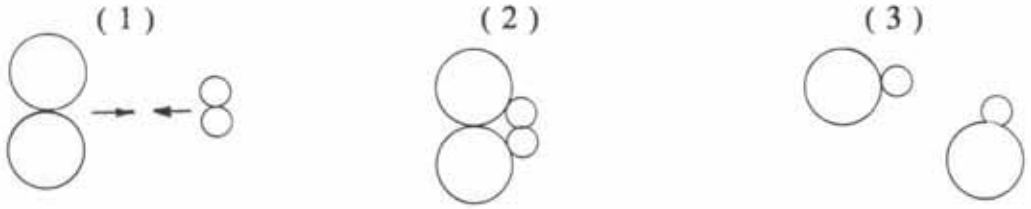
Para reacciones en disoluciones líquidas, lo analizado para gases es similar. Por una parte se impide el movimiento de partículas de soluto, pero por "efecto jaula", si se encuentran encerradas en una "jaula" de moléculas de disolvente, tienen más oportunidades para colisionar:

4.4. Teoría del complejo activado o del estado de transición.

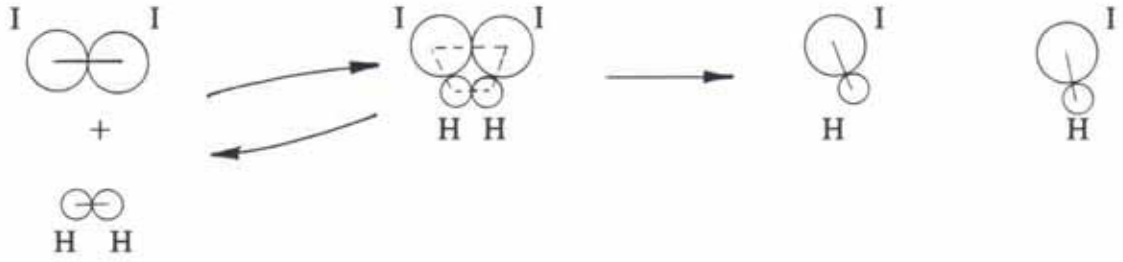
Es una teoría diferente a la anterior, pero complementaria. El complejo activado o estado de transición es la especie, de corta vida, que se forma al chocar especies con orientación y energías favorables en un proceso elemental: Así, un proceso puede ser:

$$A_2 + B_2 \rightleftarrows [A_2B_2]^{\neq} \rightarrow AB + AB$$
$$(1) \qquad (2) \qquad (3)$$

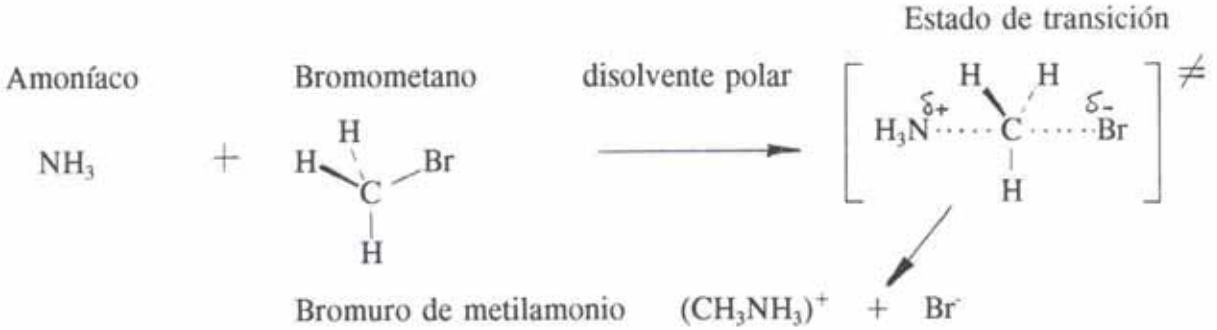
En el último paso, se rompen enlaces A-A y B-B y se forman enlaces A-B.



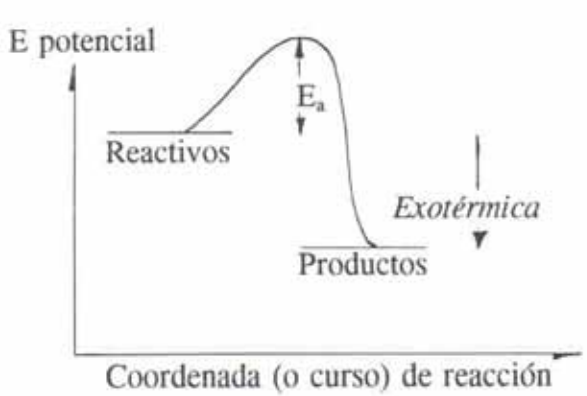
Un ejemplo de reacción en fase gas gas:

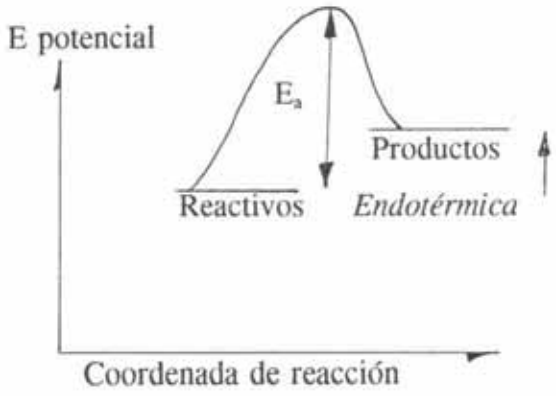


Un ejemplo de reacción en disolución:



El estado de transición tiene mayor energía potencial que las moléculas de producto o de reactivo. Así, se tienen los diagramas de energía potencial:

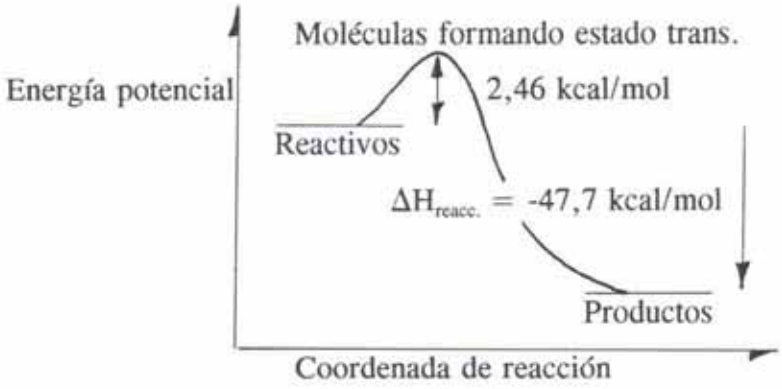




Entre la energía de activación y la energía de reacción no existe relación.

Para un proceso particular, como es la reacción de ozono con óxido nítrico, los valores de energías son:

$$O_3\,(g) + NO\,(g) \rightarrow NO_2\,(g) + O_{2\,(g)}$$



4.5. Factores que afectan a la velocidad de reacción.

Ya se han analizado algunos de estos factores:

✓ Naturaleza de los reactivos y productos. Depende de los enlaces que hay que romper y formar. Ya se comentó cómo varía la ley de velocidad entre las reacciones de formación de HI y de HBr, que son dos compuestos similares.

✓ Concentración de sustancias. Viene dado por la ley de velocidad.

Más adelante se comentará cómo influye la presencia de otras sustancias (catalizadores), y ahora se analizarán la superficie de contacto (importante cuando interviene un sólido) y la temperatura.

Si una reacción se da en fase homogénea gas o líquida, es decir, en disolución, el problema del contacto entre las moléculas reaccionantes no es importante, dado que hay libertad de movimiento y las colisiones son frecuentes. En reacciones entre fases distintas (heterogéneas) la reunión de especies para reaccionar puede ser más o menos difícil. Por ejemplo:

$$3\ Fe\ (s) + 4\ H_2O\ (g) \rightarrow Fe_3O_4\ (s) + 4\ H_2\ (g)$$

El hierro (al rojo vivo) y el vapor de agua reaccionan lentamente si se tiene un bloque del metal y rápidamente si el hierro está pulverizado.

La velocidad de las reacciones normalmente aumenta mucho al aumentar la temperatura. En muchas de ellas al aumentar unos 10 °C, la velocidad prácticamente se duplica (ley de Van't Hoff). Esta propiedad se emplea mucho en la industria química: basta elevar la temperatura unos 100 °C para que la velocidad de una reacción se haga varios miles de veces mayor.

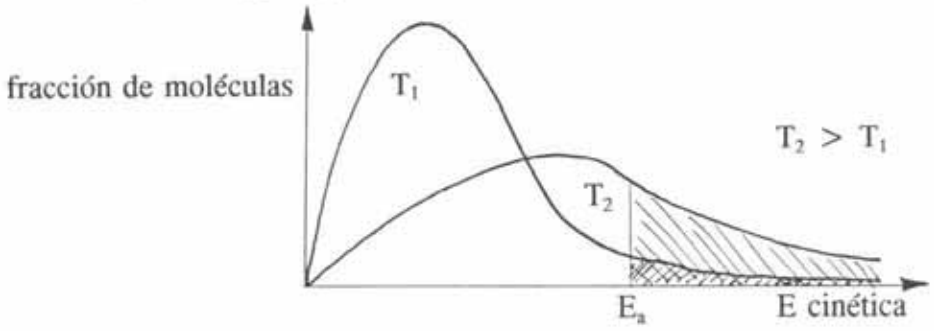
Se podría pensar que ese aumento de velocidad se debe al aumento de la velocidad de las moléculas y por tanto de la cantidad de choques entre ellas. En este sentido, la energía cinética media de las moléculas de un gas es proporcional a la temperatura absoluta:

$$\tfrac{1}{2} \cdot m \cdot \overline{v^2} = \text{constante} \cdot T$$

De esta forma, al pasar por ejemplo de 20 a 30 °C, la relación existente entre las velocidades medias, quedaría:

$$\frac{\overline{v_1}}{\overline{v_2}} = \sqrt{\frac{293}{303}} = 0{,}98$$

Es decir, la velocidad media de las partículas a 30 °C es sólo un 2 % mayor que a 20 °C. El aumento notable de la velocidad de reacción con la temperatura se debe al aumento de moléculas activadas (con energía superior a E_a), que varía exponencialmente.

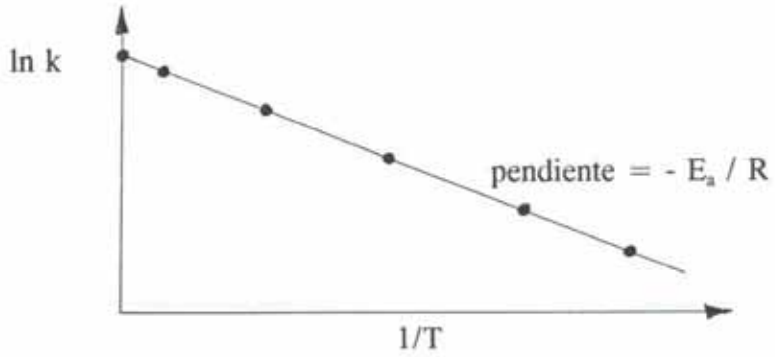


Arrhenius, en 1889, descubrió que la constante específica de velocidad varía de la forma:

$$k = A \cdot e^{-Ea/RT}$$

Así, al aumentar la temperatura, también lo hace la constante de velocidad, aumentando más cuanto mayor sea la energía de activación. Muchas reacciones químicas fuertemente exotérmicas pero con elevada E_a son extremadamente lentas a temperatura ordinaria pero producen violentas explosiones por una chispa o una llama encendida. Esa temperatura basta para iniciar localmente la reacción, que al ser exotérmica eleva la temperatura de los alrededores y la reacción prosigue, pudiendo ser explosiva.

Para hallar la E_a se puede determinar la constante específica de velocidad a dos temperaturas y despejar de la ecuación de Arrhenius, o bien, para disminuir el error experimental, obtener la pendiente de la recta que representa valores de ln k frente a 1/T:



4.6. Mecanismos de reacción.

La mayoría de las reacciones tienen lugar a través de etapas o reacciones elementales, que constituyen el mecanismo de reacción, y no en un sólo paso. Cuando se dan varias etapas, la más lenta es la determinante o controlante de la velocidad de reacción (principio del "cuello de la botella" o "la fuerza de una cadena vale tanto como el más débil de sus eslabones").

Por ejemplo, en la reacción $2\ ClI + H_2 \rightarrow I_2 + 2\ ClH$, si ocurriera en una sola etapa, sería de tercer orden (2 respecto del ClI y 1 respecto del H_2). Experimentalmente se sabe que es de primer orden respecto los dos reactivos, lo que puede interpretarse sugiriendo un mecanismo del tipo:

$ClI + H_2$	$\rightarrow$	$ClH + IH$	lenta
$IH + ClI$	$\rightarrow$	$ClH + I_2$	rápida

En los mecanismos de reacción, la suma de las etapas tiene que ser igual a la reacción global. Si el mecanismo sugerido fuera el mismo, pero con rápida la primera etapa y lenta la segunda, se tendría:

$ClI + H_2$	$\xrightarrow{k_1}$	$ClH + IH$	rápida
$ClH + IH$	$\xrightarrow{k_{-1}}$	$ClI + H_2$	rápida (se produce este paso, inverso del anterior, al no tener tiempo de darse el siguiente)
$IH + ClI$	$\xrightarrow{k_2}$	$ClH + I_2$	lento

La velocidad de reacción sería $v = k \cdot [IH] \cdot [ClI]$, pero IH es una especie intermedia, que por tanto no puede aparecer en la ley de velocidad. Para obtener su concentración, se procede según la hipótesis del estado estacionario o de equilibrio, que implica que una vez que se alcanza éste, no varía la concentración de la especie intermedia ($d[IH]/dt = 0$), es decir:

$$v_1 = v_{-1}$$

$$k_1 \cdot [ClI] \cdot [H_2] = k_{-1} \cdot [ClH] \cdot [IH]$$

De donde:

$$[IH] = k_1 \cdot [ClI] \cdot [H_2] / k_{-1} \cdot [ClH]$$

Así, queda:

$$v = v_2 = k_2 \cdot [IH] \cdot [ClI] = k_2 \cdot [ClI] \cdot k_1 \cdot [ClI] \cdot [H_2] / (k_{-1} \cdot [ClH])$$

$$v = k \cdot [ClI]^2 \cdot [H_2] / [ClH], \text{ que no concuerda con lo experimental.}$$

Un mecanismo puede justificar una ley de velocidad, pero puede haber otros que lleguen a los mismos resultados experimentales. En otras palabras, puede demostrarse que un mecanismo no es adecuado, pero puede haber varios que justifiquen la misma ley de velocidad.

Las reacciones en cadena son reacciones en etapas, en las que una serie de éstas inician su propia repetición. No es un mecanismo sencillo sino complejo. Un ejemplo de reacción en cadena es la descomposición del acetaldehído:

$CH_3 - CHO \rightarrow CH_4 + CO$ Experimentalmente: $v = k \cdot [CH_3 - CHO]^{3/2}$

Se justifica:

1.- $CH_3 - CHO \xrightarrow{k_1} CHO\cdot + CH_3\cdot$ iniciación (se inicia el proceso)

2.- $CH_3 - CHO + CH_3\cdot \xrightarrow{k_2} CH_4 + CO + CH_3\cdot$ propagación (se regenera el radical metilo)

3.- $2\ CH_3\cdot \xrightarrow{k_3} CH_3 - CH_3$ terminación (se produce esta molécula en pequeñas cantidades)

El $CHO\cdot$ produce otros componentes minoritarios (además, con $CH_3\cdot$ da CH_3-CHO). Se justifica la ley de velocidad, con la aproximación del estado estacionario:

$$d\,[CH_3\cdot]/dt = 0 = k_1 \cdot [CH_3 - CHO] - 2 \cdot k_3 \cdot [CH_3\cdot]^2$$

$$[CH_3\cdot] = (k_1 / 2 \cdot k_3)^{1/2} \cdot [CH_3 - CHO]^{1/2}$$

La velocidad viene determinada por el paso 2, y así:

$$v = k_2 \cdot [CH_3 - CHO] \cdot [CH_3\cdot] = k_2 \cdot (k_1 / 2 \cdot k_3)^{1/2} \cdot [CH_3 - CHO]^{3/2} =$$

$$= k \cdot [CH_3 - CHO]^{3/2}$$

Otras reacciones en cadena son más complejas. Por ejemplo:

$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2\ HBr \qquad v = \frac{k \cdot [H_2]^2 \cdot [Br_2]^{1/2}}{1 + k' \cdot [HBr]/[Br_2]}$$

Se justifica por un mecanismo del tipo:

Br_2	$\rightarrow$	2 Br	iniciación
Br + H_2	$\rightarrow$	HBr + H	propagación
H + Br_2	$\rightarrow$	HBr + Br	
H + HBr	$\rightarrow$	H_2 + Br	inhibición
2 Br	$\rightarrow$	Br_2	terminación

Este mecanismo es muy distinto del de una reacción muy similar:

$H_2 + I_2 \rightarrow 2\ HI$, en la que $v = k \cdot [H_2] \cdot [I_2]$

No debe extrañar, de ser posibles dos mecanismos, la reacción transcurre por el más rápido (el que implica menor E_a). Por otra parte, en esta última reacción de hidrógeno con iodo, cuya cinética es conocida desde 1890, se admitió un mecanismo simple bimolecular, hasta 1967, año en el que se encontró experimentalmente que intervenía el I, con lo que se consideró el mecanismo:

I_2	$\overset{k_1}{\underset{k_{-1}}{\rightleftharpoons}}$	2 I	rápido
2 I + H_2	$\xrightarrow{k_2}$	2 HI	lento

Así: $v = k_2 \cdot [I]^2 \cdot [H_2]$

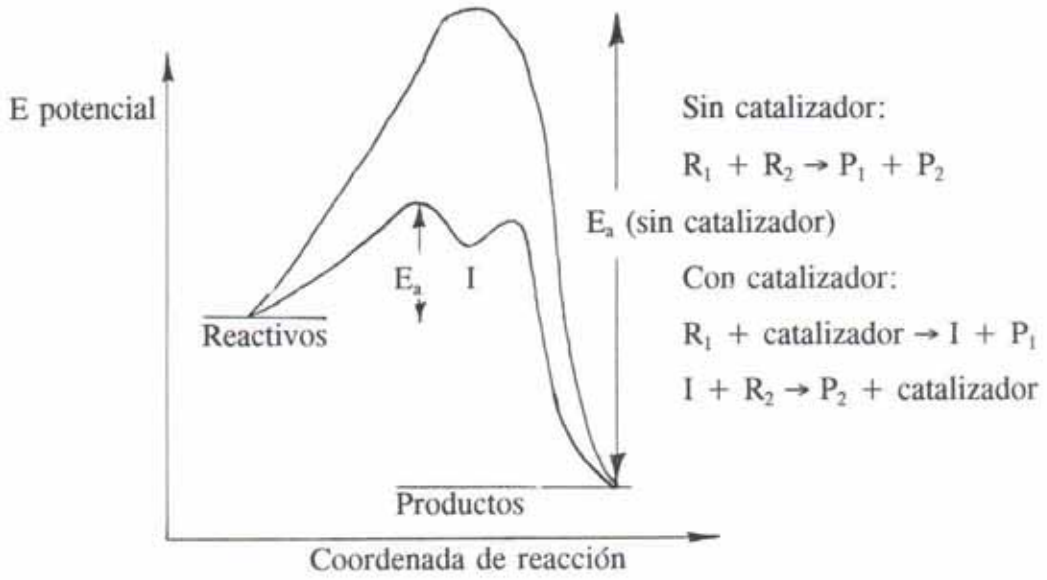
Como $d[I] / dt = 0 = 2 \cdot k_1 \cdot [I_2] - 2 \cdot k_{-1} \cdot [I]^2$

Se obtiene $[I] = (k_1 \cdot [I_2] / k_{-1})^{1/2}$

Y se llega a: $v = k \cdot [I_2] \cdot [H_2]$

4.7. Catálisis.

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de reacción y es recobrado, sin cambio químico, al final del proceso. La velocidad de reacción depende de las constantes de velocidad de las etapas elementales que componen el mecanismo de reacción. El catalizador ofrece un mecanismo alternativo, más rápido, que el que tendría sin él. Así, un esquema simple para una reacción catalítica es:



Por ejemplo, en la reacción: $2\ HI \rightarrow H_2 + I_2$, sin catalizador, la energía de activación es 183 kJ/mol, con catalizador de oro es 105 kJ/mol, y con catalizador de platino es 58 kJ/mol.

La catálisis puede ser:

✓ Homogénea. Si el catalizador está en la misma fase que los reactivos. Un ejemplo es la reacción: $2\ H_2O_2 \xrightarrow{I^-} 2\ H_2O + O_2$, cuya ley de velocidad es:

$$v = k \cdot [H_2O_2] \cdot [I^-]$$

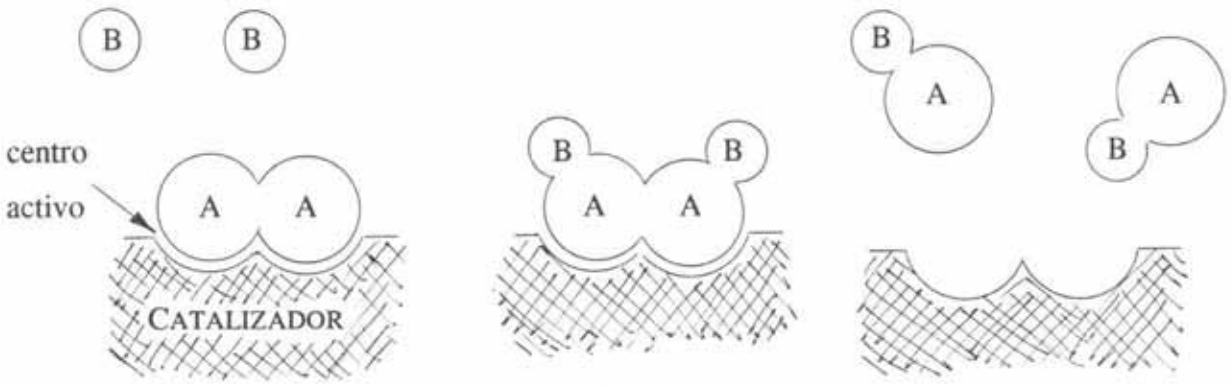
Se justifica por un mecanismo:

$H_2O_2 + I^- \rightarrow H_2O + IO^-$ lento

$IO^- + H_2O_2 \rightarrow I^- + H_2O + O_2$ rápido

✓ Heterogénea. Si el catalizador está en otra fase distinta a la de los reactivos. Normalmente en forma de sólido. Un esquema sencillo puede ser:

$$A_2 + 2\ B \rightarrow 2\ AB$$



Los centros activos son los puntos de la superficie del catalizador donde se combinan los reactivos por debilitamiento de enlaces. Suelen ser sitios con defectos de sólido, pudiendo haber en ellos:

- Fisisorción. Adsorción debida sobre todo a fuerzas de Van der Waals.
- Quimisorción. Adsorción debida a interacciones más fuertes (enlace covalente).

No debe confundirse adsorción (fenómeno superficial) con absorción (penetra un gas o un líquido en un sólido).

Una característica destacada de los catalizadores es que son muy específicos. Así, en las reacciones:

I: $4\ NH_3\ (g) + 3\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ N_2\ (g) + 6\ H_2O\ (g)$

II: $4\ NH_3\ (g) + 5\ O_2\ (g) \rightarrow 4\ NO\ (g) + 6\ H_2O\ (g)$

Ambas compiten, de forma que al oxidar el amoníaco con oxígeno para obtener óxido nítrico (y a partir de él el ácido nítrico), se obtienen trazas de N_2. Con una aleación de Pt (99%) y Rh (1%) como catalizador, la velocidad de II es tan fuertemente incrementada, que casi excluye la anterior.

La mayoría de las reacciones que ocurren en los seres vivos están catalizadas por enzimas (proteínas de alto peso molecular), muy específicas en su acción. La molécula sobre la que actúa el enzima se denomina sustrato, que al unirse al enzima en un centro activo de éste, forma el complejo enzima-sustrato.

Los inhibidores o catalizadores negativos, deceleran una reacción, normalmente "envenenando" un catalizador. Por ocupación de sus centros activos se interrumpe su acción. También pueden romper una reacción en cadena o actuar de otras maneras.

En los tubos de escape de los automóviles se incluyen hoy en día catalizadores de Pt-Pd para evitar contaminación por CO, óxidos de nitrógeno e hidrocarburos no quemados, que se obtienen acompañando al CO_2 y H_2O, y que se vierten a la atmósfera, contaminándola. Estos convertidores catalíticos, que facilitan la oxidación, se envenenan con Pb. Por eso interesa eliminar el plomo en las gasolinas (aparte de que también es contaminante), que está como plomo tetraetilo, $Pb(C_2H_5)_4$, un aditivo de las gasolinas que mejora su combustión en el motor (disminuyendo la detonación), como se comenta en el tema 16.

TEMA 5. EQUILIBRIO QUÍMICO

5.1. Equilibrio químico.

Todas las reacciones químicas que transcurren en un sistema cerrado (es decir, la masa total de reactivos y productos es constante; no se elimina ni se añade materia) tienden al equilibrio. Nunca se da la reacción total o completa, siempre se llega a una situación de equilibrio, aunque a veces "muy desplazada" (queda muy poco de algún reactivo).

Las reacciones químicas son reversibles, igual que los reactivos reaccionan y dan los productos, los productos pueden combinarse entre sí para dar los reactivos, y al final se alcanza el estado de equilibrio. Ahora bien, muchas reacciones están desplazadas en un sentido, así:

$$2\ H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\ H_2O$$

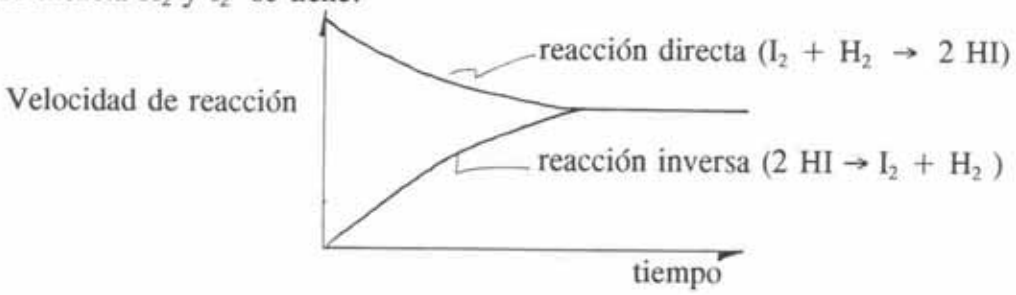
Cuando se produce esta reacción, quedan concentraciones de hidrógeno y oxígeno demasiado pequeñas para ser medidas.

El conocimiento de las concentraciones de reactivos y productos que existen en el equilibrio es de gran interés, porque permite calcular el rendimiento de una reacción y por tanto saber, por ejemplo, si va a ser rentable. Estos cálculos, junto con el conocimiento del tiempo necesario (velocidad de reacción), así como la posibilidad de cambiarlos, constituyen la base de la industria química.

Para visualizar cómo se alcanza el equilibrio químico, se analiza una reacción sencilla:

$$I_2\ (g) + H_2\ (g) \rightleftharpoons 2\ HI\ (g)$$

Si se mezcla H_2 y I_2 se tiene:

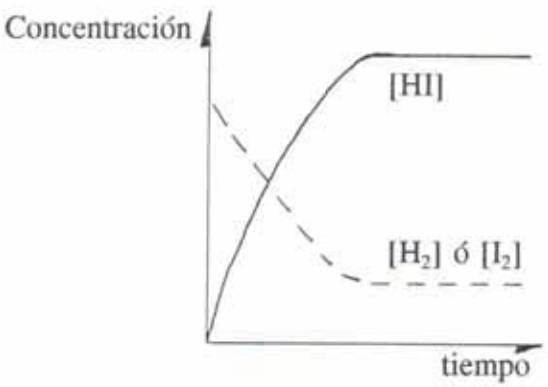


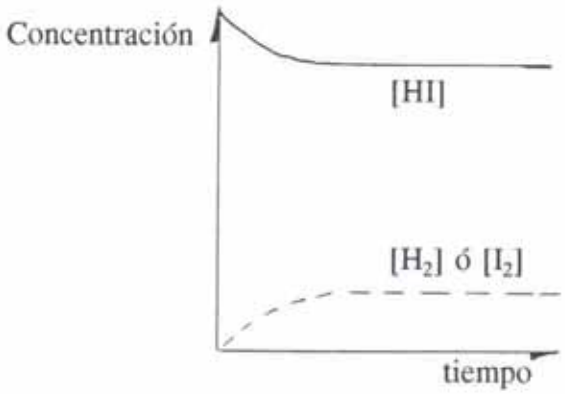
Se alcanza equilibrio cuando $v_{directa} = v_{inversa}$.

En el equilibrio, la composición de la mezcla no varía con el tiempo y las propiedades macroscópicas permanecen constantes, pero las moléculas siguen reaccionando (se trata de equilibrio dinámico).

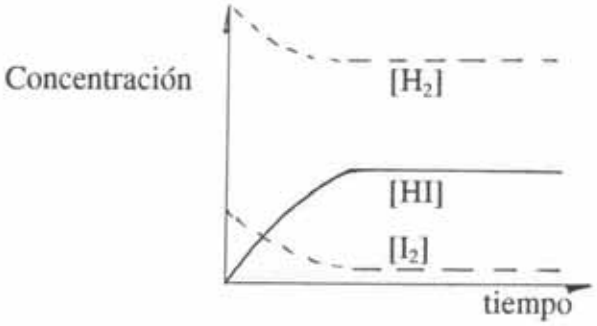
En el ejemplo expuesto, el iodo (sólido violeta en condiciones normales) da a la mezcla gaseosa un color, que se va debilitando (las otras sustancias son incoloras), y pasado un tiempo, el color se hace constante. Es un ejemplo de equilibrio homogéneo, porque los reactivos y los productos están en la misma fase (gas).

Si se mezclan volúmenes iguales de H_2 y I_2, a 425 °C, se llega al equilibrio para concentraciones (expresadas en porcentaje en volumen): HI - 78, H_2 - 11 y I_2 - 11. Si se tiene a esa misma temperatura únicamente HI, también al cabo de un tiempo, una vez alcanzado el equilibrio, se obtienen esas mismas concentraciones. Se representan ambos casos en las siguientes gráficas:





Otro caso, del mismo ejemplo, puede ser:



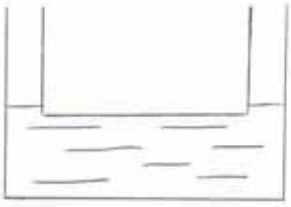
5.2. Principio de Le Châtelier y equilibrio químico.

Los principales factores que afectan a la composición de un sistema en equilibrio son la temperatura, la presión y la concentración inicial de reactivos y productos. Un catalizador por ejemplo, no modifica las concentraciones de las sustancias en el equilibrio; lo que

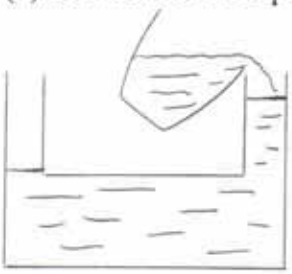
consigue es que se llegue antes a ese estado.

El principio de Le Châtelier establece que, cuando un sistema en equilibrio se modifica, el sistema se desplaza en el sentido de contrarrestar dicha modificación. Una analogía mecánica de esta cuestión sería considerar un fluido, de la siguiente manera:

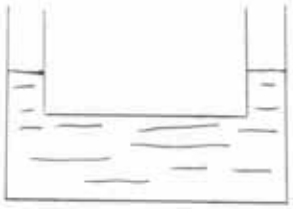
(1) equilibrio



(2) se modifica el equilibrio



(3) se contrarresta esa modificación por desplazamiento



En (3) no se alcanza la situación inicial (1), pero se contrarresta el aumento de la altura del líquido en (2). Es decir, la altura del líquido al final es mayor que en (1), pero no tanto como sería si no hubiera habido desplazamiento del líquido hacia la izquierda.

Por ejemplo, en la reacción:

$$N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) \quad \rightleftharpoons \quad 2\,NH_3\,(g) \qquad \Delta H < 0 \text{ (exotérmica)}$$

Al aumentar la temperatura se desplaza hacia la izquierda, para absorber así calor y contrarrestar el aumento de temperatura. En esta reacción esto es un inconveniente industrial, ya que interesa producir la reacción a temperaturas altas para que sea rápido el proceso.

Un aumento de la concentración de hidrógeno o nitrógeno, desplaza el equilibrio hacia la derecha, mientras que si aumenta la concentración de amoníaco, el desplazamiento es hacia la izquierda.

Un aumento de presión (por disminución de volumen) en el reactor, hace que se desplace el equilibrio hacia la derecha, donde hay menor número de moles gaseosos. Si en la reacción no hubiera variación del número de moles gaseosos, la presión no tendría apenas efecto sobre la concentración de sustancias en el equilibrio. Si se aumenta la presión por introducción de un gas inerte, no se afecta al equilibrio porque no se alteran ni las concentraciones ni las presiones parciales de las sustancias que intervienen en la reacción.

5.3. Ley del equilibrio químico y sus diferentes expresiones.

Para el tratamiento cuantitativo del equilibrio, si se considera una reacción general:

$$a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D$$

La expresión de acción de masas es:

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

La ley del equilibrio químico establece que, a una temperatura dada, la expresión de acción de masas para una reacción en equilibrio químico, es constante:

Si $Q = K$ condición de equilibrio

Si $Q > K$ la reacción se desplaza hacia la izquierda

Si $Q < K$ la reacción se desplaza hacia la derecha

Las constantes de Equilibrio, K, son adimensionales, y se pueden expresar:

$$K_C = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$ (concentraciones dadas en mol / l)

$$K_P = \frac{p_C{}^c \cdot p_D{}^d}{p_A{}^a \cdot p_B{}^b}$$ (presiones de los gases A,B,C y D dadas en atm)

No vienen en unidades porque en realidad, cada presión va dividida por 1 atm y cada concentración por 1 M, que son los estados estándar en la deducción termodinámica de la constante de equilibrio.

Para observar que no existe relación entre el equilibrio y la cinética de una reacción química, se analizará un ejemplo:

$$2\,ClI + H_2 \rightleftharpoons 2\,ClH + I_2$$

Se da el equilibrio cuando $v_{directa} = v_{inversa}$

Se sabe que :

$$K_C = \frac{[ClH]^2 \cdot [I^2]}{[ClI]^2 \cdot [H_2]}$$

Lo que a simple vista puede confundir con la situación:

$v_{directa} = k \cdot [ClI]^2 \cdot [H_2]$ $\qquad\qquad$ $v_{inversa} = k' \cdot [ClH]^2 \cdot [I_2]$

Esto no es cierto, dado que, como se indicó en el tema anterior, la cinética de esta reacción es $v_{directa} = k \cdot [ClI] \cdot [H_2]$. Se explica haciendo uso del mecanismo de reacción, dado que en el equilibrio, todos los procesos elementales tienen que estar en equilibrio:

$$ClI + H_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ClH + IH \qquad \text{lento}$$

$$ClI + IH \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} ClH + I_2 \qquad \text{rápido}$$

De esta forma, se tiene:

$$\frac{[ClH] \cdot [HI]}{[ClI] \cdot [H_2]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \qquad\qquad \frac{[ClH] \cdot [I_2]}{[IH] \cdot [ClI]} = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

De donde:

$$\frac{[ClH]^2 \cdot [I_2]}{[ClI]^2 \cdot [H_2]} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} \cdot k_{-2}} = K$$

Las diferentes expresiones de la constante de equilibrio para una reacción general, del tipo $a\,A\,(g) + b\,B\,(g) \rightleftharpoons c\,C\,(g) + d\,D\,(g)$, son:

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

Sólo se emplea ésta si la reacción es en disolución líquida. Si es en fase gas, además:

$$K_P = \frac{p_C{}^c \cdot p_D{}^d}{p_A{}^a \cdot p_B{}^b} = \frac{[C]^c \cdot (RT)^c \cdot [D]^d \cdot (RT)^d}{[A]^a \cdot (RT)^a \cdot [B]^b \cdot (RT)} = K_C \cdot (RT)^{\Delta n}$$

Siendo $\Delta n = c + d - a - b$ (variación de moles gaseosos).

$$K_\chi = \frac{\chi_C{}^c \cdot \chi_D{}^d}{\chi_A{}^a \cdot \chi_B{}^b}$$

Considerando la ley de Dalton, que cuantifica la presión parcial de un gas de una mezcla de gases como: $p_i = \chi_i \cdot p_T$, se tiene:

$$K_P = K_\chi \cdot p^{\Delta n}$$

5.4. Equilibrio químico heterogéneo.

Cuando en la reacción hay más de una fase, al alcanzar el equilibrio se dice que es heterogéneo. La concentración de un sólido es : n moles / V = densidad / P.m. , este valor es una constante que se engloba dentro de la constante de equilibrio. Así, por ejemplo:

$$CaCO_3\ (s) \rightleftharpoons CaO\ (s) + CO_2\ (g)$$

$$K_C = [CO_2] \qquad K_P = p_{CO2}$$

5.5. Variación de la constante de equilibrio con la temperatura.

Para el equilibrio líquido ⇌ gas, se tiene:

$K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta n} = [gas] \cdot (RT) = n \cdot R \cdot T / V = p$

Donde p es la presión parcial del gas (vapor) en equilibrio con su líquido. Por la ecuación de Clausius-Clapeyron se sabe que, entre dos temperaturas, varía de la forma:

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = - \frac{\Delta H_{vap}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Si se considera esta ecuación como una particularización de una expresión más general de equilibrio, se llega a la ecuación de Van't Hoff, que relaciona dos constantes de equilibrio a dos temperaturas:

$$\ln \frac{Kp_1}{Kp_2} = - \frac{\Delta H^o}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

En este caso, ΔH^o es la entalpía estándar de reacción. En disoluciones, se relaciona así K_C en vez de K_P. Una deducción más rigurosa de la ecuación de Van't Hoff se puede obtener a partir de planteamientos termodinámicos, lo que se comentará en el tema 8.

Para reacciones exotérmicas ($\Delta H^o < 0$), al aumentar la temperatura, se observa de la ecuación anterior que $K_1 / K_2 > e^0 = 1$, es decir, el equilibrio se desplaza hacia la

izquierda por ser menor la constante de equilibrio en el segundo caso. Esta cuestión se justifica cualitativamente por el principio de Le Châtelier.

Otras variaciones que predice el principio de Le Châtelier no se justifican por la variación de la constante de equilibrio (sólo varía con la temperatura). Así, teniendo en cuenta la expresión de la constante de equilibrio (concentraciones de productos divididas por concentraciones de reactivos), si dado un equilibrio, aumenta la concentración de algún producto, la concentración de reactivos tiende a aumentar y la de productos a disminuir, para que se mantenga la constante. Por otra parte, dada la relación $K_P = K_\chi \cdot p^{\Delta n}$, si aumenta la presión y $\Delta n > 0$, disminuirá K_χ para que K_P permanezca constante; es decir, se desplaza el equilibrio hacia donde hay menor número de moles gaseosos.

5.6. Resolución de problemas de equilibrio.

Al resolver problemas de equilibrio, que son de gran interés para el tratamiento cuantitativo y determinación de rendimientos, se pueden seguir varias vías. Una cuestión de gran importancia es conocer bien el estado de agregación de las sustancias, para saber si es un equilibrio homogéneo o heterogéneo.

Por ejemplo, en la reacción: 2 A (ac) + B (ac) $\rightleftharpoons$ D (ac), se calculará la concentración de D y el rendimiento de la reacción, si $K_C = 5 \cdot 10^{-6}$ y las concentraciones iniciales de A y de B son 5,0 M y 3,0 M, respectivamente.

Se procede mediante los siguientes pasos:

1.- Se escribe la ecuación igualada (en este caso se da como dato).

$$2\ A + B \rightleftharpoons D$$

2.- Se escribe la correspondiente ecuación de equilibrio.

$$K_C = \frac{[D]}{[A]^2 \cdot [B]}$$

3.- Se identifica la incógnita. $x = [D]$

4.- Se prepara un cuadro con la ecuación química, concentraciones iniciales, cambios de concentración (este dato a veces, por la práctica, se omite) y concentraciones en el equilibrio. En este punto, se puede trabajar con presiones (si son gases) o con moles, lo que habría que tener en cuenta en el desarrollo posterior del problema.

	2 A	+	B	⇌	D
Concentraciones principio:	5,0		3,0		0
Variación concentraciones:	-2x		-x		+x
Concentraciones equilibrio:	5,0-2x		3,0-x		x

5.- Se sustituyen las concentraciones en el equilibrio en la expresión de la constante de equilibrio.

$$K = \frac{x}{(5,0 - 2x)^2 \cdot (3,0 - x)} = 5 \cdot 10^{-6}$$

6.- Se despeja la incógnita, usando aproximaciones adecuadas si se puede (para simplificar el cálculo).

$$5 \cdot 10^{-6} \approx \frac{x}{5^2 \cdot 3} = \frac{x}{75} \Rightarrow x = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

En caso de obtenerse varios valores de x, se elige el que tiene sentido químico. Tiene que comprobarse que las aproximaciones realizadas son válidas (suele aceptarse un error de hasta el 5%), y si no lo son, se resuelve sin aproximaciones. En el caso del ejemplo, sin aproximaciones queda:

$$2 \cdot 10^{-5} x^3 - 4 \cdot 10^{-5} x^2 - 1,000425 x + 3,75 \cdot 10^{-4} = 0$$

Al resolver esta ecuación, de tercer grado, se obtienen tres soluciones, dos sin sentido químico ($x = -222,7$ y $x = 224,7$) y otra que sí lo tiene ($x = 3,748 \cdot 10^{-4}$). Se observa que no merece la pena resolver la ecuación de tercer grado.

7.- Se contestan las preguntas del problema. Es obvio pero a veces, después de los cálculos, se olvida responder a lo que verdaderamente se pide.

$$[D] = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{Producto obtenido}}{\text{Producto que se podría obtener}} \cdot 100$$

Se podría obtener, en función de B, 3,0 M de D, mientras que considerando la concentración inicial de A sólo se podría obtener 2,5 M de D (éste es el reactivo limitante).

$$\text{Rendimiento} = (3,75 \cdot 10^{-4} / 2,5) \cdot 100 = 0,015\%$$

A continuación se resuelve, como ejemplo, un problema de equilibrio entre gases, considerando el grado de disociación. A 200 °C y presión de 1 atm, el PCl_5 se disocia en

PCl_3 y Cl_2, en un 48,5 %. Calcular K_p y el grado de disociación, a la misma temperatura, pero a una presión de 10 atm.

a.- $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$

Moles en equilibrio: $n_0 (1 - \alpha)$ $n_0 \alpha$ $n_0 \alpha$

$$K_p = \frac{p_{PCl3} \cdot p_{Cl2}}{p_{PCl5}} = \frac{\chi_{PCl3} \cdot p \cdot \chi_{Cl2} \cdot p}{\chi_{PCl5} \cdot p} =$$

$$= \frac{\frac{n_0 \alpha}{n_0 (1 + \alpha)} \cdot \frac{n_0 \alpha}{n_0 (1 + \alpha)}}{\frac{n_0 (1 - \alpha)}{n_0 (1 + \alpha)}} \cdot p = \frac{\alpha^2}{(1 + \alpha)(1 - \alpha)} \cdot p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot p$$

$$K_p = (0{,}485^2 / [1 - 0{,}485^2]) \cdot 1 = 0{,}3075$$

b.- A la misma temperatura, se mantiene K_p, por lo que:

$$K_p - K_p \cdot \alpha^2 = p \cdot \alpha^2 \quad \Rightarrow \quad p \cdot \alpha^2 + K_p \cdot \alpha^2 = K_p$$

De donde $\alpha = \sqrt{K_p / (p + K_p)} = \sqrt{0{,}3075 / (10 + 0{,}3075)} = 0{,}173$

Se disocia el 17,3 %. Menos que a la presión anterior porque, al aumentar la presión, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, donde hay menor número de moles gaseosos.

TEMA 6. EQUILIBRIOS ÁCIDO-BASE

6.1. Reacciones ácido-base en disolución acuosa.

Los equilibrios ácido-base son de los más importantes y frecuentes, tanto en la Naturaleza como en la Industria Química. Con ellos se inicia el estudio de casos particulares de equilibrios en disolución acuosa. Para definir ácidos y bases, existen diversos criterios, que se resumen a continuación:

✓ Arrhenius (1884).

Ácido: sustancia con hidrógeno, que produce iones H^+ en disolución.

Base: sustancia que contiene grupos hidróxido y produce iones OH^- en disolución.

Ambos pueden ser fuertes (completamente disociados) o débiles (disociados parcialmente). En una reacción ácido-base, se forma agua:

$$NaOH + HCl \rightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$$

✓ Brönsted-Lowry (1923).

Ácido: especie que tiende a dar H^+.

Base: especie que tiende a aceptar H^+.

En una reacción ácido-base hay transferencia de protones. Se habla de pares conjugados:

HCl	+	H_2O	$\rightarrow$	H_3O^+	+	Cl^-	
ácido 1		base 2		ácido 2		base 1	

La especie H_3O^+ es el protón hidratado o hidronio.

NH_3	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+	OH^-	
base 1		ácido 2		ácido 1		base 2	

Según esta definición, la fortaleza de ácidos y bases se debe a la tendencia que tienen a aceptar o ceder protones.

✓ Lewis (1923) realizó un planteamiento más general que los anteriores.

Ácido: especie con algún orbital vacío capaz de aceptar un par de electrones.

Base: especie que puede donar un par de electrones para formar un enlace covalente coordinado.

$$H^+ \quad + \quad [\,O\,H\,]^- \quad \rightarrow \quad H:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}:H$$

En esta última definición están incluidos los cationes metálicos y las moléculas o iones ligando que forman complejos:

Ag^+	+	$2\ NH_3$	→	$Ag(NH_3)_2^+$
ácido		base		ion complejo

Como puede observarse, cada criterio engloba a los anteriores. En este tema se utilizarán, por simplicidad, principalmente los dos primeros.

6.2. Disociación de ácidos y bases débiles.

Un ácido débil está parcialmente disociado:

- Siguiendo el criterio de Arrhenius, de la forma:

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+$$

La constante de equilibrio se llama de disociación o de acidez y es:

$$K_a = \frac{[A^-]\cdot[H^+]}{[HA]}$$

- Siguiendo el criterio de Brönsted-Lowry:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

Este equilibrio se rige por una constante de equilibrio:

$$K' = \frac{[A^-]\cdot[H_3O^+]}{[HA]\cdot[H_2O]}$$

Para disoluciones diluidas $[H_2O] = n/V = \dfrac{1000g\ /\ 18\ g/mol}{1\ l} = 55{,}56\ M$,

de forma que :

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

En los dos casos, K_a indica lo mismo, a menor K_a el ácido es más débil, esto es, está menos disociado.

En ácidos polipróticos, por ejemplo dipróticos, se dan varios equilibrios de disociación:

$$H_2A \rightleftharpoons HA^- + H^+ \qquad K_{a,1} = \frac{[HA^-] \cdot [H^+]}{[H_2A]}$$

$$HA^- \rightleftharpoons A^{2-} + H^+ \qquad K_{a,2} = \frac{[A^{2-}] \cdot [H^+]}{[HA^-]}$$

La segunda constante de disociación es menor que la primera, porque ese segundo protón está más fuertemente atraído que el otro, debido a las cargas de las especies.

En las bases débiles, se tiene, de forma análoga:

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[B^+] \cdot [OH^-]}{[BOH]} \quad \text{(Arrhenius)}$$

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]} \quad \text{(Brönsted-Lowry)}$$

Así, por ejemplo, el amoníaco, que es una base débil típica en disolución acuosa, se puede considerar como:

$BOH = NH_4OH$ (hidróxido amónico)

$B = NH_3$ (amoníaco)

Para bases débiles, con varios grupos OH^-, también se cumple que $K_{b,2} < K_{b,1}$.

6.3. Disociación del agua.

El agua es un electrolito muy débil, que se disocia:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad \text{(Arrhenius)}$$

$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ (Brönsted-Lowry)

Su constante de disociación es $K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$. A 25 °C (y si no se da otra temperatura, se entenderá ésta) tiene un valor de 10^{-14}. De esta manera, en el agua pura, a 25 °C : $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ M. Quiere decir que están disociadas:

$(10^{-7} / 55{,}56) \cdot 100 = 0{,}0000002\%$ de las moléculas. en otras palabras, de cada mil millones de moléculas, sólo dos están disociadas.

Las disoluciones acuosas pueden ser:

Ácidas, si $[H^+] > [OH^-]$

Básicas, si $[H^+] < [OH^-]$

Neutras, si $[H^+] = [OH^-]$

En cualquier caso, siempre se cumple (a 25 °C): $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$

6.4. Concepto de pH y cálculo en casos sencillos.

La concentración molar de protones en el agua y en disoluciones acuosas es un número muy pequeño. Para evitar el uso de estos números, se ha establecido una escala conocida como pH:

$pH = \log (1 / [H^+]) = - \log [H^+]$

Por analogía, se trabaja también con los términos pOH, pK, pC, y otros.

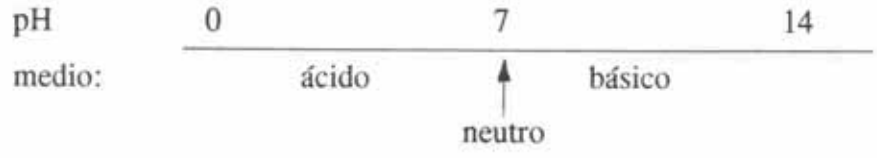
En una disolución de ácido acético (CH_3 - COOH), de concentración 0,10 M, por ejemplo, las concentraciones de protones y de aniones hidróxidos son: $[H^+] = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$M y $[OH^-] = 7{,}7 \cdot 10^{-12}$M. Estas cantidades se pueden expresar como: pH = 2,89 y pOH = =11,11.

En disoluciones neutras: $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ M $\rightarrow$ pH = 7,00

En disoluciones ácidas: $[H^+] > 10^{-7}$ M $\rightarrow$ pH < 7,00

En disoluciones básicas: $[H^+] < 10^{-7}$ M $\rightarrow$ pH > 7,00

En cualquier caso, a 25 °C, siempre se cumple la relación: $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$, y con ella también: pH + pOH = 14,00.



El agua del grifo o de la lluvia normalmente no es neutra, sino ligeramente ácida porque absorbe CO_2 de la atmósfera, dándose el equilibrio:

$$H_2O + CO_2 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$$

El pH suele oscilar entre 0 (muy ácido) y 14 (muy básico), pero puede tener otros valores:

pH = -1, por ejemplo, significa que $[H^+] = 10$ M y $[OH^-] = 10^{-15}$ M

Seguidamente se analizará cómo se calcula el pH en casos sencillos, como son las disoluciones acuosas de un sólo ácido monoprótico o una sola base con un grupo hidróxido.

▣ Ácido fuerte

Normalmente en los problemas, se supone que se trata de ácido fuerte (totalmente disociado) si no se da K_a. Si se considera una concentración de ácido $[HA]_0$, el cálculo queda:

$$HA \rightarrow H^+ + A^-$$
$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$$

El cálculo riguroso, que no es necesario realizar casi nunca, supone:

- por igualdad de cargas: $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$
- por igualdad de masas: $[HA]_0 = [A^-]$
- por la constante de equilibrio: $10^{-14} = [H^+] \cdot [OH^-]$

Así, se obtiene: $$[H^+] = \underbrace{[HA]_0}_{[H^+]_{\text{del ácido}}} + \underbrace{K_w/[H^+]}_{[H^+]_{\text{del agua}}}$$

De donde se llega a la ecuación de segundo grado:

$$[H^+]^2 - [HA]_0 \cdot [H^+] - K_w = 0$$

La concentración de protones es:

$$[H^+] = \frac{[HA]_0 \pm \sqrt{([HA]_0^2 + 4 \cdot K_w)}}{2}$$

Si $[HA]_0 > 10^{-6}$ M, como es casi siempre, $[H^+] = [HA]_0$, y no es necesario realizar los cálculos anteriores.

Ejemplo 1. Cálculo del pH de una disolución de HCl 0,1 M:

$[H^+] = 0,1 + 10^{-14}/[H^+] \approx 0,1$ M

$10^{-14}/0,1 = 10^{-13}$ [buena aproximación]

$pH = - \log 0,1 = 1,0$

Ejemplo 2. Cálculo del pH de una disolución de HCl 10^{-8} M:

$[H^+] = 10^{-8} + 10^{-14}/[H^+] \approx 10^{-8}$ M

$10^{-14}/10^{-8} = 10^{-6}$ [mala aproximación, daría incluso que es una disolución básica]

En este caso hay que proceder por el cálculo riguroso, no es adecuada la aproximación.

$$[H^+] = \frac{10^{-8} \pm \sqrt{(10^{-16} + 4 \cdot 10^{-14})}}{2} = \frac{10^{-8} \pm 2 \cdot 10^{-7}}{2} = 1,05 \cdot 10^{-7} M$$

(El valor negativo de $[H^+]$ no se considera, por no tener sentido químico).

$pH = - \log (1,05 \cdot 10^{-7}) = 6,98$

Es una disolución prácticamente neutra. El ácido, aún siendo fuerte, está muy diluido. Hay que tener en cuenta que 10^{-8} M de HCl significa una concentración del ácido de sólo 0,000000365 g/l.

En este caso, los protones procedentes del agua ($10^{-14} / 1,05 \cdot 10^{-7} = 9,52 \cdot 10^{-8}$M) no son despreciables frente a los que cede el ácido. Se puede observar cómo el equilibrio de disociación del agua se desplaza en este caso hacia la izquierda.

En general, salvo para disoluciones muy diluidas, el pH de una disolución de ácido fuerte es: $pH = - \log [HA]_0$, no teniéndose en cuenta la disociación del agua.

▣ Base fuerte.

De forma análoga al caso anterior, se tiene:

$$BOH \rightarrow B^+ + OH^-$$
$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$$

Igualdad de cargas: $[OH^-] = [B^+] + [H^+]$

Igualdad de masas: $[BOH]_0 = [B^+]$

Constante de equilibrio: $10^{-14} = [H^+] \cdot [OH^-]$

Así, se obtiene: $[OH^-] = \underbrace{[BOH]_0}_{[OH^-]_{\text{de la base}}} + \underbrace{K_w/[OH^-]}_{[OH^-]_{\text{del agua}}}$

De donde se llega a la ecuación de segundo grado:

$$[OH^-]^2 - [BOH]_0 \cdot [OH^-] - K_w = 0$$

Si $[BOH]_0 > 10^{-6}$ M, que es el caso más usual, queda $[OH^-] = [BOH]_0$

Ejemplo. Calcular el pH de una concentración de NaOH 0,2 M.

$[OH^-] = 0{,}2$ M; $\quad pOH = -\log 0{,}2 = 0{,}70$; $\quad pH = 14{,}0 - 0{,}70 = 13{,}30$

▣ Ácido débil.

Se dan dos equilibrios en la disolución:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$$

El cálculo riguroso, conlleva:

- por igualdad de cargas: $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$
- por igualdad de masas: $[HA]_0 = [HA] + [A^-]$
- por las constantes de equilibrio: $10^{-14} = [H^+] \cdot [OH^-]$

  $K_a = [A^-] \cdot [H^+] / [HA]$

Lo que supone cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas. Como lo que interesa para calcular el pH es la concentración de protones, sustituyendo en las expresiones anteriores, se llega a una ecuación de tercer grado, que puede simplificarse (con objeto de facilitar el cálculo):

$$K_a = \frac{([H^+] - [OH^-]) \cdot [H^+]}{[HA]_0 - [H^+] + [OH^-]} = \frac{[H^+]^2 - K_w}{[HA]_0 - [H^+] + (K_w / [H^+])} \quad \text{(ec. tercer grado)}$$

Si $[H^+] > 10^{-6}$ M (caso usual)
[no se considera disociación del H_2O]

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[HA]_0 - [H^+]}$$

Si $[H^+] < 10^{-2} \cdot [HA]_0$, es decir, no se considera la disociación del ácido (lo que suele ser correcto, por ser débil)

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[HA]_0}$$

Normalmente en los cálculos y resolución de problemas, se procede al revés:

Se considera sólo la disociación parcial del ácido y no la del agua

$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

$$K_a = \frac{[A^-]\cdot[H^+]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{[HA]_0 - [H^+]} \approx \frac{[H^+]^2}{[HA]_0} \rightarrow \text{se calcula } [H^+]$$

No se consideran $[H^+]$ del agua

Si es mala la aproximación se resuelve la ecuación anterior

Sólo cuando el ácido débil está muy diluido habría que considerar los protones de la disociación del agua y habría que resolver la ecuación de tercer grado, pero no es un caso habitual.

Otra manera de calcular $[H^+]$ es mediante el empleo del grado de disociación α. De forma esquemática, se procede:

HA	$\rightleftharpoons$	H^+	+	A^-
$C_0(1-\alpha)$		$C_0\alpha$		$C_0\alpha$

$$K_a = \frac{C_0\alpha\, C_0\alpha}{C_0(1-\alpha)} = \frac{C_0\alpha^2}{1-\alpha} \approx C_0\alpha^2 \rightarrow \alpha = \sqrt{K_a / C_0}$$

Se comprueba validez de la aproximación

Ejemplo. Calcular el pH de una disolución $4{,}00 \cdot 10^{-4}$ M de ácido acético ($K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$).

$$CH_3 - COOH \rightleftharpoons CH_3 - COO^- + H^+$$

para abreviar, se suele indicar: $AcH \rightleftharpoons Ac^- + H^+$

$$K_a = \frac{[Ac^-]\cdot[H^+]}{[HAc]} = \frac{[H^+]^2}{[HAc]_0 - [H^+]} \approx \frac{[H^+]^2}{[HAc]_0} \rightarrow$$

$$\rightarrow [H^+] = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 4{,}00 \cdot 10^{-4}} = 8{,}49 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Aproximación no válida

Se calcula de : $[H^+]^2 + K_a \cdot [H^+] - K_a \cdot [HAc]_0 = 0$ y queda:

$[H^+] = 7{,}63 \cdot 10^{-5}$ M

También se puede obtener por repetición del cálculo de la concentración de protones de forma aproximada, empleando en cada caso la aproximación anterior. De esta forma, cuando se repita el valor, significa que la aproximación es correcta. En este caso se obtienen de forma correlativa, los valores (todos multiplicados por 10^{-5}), en unidades de M:

7,53 7,64 7,63 7,63

Considerando el grado de disociación:

$$K_a = \frac{4{,}00 \cdot 10^{-4}\ \alpha^2}{1 - \alpha} \approx 4 \cdot 10^{-4}\ \alpha^2 \rightarrow \alpha = 0{,}212$$

Si $1 - \alpha = 1 - 0{,}212 \rightarrow \alpha = 0{,}188$

Si $1 - \alpha = 1 - 0{,}188 \rightarrow \alpha = 0{,}191$

Si $1 - \alpha = 1 - 0{,}191 \rightarrow \alpha = 0{,}191$ Se repite. Quiere decir que no es el valor aproximado sino el correcto, de forma que $[H^+] = 4 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}191 = 7{,}64 \cdot 10^{-5}$M.

De cualquiera de las dos maneras, pH = 4,12. Obsérvese cómo el valor aproximado de $[H^+] \approx 8{,}49 \cdot 10^{-5}$ M, da un valor de pH = 4,07, que no se aleja mucho del valor correcto.

Un ejercicio de cálculo interesante, que conviene realizar por lo menos una vez por quien posea una calculadora programable, es resolver la ecuación completa (de tercer grado), para comprobar que dicho cálculo no merece la pena, dado que se obtiene el mismo resultado.

▣ Base débil.

De manera análoga al caso anterior:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2 - K_w}{[BOH]_0 - [OH^-] + (K_w / [OH^-])} \approx \frac{[OH^-]^2}{[BOH]_0 - [OH^-]} \approx \frac{[OH^-]^2}{[BOH]_0}$$

Si $[OH^-] > 10^{-6}$ M (caso usual) Si $[OH^-] < 10^{-2} \cdot [BOH]_0$

Normalmente, se procede:

$BOH \rightleftharpoons OH^- + B^+$

$$K_b = \frac{[B^+]\cdot[OH^-]}{[BOH]} = \frac{[OH^-]^2}{[BOH]_0 - [OH^-]} \approx \frac{[OH^-]^2}{[BOH]_0} \rightarrow \text{se calcula } [OH^-]$$

No se consideran $[OH^-]$ del agua

Si es mala la aproximación se resuelve la ecuación anterior

Ejemplo. Calcular el pH de una disolución 0,100 M de amoníaco ($K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$)

$$NH_4OH \rightleftharpoons OH^- + NH_4^+$$

$$1{,}8 \cdot 10^{-5} = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{[OH^-]^2}{[NH_4OH]_0 - [OH^-]} \approx \frac{[OH^-]^2}{[NH_4OH]_0} \rightarrow$$

Buena aproximación $\rightarrow [OH^-] = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}1} = 1{,}34 \cdot 10^{-3}$ M

$pOH = -\log(1{,}34 \cdot 10^{-3}) = 2{,}87 \rightarrow pH = 11{,}13$

(Sin la aproximación realizada queda $[OH^-] = 1{,}33 \cdot 10^{-3}$ M

6.5. Hidrólisis de sales.

Hidrólisis significa "rotura de agua", y hace alusión a la reacción que se produce entre iones de sales y agua si los iones son ácidos conjugados de bases débiles o viceversa. Desde este punto de vista, los iones pueden ser:

▣ Base conjugada de un ácido débil.

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

$$K_h = \frac{[HA]\cdot[OH^-]}{[A^-]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

La constante de hidrólisis K_h es en realidad la constante K_b del anión A^-.

▣ Ácido conjugado de una base débil.

$$B^+ + H_2O \rightleftharpoons BOH + H^+$$

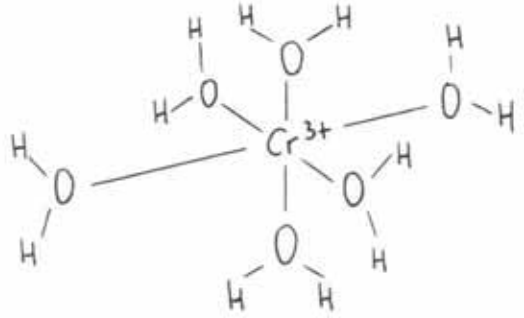
$$K_h = \frac{[BOH]\cdot[H^+]}{[B^+]} \cdot \frac{[OH^-]}{[OH^-]} = \frac{K_w}{K_b}$$

La constante de hidrólisis K_h es en realidad, en este caso, la constante K_a del catión.

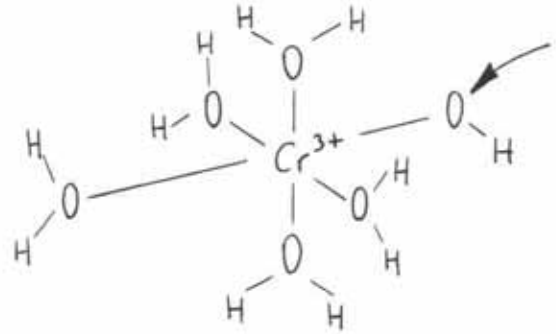
Se analiza un ejemplo de hidrólisis de un catión, para entender mejor el mecanismo del proceso:

$$Cr^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)^{2+} + H^+$$

El catión Cr^{3+} en agua está hidratado por seis moléculas de agua: $Cr(H_2O)_6^{3+}$



El catión atrae los electrones de las moléculas de agua que lo rodean, polarizándose más el enlace $\overset{\delta-}{O} - \overset{\delta+}{H}$ y favoreciendo así su ruptura en uno, dos o tres enlaces O - H. Normalmente se considera únicamente el primer paso de hidrólisis, que en este caso es la formación de la especie $[Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+}$, que de forma más abreviada se expresa $Cr(OH)^{2+}$:



En función de la hidrólisis, las disoluciones de sales afectan de diversas maneras al pH, como se analiza en los siguientes ejemplos:

✓ Disolución de catión y anión no hidrolizables.

$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ $\qquad pH = 7{,}00$

✓ Disolución de anión hidrolizable y catión no hidrolizable.

$NaCN \rightarrow Na^+ + CN^-$

$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$

El segundo equilibrio se produce por ser el HCN un ácido débil. En el caso del Na^+ no se produce hidrólisis porque la base NaOH es fuerte (completamente disociada).

El pH en este caso se calculará:

$$K_h = \frac{[HCN]\cdot[OH^-]}{[CN^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{[CN^-]_0 - [OH^-]} \approx \frac{[OH^-]^2}{C_{sal}}$$

$[CN^-]$ es C_{sal} , dado que la estequiometría de la sal es 1:1.

$$\frac{K_w}{K_a} \approx \frac{K_w^2 / [H^+]^2}{C_{sal}} \rightarrow [H^+] = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{C_{sal}}}$$

Es decir, $pH = 7 + \frac{1}{2}\, pK_a + \frac{1}{2}\, \log C_{sal}$ (Primera ecuación de Noyes).

Si se procede con el grado de disociación α, se conoce como grado de hidrólisis.

✓ Disolución de anión no hidrolizable y catión hidrolizable.

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$

El pH en este caso se calculará:

$$K_h = \frac{[NH_4OH]\cdot[H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[H^+]^2}{[NH_4^+]_0 - [H^+]} \approx \frac{[H^+]^2}{C_{sal}}$$

$[NH_4^+]$ es C_{sal} por ser la estequiometría de la sal 1:1.

$$\frac{K_w}{K_b} C_{sal} = [H^+]^2 \rightarrow pH = 7 - \tfrac{1}{2}\, pK_b - \tfrac{1}{2}\, \log C_{sal}$$

(Segunda ecuación de Noyes).

✓ Disolución de anión y catión hidrolizables.

$NH_4Ac \rightarrow NH_4^+ + Ac^-$

$NH_4^+ + Ac^- + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + HAc$

Para el cálculo del pH, se supondrá que tienen fortaleza relativa similar el ácido y la base. En el caso del ejemplo es así, de forma que $[NH_4OH] \approx [HAc]$.

$$K_h = \frac{[NH_4OH] \cdot [HAc]}{[Ac^-] \cdot [NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$$

$$K_h = \frac{[HAc]^2 \cdot [H^+]^2}{[Ac^-]^2 \cdot [H^+]^2} = \frac{[H^+]^2}{K_a^2} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}}$$

De donde $pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} pK_b$ (Tercera ecuación de Noyes).

6.6. Disoluciones amortiguadoras.

Una disolución de ácido débil y cierta cantidad de su base conjugada o viceversa, se denomina amortiguadora, reguladora o buffer, y tiende a mantener constante la concentración de protones aún cuando se agreguen sobre el medio pequeñas cantidades de ácido o base fuerte. Se estudian los dos casos posibles:

▣ Ácido débil y su base conjugada.

Se produce el equilibrio:

$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

La adición de ácido (H^+) hace que el equilibrio se desplace hacia la izquierda y la adición de base (OH^-) hace que se desplace hacia la derecha, consumiéndose A^- y AH, respectivamente, sin que el pH varíe mucho. El pH se calcula:

Del HA que se disocia ↗ Si estequiometría 1:1 ↗

$$K_a = \frac{[A^-]\cdot[H^+]}{[HA]} = \frac{([A^-]_0 + [H^+])\cdot[H^+]}{[HA]_0 - [H^+]} \approx \frac{C_{sal}\cdot[H^+]}{C_{ácido}}$$

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{C_{ácido}}{C_{sal}} \rightarrow -\log[H^+] = -\log K_a - \log C_{ácido} + \log C_{sal}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{C_{sal}}{C_{ácido}} \qquad \text{Si } C_{sal} = C_{ácido} \rightarrow pH = pK_a$$

▣ Base débil y su ácido conjugado.

Se procede de forma análoga al caso anterior:

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[B^+]\cdot[OH^-]}{[BOH]} \approx \frac{C_{sal}\cdot[OH^-]}{C_{base}}$$

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{C_{base}}{C_{sal}} \rightarrow pOH = pK_b + \log \frac{C_{sal}}{C_{base}}$$

Se analizará un ejemplo de actuación de disolución amortiguadora:

Se dispone de 1,00 l de disolución acuosa que contiene 1,00 mol de acetato sódico (NaAc) y 1,00 mol de ácido acético (HAc), cuyo $K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

El pH de la disolución es:

$$1{,}8 \cdot 10^{-5} = \frac{[Ac^-]\cdot[H^+]}{[HAc]} = [H^+] \rightarrow pH = 4{,}74$$

Si se añade 0,1 mol de NaOH a 1,00 l de agua, el pH es 13,0.

Sin embargo, si se añade a 1,00 l de la disolución amortiguadora del ejemplo, el pH será:

$$NaOH + HAc \rightarrow Na^+ + Ac^- + H_2O$$

$$1{,}8 \cdot 10^{-5} = \frac{[Ac^-] \cdot [H^+]}{[HAc]} = \frac{\frac{1 + 0{,}1}{1}\,[H^+]}{\frac{1 - 0{,}1}{1}} \rightarrow [H^+] = 1{,}47 \cdot 10^{-5}\ M \rightarrow$$

$$\rightarrow \quad pH = 4{,}83$$

Si se añade 0,1 mol de HCl a 1,00 l de agua, el pH es 1,0 (muy ácido).

Si se añade sobre la disolución amortiguadora que se está considerando:

$$Ac^- + HCl \rightarrow HAc + Cl^-$$

$$1{,}8 \cdot 10^{-5} = \frac{[Ac^-] \cdot [H^+]}{[HAc]} = \frac{\frac{1 - 0{,}1}{1}\,[H^+]}{\frac{1 + 0{,}1}{1}} \rightarrow [H^+] = 2{,}20 \cdot 10^{-5}\ M \rightarrow$$

$$\rightarrow \quad pH = 4{,}66$$

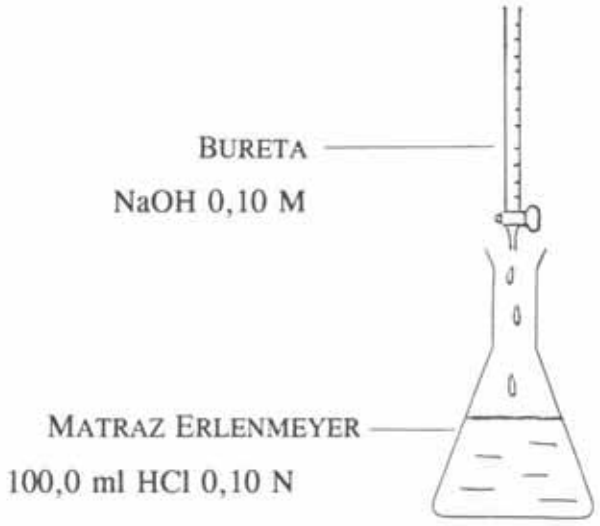
Si se añade mucha cantidad de ácido o de base, puede llegar a "romperse" la acción amortiguadora. La capacidad amortiguadora de estas disoluciones se define como la cantidad de equivalentes de ácido o base fuerte que hay que añadir a 1,00 l para que el pH varíe en una unidad.

Son muy importantes estas disoluciones en reacciones que necesitan un pH muy determinado, como son muchos procesos industriales y biológicos. Así, los jugos gástricos necesitan para la digestión un pH de 1,4 (a menores valores se sienten los efectos molestos de la acidez de estómago), y la sangre tiene un valor de pH = 7,4. En reacciones de fermentación es importante también (precisamente el concepto de pH lo propuso el danés Sörensen cuando trabajaba para la cervecera Carlsberg sobre 1909).

6.7. Indicadores ácido-base y valoración.

Valoración de una disolución es el hecho de determinar exactamente su concentración. En valoración ácido-base se hace uso de la propiedad según la cuál el pH de una disolución de ácido o de base cambia bruscamente al ir añadiendo base o ácido respectivamente, en las proximidades del punto de equivalencia (situación en la que el número de equivalentes de ácido y de base que se han mezclado es el mismo).

Como ejemplo, se representará el pH de una disolución de 100,0 ml de HCl 0,10 N que se van valorando, en función del volumen de valorante (NaOH 0,10 M) añadido.



a.- Al principio, antes de iniciar la valoración, se tiene únicamente HCl:

$$HCl \rightarrow Cl^- + H^+ \qquad [H^+] = 0{,}10\ M \Rightarrow pH = 1{,}0$$

b.- Antes de alcanzar el punto de equivalencia, por ejemplo para $V_{NaOH} = 50{,}0$ ml, se tiene:

	HCl	+ $NaOH$	→	Na^+ + Cl^- + H_2O
moles al principio:	$0{,}10 \cdot 0{,}10$	$0{,}10 \cdot 0{,}050$		
moles al final:	$5 \cdot 10^{-3}$	-		No se hidrolizan

$$pH = -\log [H^+] = -\log \frac{5 \cdot 10^{-3}\ mol}{0{,}150\ l} = 1{,}48$$

De la misma manera, se obtienen los siguientes valores:

V_{NaOH} (ml):	70	90	95	99,8
pH:	1,76	2,28	2,60	4,00

c.- En el punto de equivalencia, es decir, para $V_{NaOH} = 100{,}0$ ml, pH = 7,00.

d.- Una vez que se supera el punto de equivalencia, por ejemplo, para $V_{NaOH} = 101{,}0$ ml, se tiene:

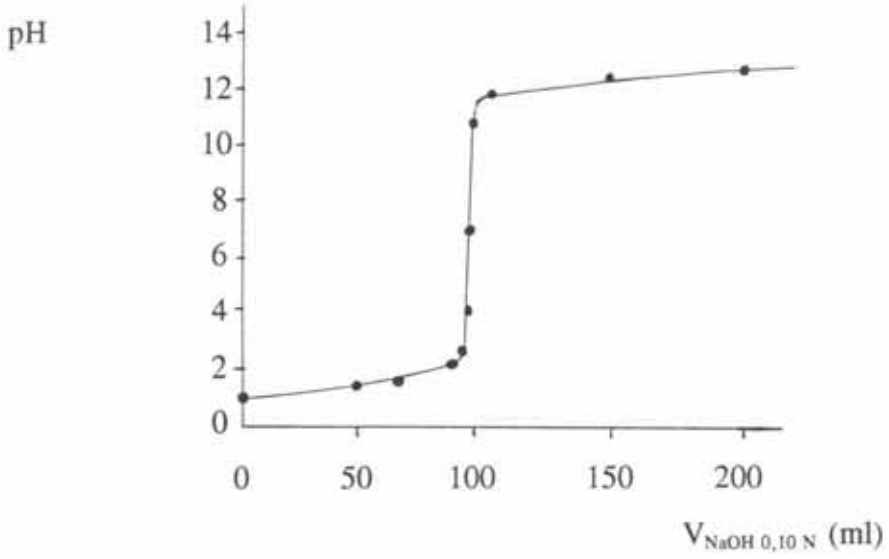
	HCl	+ $NaOH$	→	Na^+ + Cl^- + H_2O
moles al principio:	$0{,}10 \cdot 0{,}10$	$0{,}10 \cdot 0{,}101$		
moles al final:	-	10^{-4}		No se hidrolizan

$$[OH^-] = \frac{10^{-4} \text{ mol}}{0{,}201 \text{ l}} = 4{,}975 \cdot 10^{-4} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 14{,}00 - 3{,}30 = 10{,}70$$

De la misma manera, se obtienen los valores:

V_{NaOH} (ml):	110	150	200
pH:	11,67	12,30	12,52

Con los valores obtenidos en los anteriores apartados, se puede dibujar la curva de valoración correspondiente, en la que se observa el cambio brusco de pH en las proximidades al punto de equivalencia:



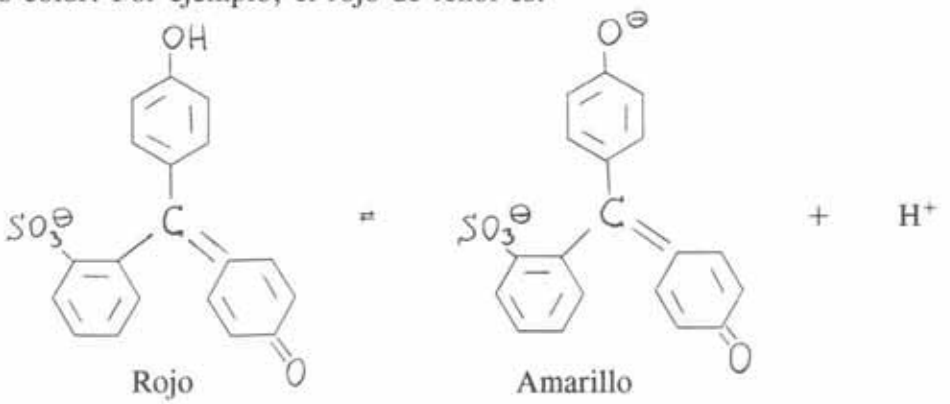
Si se valora un ácido débil con una base fuerte, se obtiene una curva similar, aunque el cambio de pH no es tan vertical y el pH en el punto de equivalencia, en vez de ser 7,00, es básico (por hidrólisis del anión A^-).

En el ejemplo numérico analizado, se conocía previamente la concentración del ácido, para poder calcular el pH. En la práctica es lo que se quiere calcular cuando se hacen valoraciones ácido-base en el Laboratorio, y para ello hay que detectar el punto de equivalencia. En el punto de equivalencia se cumple:

$$V_{ácido} \cdot N_{ácido} = V_{base} \cdot N_{base}$$

Para detectar el punto de equivalencia se utilizan indicadores ácido-base, que son

moléculas orgánicas de gran tamaño y normalmente con grupos aromáticos, que en pequeña cantidad (para no perturbar las reacciones) colorean bien la disolución y cuya base conjugada tiene distinto color. Por ejemplo, el rojo de fenol es:



Rojo Amarillo

De forma abreviada, este tipo de equilibrios se pueden escribir:

$$\underset{\text{Color 1}}{HIn} \rightleftharpoons \underset{\text{Color 2}}{In^-} + H^+$$

En medio más ácido predomina el color 1 y en medio más básico predomina el color 2, dado que, considerando el equilibrio de disociación de la especie HIn, que viene regido por la constante de disociación o de acidez K_{HIn}, se tiene:

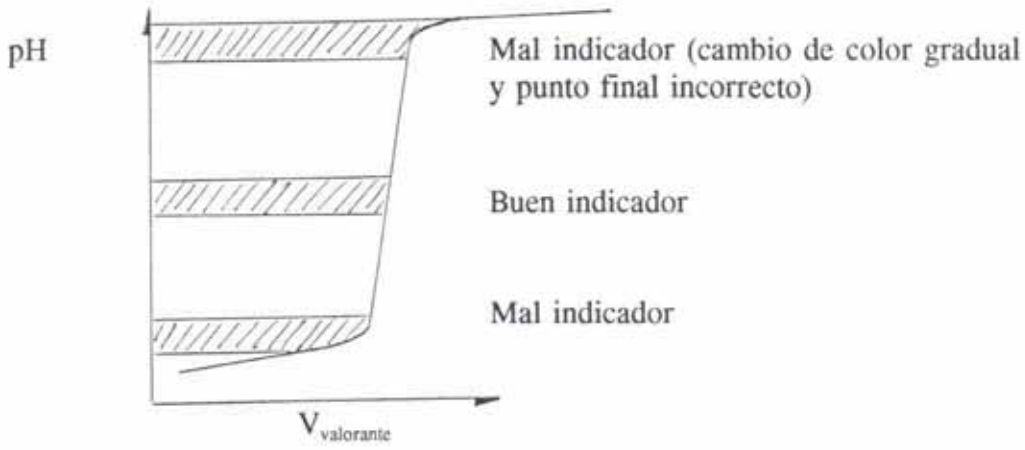
$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{K_{HIn}}{[H^+]}$$

Por tener distinta K_{HIn}, los intervalos de viraje de color son diferentes para cada indicador. Entre varios miles que hay conocidos, algunos de ellos son:

Indicador	Intervalo de viraje de pH	Cambio color ácido/base
Azul de timol	1,2 - 2,8	rojo / amarillo
Naranja de metilo	2,1 - 4,4	naranja / amarillo
Rojo de metilo	4,2 - 6,3	rojo / amarillo
Azul de bromotimol	6,0 - 7,6	amarillo / azul
Rojo de cresol	7,2 - 8,8	amarillo / rojo
Fenolftaleína	8,3 - 10,0	incoloro / rojo
Amarillo de alizarina	10,1 - 12,0	amarillo / rojo

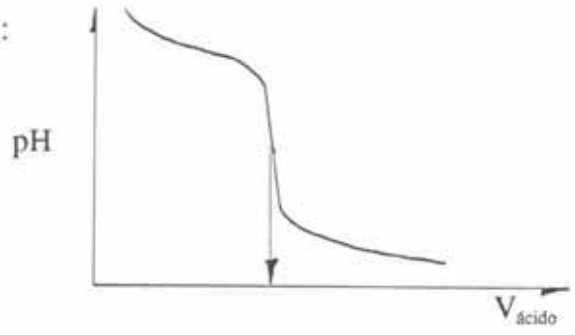
Antes de realizar una valoración, se conoce la concentración aproximada y por tanto

la zona aproximada de cambio de pH en el punto de equivalencia. Con ello se elige el indicador adecuado:



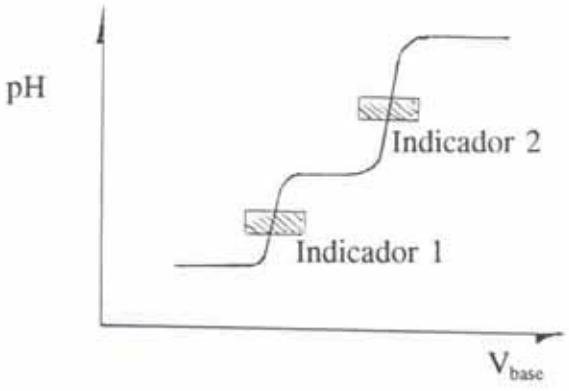
Otros ejemplos de valoraciones son:

Base débil con ácido fuerte:



punto equivalencia

Ácido diprótico con una base:



Hay dos puntos de equivalencia.

6.8. Equilibrios simultáneos ácido-base.

En muchos casos se dan simultáneamente varios equilibrios ácido-base, pero en general, el tratamiento cuantitativo puede simplificarse, como ya se ha analizado en algunos ejemplos. Así, en el cálculo del pH de una disolución de ácido débil, se vio que se desprecia

usualmente la disociación del agua:

Predomina la disociación: $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

Se desplaza hacia la izquierda la disociación: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

Otros casos son:

✓ Ácido fuerte y ácido débil (y de forma análoga para bases).

$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ predomina (salvo si está muy diluido)

$HA \rightarrow H^+ + A^-$ se desplaza hacia la izquierda y no se considera

✓ Ácidos débiles (y de forma similar para bases).

Si las concentraciones son similares, el más fuerte (K_a mayor) se considera la principal fuente de protones. El otro equilibrio está desplazado hacia la izquierda.

✓ Ácido y base.

Se analiza la neutralización que tiene lugar:

$$\underset{\text{Ácido}}{HA} + \underset{\text{Base}}{BOH} \rightarrow \underset{\text{Sal}}{A^- + B^+} + H_2O$$

Con el número de moles se determina si hay ácido o base en exceso y las posibles hidrólisis.

✓ Ácidos polipróticos (y de igual manera bases con varios grupos hidróxido).

Predomina la primera disociación (K_a mayor). Se muestra cómo se procede mediante un ejemplo:

Calcular las concentraciones de las seis especies existentes en disolución en una disolución saturada (0,10 M) de H_2S, sabiendo que $K_1 = 1{,}1 \cdot 10^{-7}$ y $K_2 = 1{,}0 \cdot 10^{-13}$.

Se dan los equilibrios:

$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+ \qquad K_1 = 1{,}1 \cdot 10^{-7}$

$HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+ \qquad K_1 = 1{,}0 \cdot 10^{-13}$

$H_2O \rightleftharpoons HO^- + H^+ \qquad K_w = 1{,}0 \cdot 10^{-14}$

Un planteamiento riguroso implica la resolución de cinco ecuaciones con cinco

incógnitas (la sexta especie es el agua):

Igualdad de carga: $[H^+] = [OH^-] + [HS^-] + 2 \cdot [S^{2-}]$

Igualdad de masa: $0{,}10 = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$

Constantes de equilibrio:

$$1{,}1 \cdot 10^{-7} = \frac{[HS^-] \cdot [H^+]}{[H_2S]}$$

$$10^{-13} = \frac{[S^{2-}] \cdot [H^+]}{[HS^-]}$$

$$10^{-14} = [OH^-] \cdot [H^+]$$

Se evita resolver estas ecuaciones, considerando que los protones proceden principalmente de la primera disociación (los otros dos equilibrios se desplazan hacia la izquierda):

$$1{,}1 \cdot 10^{-7} = \frac{[HS^-] \cdot [H^+]}{[H_2S]} = \frac{[H^+]^2}{0{,}1 - [H^+]} \approx \frac{[H^+]^2}{0{,}1} \rightarrow [H^+] = 1{,}05 \cdot 10^{-4}\ M$$

Buena aproximación

$$[HS^-] = 1{,}05 \cdot 10^{-4}\ M$$

$$10^{-13} = \frac{[S^{2-}] \cdot \cancel{[H^+]}}{\cancel{[HS^-]}} \rightarrow [S^{2-}] = 10^{-13}\ M$$

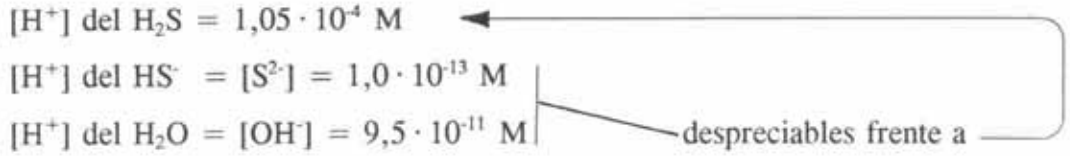
$$10^{-14} = [OH^-] \cdot [H^+] \rightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{1{,}05 \cdot 10^{-4}} = 9{,}5 \cdot 10^{-11}\ M$$

$$[H_2S] = 0{,}1 - 1{,}05 \cdot 10^{-4} - 10^{-13} = 0{,}1\ M$$

$$[H_2O] = \frac{(1000\ g - 3{,}4g) / 18\ g/mol}{1{,}0\ l} = 55{,}4\ M$$

(H_2S)

Se comprueba que la aproximación inicial es correcta:


[H+] del H2S = 1,05 · 10-4 M
[H+] del HS- = [S2-] = 1,0 · 10-13 M
[H+] del H2O = [OH-] = 9,5 · 10-11 M
despreciables frente a

TEMA 7. SOLUBILIDAD Y REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

7.1. Solubilidad de sólidos iónicos. Producto de solubilidad.

En el tema 3 ya se analizaron, de forma cualitativa, la solubilidad y mecanismos de las disoluciones. Los equilibrios de solubilidad son un caso particular de equilibrios heterogéneos, entre un soluto sin disolver y especies en disolución. Cuando un electrolito sólido se disuelve parcialmente en agua, se tiene:

$$M_aX_b\ (s) \quad \rightleftharpoons \quad a\ M^{b+}(ac) \quad + \quad b\ X^{a-}(ac)$$

En el equilibrio, se cumple la relación:

$$K_{P.S.} = [M^{b+}]^a \cdot [X^{a-}]^b$$

La constante $K_{P.S.}$ se denomina producto de solubilidad.

Es importante en este punto no confundir los términos disociación y dilución. La glucosa por ejemplo, se disuelve en agua sin disociarse (no es electrolito), y una sal puede ser poco soluble y totalmente disociada porque lo poco que está disuelto esté disociado.

Al producto $[M^{b+}]^a \cdot [X^{a-}]^b$ se denomina en general, producto iónico. En el equilibrio, coincide con el producto de solubilidad. Si es mayor que el producto de solubilidad, se dará la precipitación.

La solubilidad, que como ya se ha mencionado en el tema 3, es la concentración de soluto en una disolución saturada, o la máxima cantidad de soluto que se puede disolver en una cantidad de disolvente, a una temperatura dada, puede obtenerse para sales en función de $K_{P.S.}$:

$$(a \cdot S)^a \cdot (b \cdot S)^b = K_{P.S.}$$

$$a^a \cdot b^b \cdot S^{(a+b)} = K_{P.S.} \quad \rightarrow \quad S = \sqrt[a+b]{K_{P.S.} / (a^a \cdot b^b)}$$

La solubilidad S se suele expresar en mol/l ó g/l. Así, por ejemplo, a 25 °C, la solubilidad del AgCl en agua, dado que $K_{P.S.} = 1{,}72 \cdot 10^{-10}$, es:

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1{,}72 \cdot 10^{-10} \quad \rightarrow \quad S = \sqrt{1{,}72 \cdot 10^{-10}} = 1{,}31 \cdot 10^{-5}\ M$$

$1{,}31 \cdot 10^{-5}$ mol/l $\cdot$ (107,9 + 35,5) g/mol $= 1{,}86 \cdot 10^{-3}$ g/l

A 25 °C, por lo tanto, pueden disolverse en agua pura 1,86 mg de AgCl por litro.

En agua, se dice que las sales en general son:

insolubles	→	$S < 1$ mg/l
poco solubles	→	$S \approx 1$ g/l
muy solubles	→	$S > 10$ g/l

Por otra parte, la solubilidad de una sal no se puede predecir a priori, sin conocer su producto de solubilidad.

7.2. Factores que afectan a la solubilidad de sólidos iónicos.

Ya se analizó en el tema 3 la influencia de la temperatura, que influye de distinta forma según el proceso de disolución sea exotérmico o endotérmico. Otros factores que influyen en la solubilidad de sólidos iónicos son:

✓ Efecto del ion común.

Por la presencia en el medio de aniones o cationes comunes con los del sólido, disminuye su solubilidad. Así, por ejemplo, antes se calculó que la solubilidad del AgCl a 25 °C en agua es de $1{,}86 \cdot 10^{-3}$ g/l: en una disolución acuosa de NaCl 0,01 M, la solubilidad es:

$$1{,}72 \cdot 10^{-10} = S \cdot (S + 0{,}01) \approx 0{,}01 \cdot S \rightarrow S = 1{,}72 \cdot 10^{-10} / 0{,}01 = 1{,}72 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Buena aproximación

Se observa que la solubilidad disminuye respecto del caso anterior unas mil veces.

✓ pH.

Principalmente por la formación de ácidos o hidróxidos. Por ejemplo, el $CaCO_3$ aumenta de solubilidad al aumentar la acidez:

$$CaCO_3\ (s) \rightleftharpoons Ca^{2+}\ (ac) + CO_3^{2-}\ (ac)$$

$$CO_3^{2-}\ (ac) + 2\ H_2O\ (l) \rightleftharpoons \underbrace{CO_2\ (g) + H_2O\ (l)}_{H_2CO_3} + 2\ OH^-\ (ac)$$

$$CO_3^{2-}\ (ac) + 2\ H^+\ (ac) \rightleftharpoons H_2CO_3\ (ac)$$

Al aumentar la acidez, las dos últimas reacciones, que son dos formas de expresar el mismo efecto, se desplazan hacia la derecha, con lo que se reduce la concentración de anión carbonato libre en disolución y la primera reacción (de disolución del carbonato cálcico) se

desplaza hacia la derecha.

Un ejemplo cuantitativo que demuestra la variación de la solubilidad con el pH es el siguiente:

La solubilidad del $Mg(OH)_2$ a 25 °C, dado que su $K_{P.S.}$ es $8,9 \cdot 10^{-12}$ es:

- En agua pura, $S \cdot (2 \cdot S)^2 = 8,9 \cdot 10^{-12}$

$S = 1,3 \cdot 10^{-4}$ M

No se consideran los OH^- del agua, porque el equilibrio $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ se desplaza hacia la izquierda.

- En disolución de pH = 12,0, $S \cdot (0,01 + 2 \cdot S)^2 = 8,9 \cdot 10^{-12}$

$S \cdot 0,010^2 = 8,9 \cdot 10^{-12} \Rightarrow S = 8,9 \cdot 10^{-8}$ M

Se debe en realidad la variación de solubilidad al efecto del ion común.

✓ Efecto salino.

No se analiza de forma cuantitativa, pero aumenta la solubilidad en presencia de otros iones porque por interacciones electrostáticas algunos iones de la sal no se comportan de forma activa al estar rodeados e interaccionando con otros.

iv.- Formación de complejos estables con los aniones o cationes de la sal.

Aumenta la solubilidad, según el principio de Le Châtelier:

$$AgCl\ (s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$$Ag^+ + 2\ NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$$

7.3. Reacciones de precipitación.

Las reacciones de precipitación son reacciones en las que el producto de reacción es un sólido parcialmente soluble. Se puede predecir si se producirá precipitación:

En equilibrio (disolución saturada): $[M^{b+}]^a \cdot [X^{a-}]^b = K_{P.S.}$

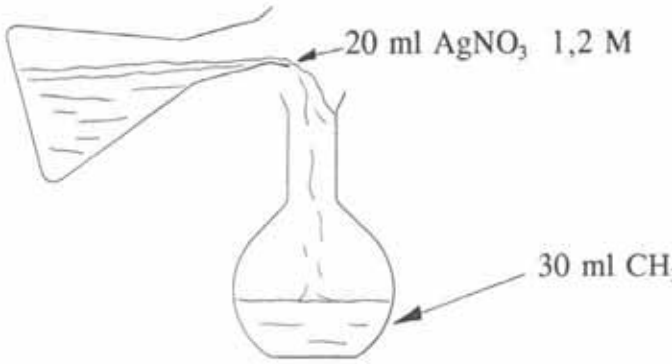
En disolución insaturada: $[M^{b+}]^a \cdot [X^{a-}]^b < K_{P.S.} \Rightarrow$ No hay precipitación

En disolución sobresaturada (inestable): $[M^{b+}]^a \cdot [X^{a-}]^b > K_{P.S.} \Rightarrow$ Habrá precipitación

Ejemplo:

El acetato de plata tiene un producto de solubilidad de $2,3 \cdot 10^{-3}$, y el ácido acético

una constante de acidez de $1,8 \cdot 10^{-5}$ .Sobre 30,0 ml de una disolución 1,4 M de ácido acético se vierten 20,0 ml de una disolución 1,2 M de nitrato de plata, ¿se producirá precipitación?.



$$AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$$

$$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$$

$$[Ag^+] = \frac{0,020 \cdot 1,2}{0,050} = 0,48 \text{ M}$$

$$K_a = \frac{[Ac^-] \cdot [H^+]}{[HAc]} = \frac{[Ac^-]^2}{[HAc]_0 - [Ac^-]} \approx \frac{[Ac^-]^2}{[HAc]_0} \rightarrow$$

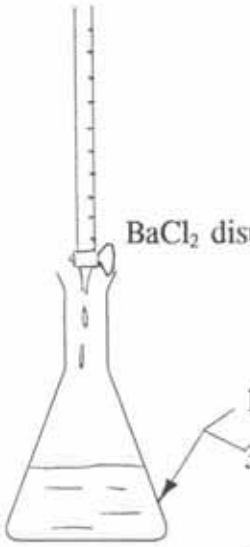
Buena aproximación

$$\rightarrow \quad [Ac^-] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,030 \cdot 1,4}{0,050}} = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[Ag^+] \cdot [Ac^-] = 1,87 \cdot 10^{-3} < 2,3 \cdot 10^{-3} \rightarrow \text{No precipita.}$$

A veces se produce precipitación fraccionada, que se aplica en análisis químicos: añadiendo lentamente una disolución que contiene un catión, se precipita una sal de un anión de la disolución en la que hay varios aniones, o viceversa, produciéndose una precipitación escalonada hasta la precipitación simultánea. Se analizará con un ejemplo:

Sobre una disolución formada con 120 ml de NaF 0,40 M y 360 ml de Na_2SO_4 0,40 M, se añade lentamente $BaCl_2$ disuelto, que se supondrá que no afecta al volumen total de disolución. Indicar qué sal precipita primero, el $BaSO_4$ o el BaF_2, y calcular la concentración del anión que precipita primero cuando empiece a hacerlo el segundo.



$K_{P.S.}\ (BaSO_4) = 1{,}5 \cdot 10^{-9}$

$K_{P.S.}\ (BaF_2) = 1{,}7 \cdot 10^{-6}$

$$[Ba^{2+}]_{\text{para pptar. el BaSO4}} = \frac{1{,}5 \cdot 10^{-9}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{1{,}5 \cdot 10^{-9}}{\frac{0{,}360 \cdot 0{,}40}{0{,}360+0{,}120}} = \frac{1{,}5 \cdot 10^{-9}}{0{,}30} = 5 \cdot 10^{-9}\ M$$

$$[Ba^{2+}]_{\text{para pptar. el BaF2}} = \frac{1{,}7 \cdot 10^{-6}}{[F^-]^2} = \frac{1{,}7 \cdot 10^{-6}}{\left(\frac{0{,}120 \cdot 0{,}40}{0{,}360+0{,}120}\right)^2} = \frac{1{,}7 \cdot 10^{-6}}{0{,}10^2} = 1{,}7 \cdot 10^{-4}\ M$$

Se alcanza primero la concentración de catión bario (II) necesaria para que precipite el sulfato correspondiente. Cuando el fluoruro de bario empiece a precipitar, como $[SO_4^{2-}]$ va disminuyendo, cada vez queda más $[Ba^{2+}]$ libre, hasta que:

$$[SO_4^{2-}] = \frac{1{,}5 \cdot 10^{-9}}{1{,}7 \cdot 10^{-4}} = 8{,}8 \cdot 10^{-6}\ M$$

Es decir, ya ha precipitado en ese momento casi todo el sulfato.

TEMA 8. TERMODINÁMICA QUÍMICA

8.1. Introducción a la Termodinámica.

La Termodinámica es la parte de la Física dedicada al estudio de la energía y sus transformaciones. Es importante su uso en Química, principalmente en el estudio de:

- Energía puesta en juego en una reacción química. En muchos casos interesa conocer el calor desprendido o el que hay que suministrar, o aplicar el principio de Le Châtelier para saber hacia dónde se desplazará un equilibrio con la temperatura.

- Predicción de la espontaneidad de las reacciones.

- Cálculo de constantes de equilibrio (y con ello rendimientos), ya que son consecuencia de planteamientos termodinámicos.

La Termodinámica trata sólo sistemas en los que las propiedades macroscópicas permaneces constantes, de forma que no se pueden emplear los razonamientos termodinámicos para estudiar la velocidad con la que transcurre una reacción. Así, una reacción puede ser muy espontánea pero muy lenta. A nivel industrial será importante estudiar inicialmente la espontaneidad y energía implicada en una reacción, y ya posteriormente su rentabilidad (incluyendo la cinética).

Conviene recordar y familiarizarse con ciertos términos termodinámicos básicos que se resumen seguidamente.

Normalmente se estudian sistemas (partes del Universo), que pueden ser:

- Aislados; no intercambian ni materia ni energía con el medio.

- Cerrados; intercambian sólo energía.

- Abiertos; pueden intercambiar energía y materia.

En Química, los alrededores suelen estar bien delimitados por el recipiente en el que se produce la reacción (reactor).

La descripción de un sistema termodinámico viene dada por variables o funciones de estado (entre las que presión, temperatura, volumen y composición son las más importantes), que dependen sólo del estado del sistema y no de cómo se ha alcanzado (historia). Al cambiar el estado de un sistema, la variación de las funciones de estado depende sólo de los estados inicial y final del sistema.

Las funciones de estado no son independientes, están relacionadas por ecuaciones de estado. Por ejemplo, la ecuación de estado del gas ideal es $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$.

8.2. Primer principio de la Termodinámica.

Es el principio de la conservación de energía. Se puede enunciar por ejemplo de la forma "La energía del Universo es constante, ni se crea ni se destruye". De forma concisa, sin considerar otros tipos de energía, se expresa:

$$\Delta E = Q - W$$

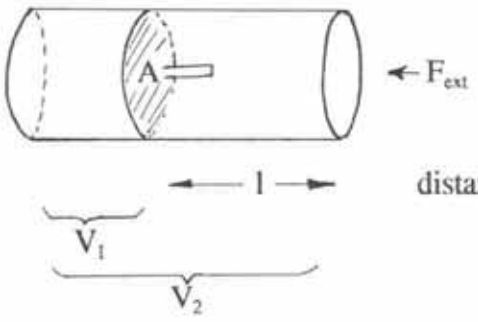
Es decir, la variación de energía interna de un sistema, ΔE, que es la energía cinética y potencial de todas las partículas que constituyen el sistema y que es una función de estado, es igual al calor absorbido menos el trabajo realizado. De esta forma, la energía absoluta no se puede medir, pero su variación sí, en función del trabajo realizado por el sistema y la energía recibida en forma de calor. El convenio de signos seguido es:

ΔE ó Q: +, absorbido por el sistema del medio
- , liberado por el sistema al medio

W: + ,del sistema contra el medio (expansión)
- , del medio contra el sistema (compresión)

Para recordar este convenio se puede pensar en la máquina de vapor: lo que interesa (+) es saber el trabajo que puede realizar y la energía (por combustión de carbón) que necesita.

Otra forma de expresar el primer principio, considerando la expansión de un gas en un émbolo frente a una presión externa p_{ext}, es:



distancia recorrida por el pistón

$p_{ext} = F_{ext} / A$

$$W = l \cdot F_{ext} = l \cdot A \cdot p_{ext} = p_{ext} \cdot \Delta V$$

$$dW = p \cdot dV$$

De donde: $dE = dQ - p \cdot dV$

8.3. Entalpía y capacidad calorífica.

Si se procede a presión constante se tiene que $\Delta E = Q_p - p \cdot \Delta V$, donde Q_p es el calor absorbido a presión constante. A partir de esa expresión, se puede considerar también que: $Q_p = \Delta E + p \cdot \Delta V$; es decir, el calor absorbido a presión constante se utiliza para aumentar la energía interna del sistema y realizar un trabajo de expansión.

La entalpía, H, se define como $H = E + p V$, de donde:

$$\Delta H = \Delta E + p \cdot \Delta V$$

Se observa así que Q_p es lo mismo que ΔH, aunque en Química se emplea más este último término. Muchas reacciones químicas se producen a presión constante de una atmósfera.

La capacidad calorífica se define como el calor necesario para aumentar la temperatura de una sustancia 1 K. Si se trata de un mol de sustancia se habla de capacidad calorífica molar, y si es un gramo, de calor específico.

A volumen constante:

$$C_V = \frac{1}{n}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_V \quad \rightarrow \quad Q_V = n \cdot \int C_V \cdot dT = n \cdot C_V \cdot \Delta T$$

A presión constante:

$$C_p = \frac{1}{n}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p \quad \rightarrow \quad Q_p = n \cdot \int C_p \cdot dT = n \cdot C_p \cdot \Delta T$$

Los subíndices V y p quieren decir que se opera a volumen o a presión constante, respectivamente. En los cálculos anteriores, al realizar las integraciones correspondientes, se ha considerado la aproximación de que la capacidad calorífica molar, a volumen o a presión constante, es constante con la temperatura.

Teniendo en cuenta que $Q = \Delta E + p \cdot \Delta V$, queda:

$$Q_V = \Delta E = n \cdot C_V \cdot \Delta T$$

$$Q_p = \Delta H = n \cdot C_p \cdot \Delta T$$

Normalmente se trabaja con Q_p. Para pasar a Q_V se procede:

✓ En gases: $Q_p = Q_V + p \cdot \Delta V = Q_V + R \cdot T \cdot \Delta n$

donde Δn es la variación del número de moles de gas en la reacción

✓ En líquidos y sólidos, por ser poco compresibles: $Q_p \approx Q_V$.

Ejemplos:

⊠ Para fundir 1,00 mol de hielo a 0 °C y presión constante de 1,00 atm, se precisan 1440 cal. Los volúmenes molares del hielo y del agua a esa temperatura son 0,0196 l y 0,0180 l, respectivamente. Calcular la variación de entalpía y de energía interna en el proceso.

$$H_2O\ (s) \rightarrow H_2O\ (l) \qquad Q_p = \Delta H = 1440 \text{ cal}$$

$$\Delta H = \Delta E + p \cdot \Delta V$$

$$p \cdot \Delta V = 1 \text{ atm} \cdot (0{,}0180 - 0{,}0196) 1 \cdot \frac{1{,}99 \text{ cal / mol} \cdot \text{K}}{0{,}082 \text{ atm} \cdot \text{l /mol} \cdot \text{K}} = - 0{,}039 \text{ cal}$$

$$\Delta E = 1440 \text{ cal}$$

⊠ Para la reacción: C (grafito) + ½ O_2 (g) → CO (g) , a 25 °C y 1 atm, se desprenden 2200 cal por gramo de C. ¿ Cuánto valen ΔE y ΔH si el volumen molar del carbono (grafito) es $5,3 \cdot 10^{-3}$ l/mol ?

ΔH = -2200 cal/g · 12 g/mol = -26400 cal/mol

Como Δn = + ½ → - 26400 cal/mol = ΔE + ½·[1,99 cal/mol · K]·298 K, de donde ΔE = -26697 cal/mol

Si no se hubiera hecho la aproximación en la consideración de $p \cdot \Delta V$, el resultado de la variación de energía interna sería:

$$-26400 \text{ cal/mol} = \Delta E + \tfrac{1}{2} \cdot 1,99 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K} - 5,3 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{mol}} \cdot 1 \text{ atm} \cdot \frac{1,99 \text{ cal}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{l}}$$

De donde: ΔE = -26400 cal/mol -297 cal/mol + 0,1 cal/mol = -26697 cal/mol

Observándose así que la aproximación de no considerar los volúmenes de sólidos y líquidos cuando intervienen gases es correcta.

8.4. Termoquímica.

La Termoquímica es la parte de la Termodinámica que se ocupa del estudio del intercambio de calor en las reacciones químicas. Mientras no se indique lo contrario, se entenderá que se habla del calor de reacción a presión constante, es decir, ΔH.

La ley de Hess es una aplicación del primer principio de la Termodinámica, según la cuál, la variación de entalpía que tiene lugar en una reacción sólo depende de la naturaleza de los reactivos y los productos, siendo independiente del número y naturaleza de pasos intermedios que haya entre ellos.

Esta ley permite que se pueda simplificar mucho en el cálculo de ΔH de reacciones. Así, no es necesario tabular el ΔH de cada reacción química, dado que se pueden calcular a partir de unos cuantos que sí están tabulados. Son los ΔH_f^o : variación de entalpía estándar de formación , es decir, la que acompaña al proceso de formación de un mol de sustancia a partir de sus elementos puros, también en estado estándar.

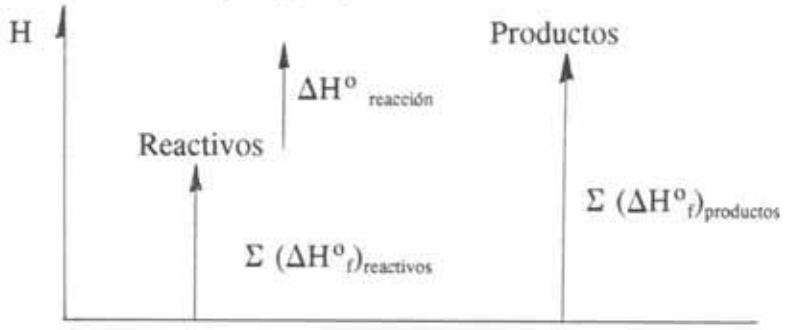
El estado estándar de una sustancia es el estado físico que es la forma (alotrópica en elementos y polimórfica en compuestos) más estable a 1 atm y a una temperatura dada (si no se indica nada, se entiende que es 25 °C ≡ 298 K). Por ejemplo, los estados estándar de los elementos bromo, carbono y cloro, son, respectivamente:

Br_2 (l) C (grafito) Cl_2 (g)

Así, para cualquier reacción se tiene que:

$$\Delta H^o_{\text{reacción}} = \Sigma\,(\Delta H^o_f)_{\text{productos}} - \Sigma\,(\Delta H^o_f)_{\text{reactivos}}$$

En una reacción endotérmica, por ejemplo:



Ejemplos:

⊠ Experimentalmente, en un calorímetro, se determina que en la oxidación del grafito con oxígeno, para dar anhídrido carbónico, la variación de entalpía estándar es -94,05 kcal/mol. ¿Cuánto vale la variación de entalpía de formación estándar del anhídrido carbónico?.

$$C\ (\text{grafito}) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g)$$

$\Delta H^o = -94{,}05$ kcal/mol $= \Delta H^o_f\,(CO_2) - \Delta H^o_f\,(C) - \Delta H^o_f\,(O_2) = \Delta H^o_f\,(CO_2) - 0 - 0$

Así se van tabulando los distintos ΔH^o_f .

⊠ Calcular ΔH^o en la combustión del metano.

$$CH_4\ (g) + 2\ O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) + 2\ H_2O\ (l)$$

$$\Delta H^o = \Delta H^o_f\,(CO_2) + 2 \cdot \Delta H^o_f\,(H_2O) - \Delta H^o_f\,(CH_4) - 2 \cdot \Delta H^o_f\,(O_2) =$$
$$= -94{,}05 + 2 \cdot (-68{,}32) - (-17{,}89) - 2 \cdot 0 = -212{,}8 \text{ kcal/mol}$$

Se trata de un proceso exotérmico.

⊠ Calcular el ΔH^o de hidrogenación del etileno, conociendo los siguientes datos:

I / $C_2H_4\ (g) + 3\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ CO_2\ (g) + 2\ H_2O\ (l)$ $\quad \Delta H^o_I = -337$ kcal

II / $H_2\ (g) + \frac{1}{2}\ O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (l)$ $\quad \Delta H^o_{II} = -68{,}3$ kcal

III / $C_2H_6\ (g) + 7/2\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ CO_2\ (g) + 3\ H_2O\ (l)$ $\quad \Delta H^o_{III} = -372{,}8$ kcal

Reacción: C_2H_4 (g) + H_2 (g) → C_2H_6 (g)

Equivale a las reacciones I + II - III, por lo que:

ΔH^o = -337 + (-68,3) - (-372,8) = -32,5 kcal

⊠ Una aplicación es el cálculo de entalpías (o energías) de enlace, que se definen de la forma:

X - Y (g) → X (g) + Y (g) ΔH (enlace X-Y)

El signo de ΔH (enlace) es: > 0 si se considera su ruptura

< 0 si se considera su formación

Así, ¿cuál será la energía media de enlace C-Cl en el CCl_4?.

Datos: ΔH^o_f CCl_4 (l) = -139,5 kJ/mol

ΔH^o_{vap} CCl_4 = 30,5 kJ/mol

$\Delta H^o_{subl.}$ grafito = 715 kJ/mol

ΔH^o_{enlace} Cl-Cl = 242 kJ/mol

Si se considera (por definición de entalpía de enlace), la reacción:

C (g) + 2 Cl_2 (g) → Cl_4C (g)

$\Delta H^o_{reacción} = 4 \cdot \Delta H^o_{enlace}$ Cl-C + $2 \cdot \Delta H^o_{enlace}$ Cl-Cl

Por otra parte, considerando los siguientes procesos:

C (grafito) + 2 Cl_2 (g) → Cl_4C (l)	ΔH^o_f CCl_4 (l)
C (grafito) → C (g)	- $\Delta H^o_{subl.}$ grafito
CCl_4 (l) → CCl_4 (g)	ΔH^o_{vap} CCl_4

Se tiene que:

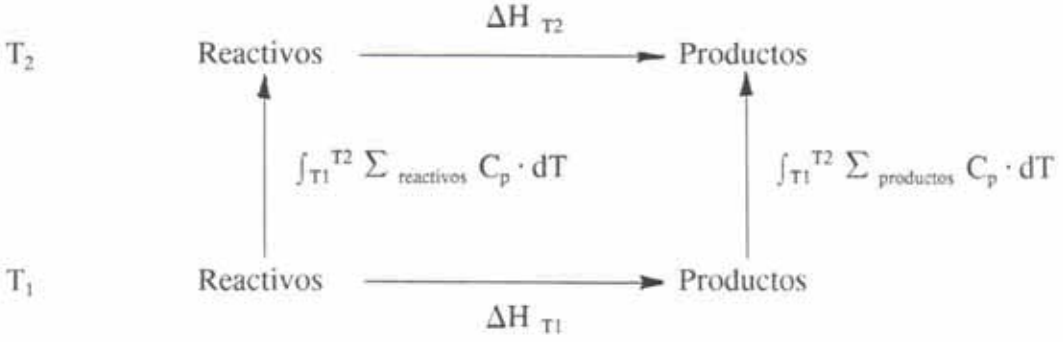
$\Delta H^o_{reacción} = \Delta H^o_f$ CCl_4 (l) - $\Delta H^o_{subl.}$ grafito + ΔH^o_{vap} CCl_4 = - 824 kJ/mol

De esta forma: $-824 = 4 \cdot \Delta H^o_{enlace}$ Cl-C + $2 \cdot 242$

Y se obtiene que ΔH^o_{enlace} Cl-C = -1308/4 = -327 kJ/mol

Es un valor negativo porque implica la formación del enlace. Para esta energía de enlace se encuentra tabulado el valor 338 kJ/mol, que es el valor medio de una serie de distintas moléculas que se han considerado con enlace C-Cl.

⊠ Una última aplicación de la ley de Hess que se analiza es la ley de Kirchoff, que permite relacionar los ΔH a varias temperaturas. De forma esquemática:



De esta manera, la variación de entalpía de una reacción, a una temperatura T_2, en función de la variación de entalpía a otra temperatura, T_1, queda:

$$\Delta H_{T2} = \Delta H_{T1} + \int_{T1}^{T2} \Delta C_p \cdot dT$$

Donde $\Delta C_p = \Sigma_{\text{productos}} C_p - \Sigma_{\text{reactivos}} C_p$

8.5. Segundo y tercer principios de la Termodinámica.

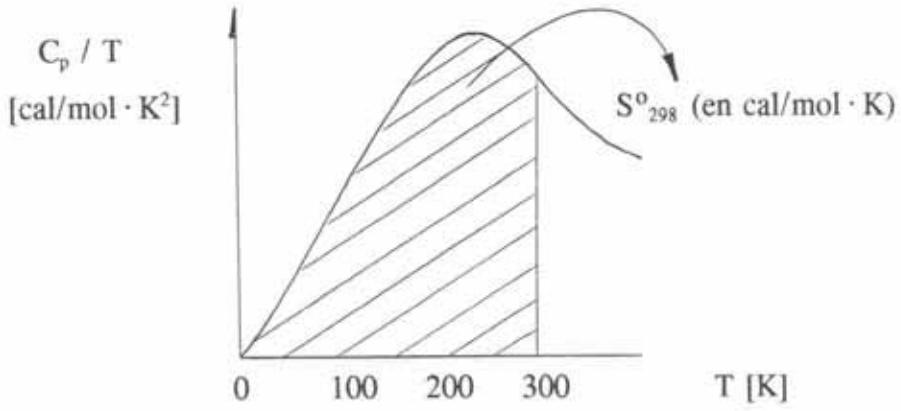
Aunque muchas veces los procesos exotérmicos (implican disminución de energía) son espontáneos, no siempre lo son, y existen también reacciones endotérmicas (que implican un aumento de energía). También, por ejemplo, dos gases se difunden espontáneamente el uno en el otro, aunque el proceso no implique variación de energía. Es decir, el cambio de energía no es el único criterio para la espontaneidad de una reacción. Los sistemas tienden a la mínima energía (cesión de calor) y a aumentar el desorden.

El segundo principio se enuncia de varias formas:

- Hay una tendencia del conjunto de sistemas a desordenarse más.
- La entropía del Universo aumenta.

La entropía, S, es una función de estado (no depende de la historia del sistema) y es una medida del desorden. Si $\Delta S > 0$, el desorden aumenta.

A diferencia de la entalpía o la energía interna, de las que sólo se pueden medir incrementos, sí se puede hablar de entropías absolutas, gracias al tercer principio de la Termodinámica, según el cual, la entropía de un sólido cristalino perfecto (con ausencia de desorden e imperfecciones) es cero en el cero absoluto de temperatura (T=-273 K). De esta manera: $\Delta S_{0\to T} = S_T - S_0 = S_T - 0 = S_T$, pudiéndose así calcular entropías absolutas estándar, S^o:



$$\Delta S = \int_0^T \frac{dQ}{T} = \int_0^T \frac{C_p}{T}\, dT = S_T$$

a p constante

En realidad, de forma más precisa, $dS = d\,Q_{rev}/T$, siendo Q_{rev} el calor absorbido de forma reversible. Un proceso es reversible si se realiza de forma que de un momento a otro las funciones de estado del sistema sólo difieren una cantidad infinitesimal, de forma que la dirección del proceso puede ser invertida por un cambio infinitesimal en sentido contrario en el medio.

En una reacción química del tipo $a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$, la variación de entropía es: $\Delta S^o = (c \cdot S^o_C + d \cdot S^o_D) - (a \cdot S^o_A + b \cdot S^o_B)$

8.6. Entropía y cambios de energía libre.

Según el segundo principio, un proceso es espontáneo si:

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{medio} > 0$$

Para aplicarlo cuantitativamente, es más conveniente operar con parámetros que dependan únicamente del sistema y no del medio. Así, se procede:

$$\Delta S_{medio} = \frac{\text{calor absorbido por el medio}}{T} = -\frac{\Delta H_{sistema}}{T}$$

a T constante — a p constante — calor absorbido por el sistema

Y finalmente queda:

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sistema} - \frac{\Delta H_{sistema}}{T}$$

De donde, despejando, se obtiene:

$$- T \cdot \Delta S_{total} = - T \cdot \Delta S_{sistema} + \Delta H_{sistema}$$

Se define otra función de estado termodinámico, que se conoce como energía libre de Gibbs, G, de forma que: $G = H - T \cdot S$.

A temperatura constante: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

Es decir, $\Delta G_{sistema} = - T \cdot \Delta S_{total}$ (a p y T constantes).

De esta forma, a partir de una propiedad única del sistema (ΔG), es más sencillo predecir la espontaneidad de un proceso, no siendo necesario recurrir a la variación de entropía del medio. A presión y temperatura constante, los procesos pueden ser:

$\Delta G < 0 \Rightarrow$ cambio espontáneo

$\Delta G > 0 \Rightarrow$ cambio no espontáneo

$\Delta G = 0 \Rightarrow$ sin cambio neto

En conclusión, y teniendo en cuenta la expresión de la variación de energía libre de Gibbs, dos fuerzas impulsan las reacciones químicas:

✓ Formación de sustancias más estables, es decir, teniendo los productos menor contenido calorífico que los reactivos ($\Delta H < 0$).

✓ Formación de productos con más desorden que los reactivos ($\Delta S > 0$).

ΔG es la fuerza química global, que contiene las dos anteriores. es una magnitud que establece el criterio de espontaneidad.

⊠ Por ejemplo, para el cambio de estado: H_2O (s) → H_2O (l) , las variaciones de entalpía y de entropía son $\Delta H = 6{,}008$ kJ/mol (proceso endotérmico) y $\Delta S = 21{,}99$ J/molK (aumenta el desorden). Según estos valores, la variación de energía libre de Gibbs es:

$$\Delta G = 6008 \text{ J/mol} - T \cdot 21{,}99 \text{ J/mol} \cdot K$$

En el equilibrio $\Delta G = 0$, de forma que $T_{equilibrio} = [6008 / 21{,}99]$ K = 273 K

A T > 273 K → fusión espontánea (prevalece el aumento de desorden)

A T < 273 K ⇒ fusión no espontánea y sí lo es la solidificación (prevalece la disminución de energía).

Si no se dan capacidades caloríficas, que es el caso más usual en primera aproximación a estudios termodinámicos del tipo de los analizados, se desprecian los cambios de ΔH y ΔS con la temperatura.

8.7. Termodinámica y equilibrio químico.

No se demostrará, pero la constante de equilibrio es una consecuencia de planteamientos termodinámicos, de forma que para una reacción del tipo:

$$a\,A\,(g) + b\,B\,(g) \rightleftharpoons c\,C\,(g) + d\,D\,(g)$$

Se cumple la relación:

$$\Delta G = \Delta G^o + R \cdot T \cdot \ln \frac{p_C^{\,c} \cdot p_D^{\,d}}{p_A^{\,a} \cdot p_B^{\,b}}$$

[cada p es en realidad p/1 atm]

Es decir, $\Delta G = \Delta G^o + R \cdot T \cdot \ln Q_p$.

Como en el equilibrio $\Delta G_{T,p} = 0$, se deduce que:

$$\Delta G^o = - R \cdot T \cdot \ln K_p$$

El superíndice ^{o} indica condiciones estándar (cada presión de 1 atm y la temperatura constante).

Se demuestra así, como ya se había comentado en temas anteriores, que K_p es constante a una temperatura dada.

En reacciones en disolución líquida se cumple : $\Delta G^o = - R \cdot T \cdot \ln K_C$, donde en esta caso la condición estándar supone que las concentraciones de todas las especies son 1 M.

De las ecuaciones anteriores se puede deducir la ley de Van't Hoff:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\Delta H_2^o}{R \cdot T_2} - \frac{\Delta S_2^o}{R} &= - \ln K_2 \\ \frac{\Delta H_1^o}{R \cdot T_1} - \frac{\Delta S_1^o}{R} &= - \ln K_1 \end{aligned}\right\} \quad \ln \frac{K_1}{K_2} = - \frac{\Delta H^o}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

[suponiendo ΔH constante con T]

Ejemplo: para la reacción $H_2\,(g) + I_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,HI\,(g)$, calcular K_p a 298 K y ΔS^o, sabiendo que $K_p\,(736{,}8\ K) = 45{,}8$.

Datos (a 298 K): $\Delta G_f^o\,(HI,g) = 1{,}3$ kJ/mol y $\Delta G_f^o\,(I_2,g) = 19{,}4$ kJ/mol

$$\Delta G^o = 2 \cdot \Delta G_f^o\,(HI,g) - \Delta G_f^o\,(H_2,g) - \Delta G_f^o\,(I_2,g) =$$

$$= 2 \cdot 1{,}3 - 0 - 19{,}4 = -16{,}8\ kJ/mol$$

$$\ln K_p = \frac{\Delta G^o}{-R \cdot T} = \frac{-16{,}8 \cdot 10^3\ J\ /\ mol}{(-8{,}36\ J/mol \cdot K) \cdot 298\ K} = 6{,}74 \rightarrow K_p = 849$$

$$\ln \frac{849}{45{,}8} = -\frac{\Delta H^o}{8{,}36\ J/mol \cdot K}\left(\frac{1}{298\ K} - \frac{1}{736{,}8\ K}\right) \rightarrow \Delta H^o = -12{,}1\ kJ/mol$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T \cdot \Delta S^o \rightarrow -16{,}8\ kJ/mol = -12{,}1\ kJ/mol - 298\ K \cdot \Delta S^o$$

$$\Delta S^o = 0{,}016\ kJ/mol \cdot K \equiv 16\ J/mol \cdot K$$

Con datos de entropía tabulados se obtiene: $\Delta S^o = 2 \cdot 206$ (del HI) - 131 (del H_2) - 261 (del I_2) $= 20$ J/mol · K. Se observa que es un valor muy próximo al calculado (en el que se ha supuesto por ejemplo, que ΔH es constante con la temperatura).

TEMA 9. ELECTROQUÍMICA

9.1. Procesos electroquímicos.

Los procesos electroquímicos son aquéllos en los que hay una relación entre energía eléctrica y reacción química. De su estudio se ocupa la Electroquímica. Son siempre reacciones de oxidación-reducción o redox (con transferencia de electrones), por lo que es conveniente conocer bien cómo se ajustan este tipo de reacciones y conceptos relacionados. De forma esquemática:

Oxidación (aumenta el número de oxidación)

Oxidante o ⟵ Reductor o

sustancia oxidada + n electrones ⟶ Sustancia reducida

Reducción (se reduce el número de oxidación)

Los procesos electroquímicos pueden ser:

▣ Electrolisis o pilas (celdas) electrolíticas. Consisten en la realización de una reacción redox por aplicación de una corriente eléctrica. Tiene importancia histórica, en el desarrollo de ideas acerca de la naturaleza eléctrica de la materia, y además importancia industrial para:

✓ Obtención de ciertas sustancias químicas: Cl_2, Na, Al, etc.

✓ Purificación de metales (Cu, Al, Ni, etc.).

✓ Protección y embellecimiento de metales mediante estañado (Sn), galvanizado (Zn) o chapado (Au).

▣ Pilas galvánicas o voltaicas. Es el proceso inverso; se produce una corriente eléctrica mediante el uso de una reacción química redox.

9.2. Celdas electrolíticas.

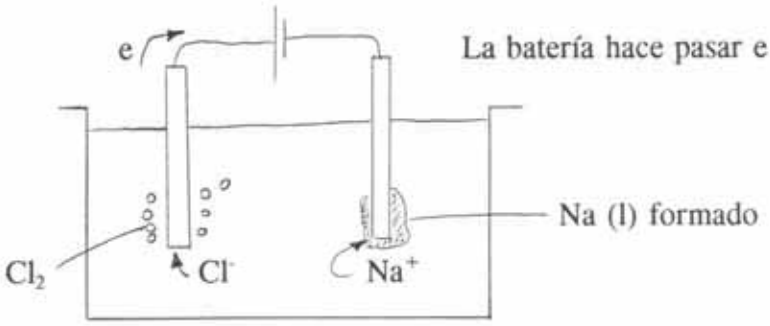
La electrolisis consiste en utilizar energía eléctrica para producir una reacción no espontánea. Normalmente se aplica una diferencia de potencial a dos electrodos inertes (no reaccionan) sumergidos en un líquido (disolución o sustancia fundida). Se analizan como ejemplo, las electrolisis posibles que puede haber con cloruro sódico:

i.- NaCl fundido.

Ánodo (oxidación): $2\ Cl^- \rightarrow Cl_2\ (g) + 2\ e$

Cátodo (reducción): $Na^+ + e \rightarrow Na\ (l)$

De forma esquemática (en el tema 12 se analiza con más detalle), el proceso es:



Se mantiene la electroneutralidad y la reacción global es la contraria a la que se da espontáneamente:

$$Cl_2\ (g) + 2\ Na\ (l) \rightarrow 2\ NaCl\ (l)$$

Es un procedimiento caro, porque hay que aumentar la temperatura hasta 800 °C, para fundir el NaCl y mantenerlo líquido.

ii.- NaCl en disolución acuosa, con alta concentración.

Ánodo: $2\ Cl^-\ (ac) \rightarrow Cl_2\ (g) + 2\ e$

Cátodo: $2\ H_2O(l) + 2\ e \rightarrow H_2\ (g) + 2\ OH^-\ (ac)$

o lo que es lo mismo: $2\ H^+\ (ac) + 2\ e \rightarrow H_2\ (g)$

No se produce en este caso la reducción a sodio.

iii.- NaCl acuoso diluido.

Ánodo: $4\ OH^-\ (ac) \rightarrow 2\ H_2O\ (g) + 4\ e + O_2\ (g)$

o lo que es lo mismo: $2\ H_2O(l) \rightarrow 4\ H^+\ (ac) + 4\ e + O_2\ (g)$

Cátodo: $2\ H^+\ (ac) + 2\ e \rightarrow H_2\ (g)$

Las leyes de la electrolisis, enunciadas por Faraday, se resumen en:

1ª.- La cantidad de sustancia producida en la electrolisis es proporcional a la cantidad de electricidad utilizada.

2ª.- Para una cantidad de electricidad determinada, la cantidad de sustancia producida es proporcional a su peso equivalente. El peso equivalente es el peso molecular (o atómico, según el caso) dividido por el número de electrones intercambiados.

Según estas dos leyes, un mol de electrones, es decir, un Faraday ($\mathcal{F}$), produce siempre por electrolisis un equivalente de sustancia en cada electrodo. En cantidad de carga eléctrica, un Faraday es:

$$1\ \mathcal{F} = 1{,}6 \cdot 10^{-19}\ C/e \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}\ e/mol\ e \approx 96500\ C/mol\ e$$

Ejemplo: ¿Durante cuánto tiempo debe pasar una corriente de 2,25 A a través de una disolución de $CuSO_4$ con el fin de depositar 50,0 g de cobre metálico?

$Cu^{2+}\ (ac) + 2\ e \rightarrow Cu\ (s)$ P. eq. Cu = 63,5 / 2 = 31,75 g/eq.

$$\frac{\dfrac{50{,}0\ g}{31{,}75\ g/eq} \cdot 96500\ C/eq}{2{,}25\ C/s} = 67541{,}6\ s$$

$$\frac{67541{,}6\ s}{3600\ s/h} = 18{,}8\ h \equiv 18\ h\ 48\ min$$

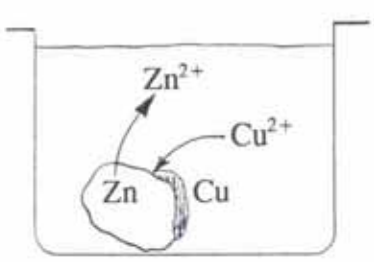
9.3. Pilas galvánicas.

Se llaman así en honor de Galvani. Constituyen uno de los mejores métodos de aprovechamiento de la energía liberada en las reacciones químicas. Son dispositivos cómodos para producir corrientes eléctricas de pequeña intensidad.

La mayoría de las reacciones redox pueden servir para construir pilas galvánicas, pero pocas son rentables a nivel industrial. Una de las primeras en utilizarse fue la de Daniell, que aprovecha la reacción espontánea que se produce entre el cinc metálico y el sulfato de cobre:

$Zn\ (s) + Cu^{2+}\ (ac) \rightarrow Zn^{2+}\ (ac) + Cu\ (s)$

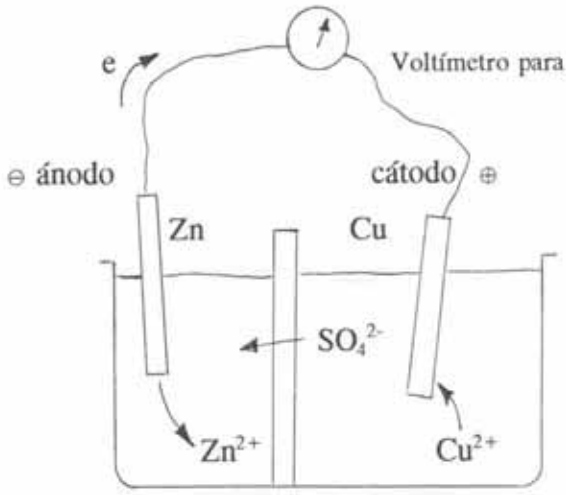
Los iones SO_4^{2-} son "espectadores", no interviniendo en la reacción.



El depósito de Cu formado, al estar finamente dividido, da color negro a la superficie brillante de Zn.

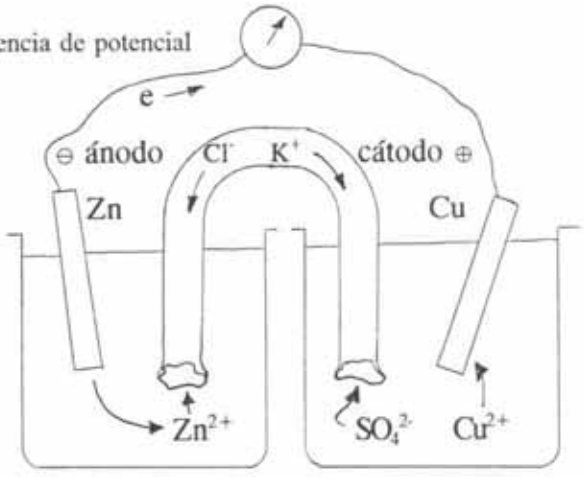
Para construir la pila galvánica Daniell, se transforma la energía liberada en energía eléctrica, forzando a los electrones a pasar por un circuito externo. Puede ser en general de dos tipos:

TABIQUE POROSO



El tabique poroso aleja los Cu^{2+} del Zn, forzando que los e pasen por el circuito externo. Mantiene la electroneutralidad.

PUENTE SALINO



El puente salino (con extremos de algodón o lana de vidrio) separa el compartimento de los electrodos y provee la continuidad eléctrica.

Se han asignado en los esquemas, signo negativo a los ánodos, porque de ellos salen

los electrones. Desde dentro de la pila, sin embargo, el ánodo es positivo (van a él los aniones). No hace falta ni interesa el signo, aunque se asigna al ánodo negativo y al cátodo positivo, al considerar la pila desde el exterior. En la pila Daniell, la chapa de Zn se va disolviendo y la de Cu crece gradualmente. Aunque el Zn^{2+} llegue al cátodo, no ocurre nada, porque se oxida el Zn (no se reduce el Zn^{2+}).

Tanto en pilas electrolíticas como en galvánicas, en el ánodo se produce la oxidación, y en el cátodo la reducción. Una regla nemotécnica que permite recordarlo es considerar que empiezan por vocal o consonante los términos relacionados.

En la pila Daniell, las reacciones de electrodo o semipila son:

Ánodo: $Zn\ (s) \rightarrow Zn^{2+}\ (ac) + 2\ e$

Cátodo: $Cu^{2+}\ (ac) + 2\ e \rightarrow Cu\ (s)$

Por convenio, las pilas se denotan por diagramas, escribiendo a la izquierda el ánodo y a la derecha el cátodo, incluyéndose entre ambos los símbolos:

| límite o superficie de contacto de fase

, no hay límite de fase

|| puente salino o tabique poroso

Entre paréntesis se indican los estados de agregación. Si está la especie en disolución su concentración molar y si es gas, la presión parcial en atm. Así, la pila Daniell es:

$Zn\ (s)\ |\ Zn^{2+}$ (Molaridad) $||\ Cu^{2+}$ (Molaridad) $|\ Cu\ (s)$

Los electrodos sirven para que los electrones puedan moverse y se den los procesos redox. Pueden ser de varios tipos, como se indica brevemmente mediante algunos ejemplos:

✓ Metal - ion metálico.

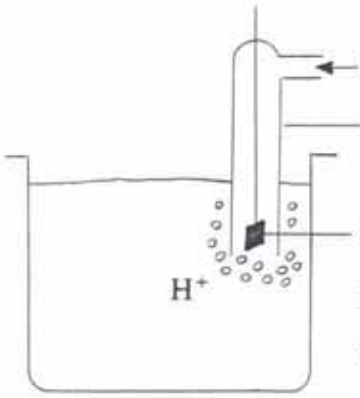
$Zn\ (s)\ |\ Zn^{2+}\ (ac)$ (ánodo) $\qquad$ $Zn^{2+}\ (ac)\ |\ Zn\ (s)$ (cátodo)

✓ Gas - ion. El contacto eléctrico se produce a través de un metal inerte (no interviene en la reacción).

$Pt\ (s)\ |\ Cl^{-}\ (ac)\ |\ Cl_2\ (g)$ (ánodo)

H^+ (ac) | H_2 (g) | Pt (s) (cátodo)

Este último se conoce como electrodo de hidrógeno. Consiste, de forma esquemática, en un dispositivo del tipo:



Pt [platino platinado: Pt recubierto de negro de platino, es decir finamente dividido], que absorbe el H_2 , con lo que facilita su contacto con H^+.

✓ Metal - sal insoluble - anión.

Cl^- (ac) | AgCl (s) | Ag (s) (cátodo)

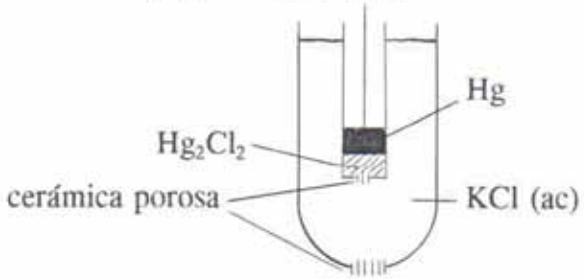
La semirreacción que tiene lugar es: $AgCl\ (s) + e \rightarrow Ag\ (s) + Cl^-\ (ac)$

El electrodo de calomelanos (nombre antiguo del cloruro mercurioso), que se denomina además saturado si está saturado de KCl, es muy habitual en electroquímica; es:

Cl^- (ac) | Hg_2Cl_2 (s) | Hg (l)

Su semirreacción de reducción es:

$Hg_2Cl_2\ (s) + 2\ e \rightarrow 2\ Hg\ (l) + 2\ Cl^-\ (ac)$



✓ Metal inerte - iones de un mismo elemento con distinto número de oxidación.

Fe^{3+} (ac) , Fe^{2+} (ac) | Pt (s)

✓ De vidrio. Una membrana de vidrio especial que separa disoluciones de distinto pH. Se establece un potencial eléctrico a través de la membrana, por intercambio de iones Na^+ del vidrio y H^+. Se emplean para la medida electroquímica del pH.

Si un proceso es espontáneo, se puede medir experimentalmente el potencial (positivo)

de la pila. Si se conectan al revés los bornes del voltímetro no se observa paso de corriente. Cuanto mayor sea el potencial de la pila, mayor es la tendencia a darse el proceso. Así, el potencial representa simultáneamente la fuerza como reductor y como oxidante de los constituyentes de la pila.

9.4. Potenciales del electrodo estándar.

Para comparar distintos oxidantes y reductores, es útil conseguir medir la tendencia de una semirreacción a realizarse, esto es, tener los potenciales (voltajes) de cada semirreacción. Experimentalmente sólo se pueden medir diferencias de potencial.

Por convenio, se toma de referencia el electrodo estándar de hidrógeno (que se conoce por E.N.H. ó E.S.H.). Se define electrodo estándar como aquél en el que los reactivos y productos están en condiciones estándar (concentraciones 1,0 M para disoluciones, presiones de 1,0 atm para gases, y sólidos en su forma más estable, a 1,0 atm y 25 °C). Los potenciales o voltajes obtenidos bajo esas condiciones se llaman potenciales estándar de la pila.

El E.N.H. es:

$$Pt\ (s)\ |\ H_2\ (g)\ (1{,}0\ atm)\ |\ H^+\ (1{,}0\ M) \qquad (ánodo)$$

$$H^+\ (1{,}0\ M)\ |\ H_2\ (g)\ (1{,}0\ atm)\ |\ Pt\ (s) \qquad (cátodo)$$

Por convenio: $\varepsilon^o_{E.N.H.} = 0{,}00$ v

Así, se determinan los potenciales estándar, ε^o, para otras semirreacciones. Por ejemplo, en la reacción:

$$Zn\ (s) + 2\ H^+\ (1{,}0\ M) \rightarrow Zn^{2+}\ (1{,}0\ M) + H_2\ (1{,}0\ atm)$$

Los electrones fluyen del electrodo de Zn al de hidrógeno, dando una reacción de forma espontánea con $\varepsilon^o = 0{,}76$ v, que es la suma de potenciales de cada media celda:

$$\varepsilon^o\ (H^+/H_2) + \varepsilon^o\ (Zn/Zn^{2+}) = 0{,}76\ v \quad \Rightarrow \quad \varepsilon^o\ (Zn/Zn^{2+}) = 0{,}76\ v$$

Lo que se tabula usualmente son potenciales estándar de reducción, por lo que:

$$\varepsilon^o\ (Zn^{2+}/Zn) = -0{,}76\ v$$

De esta forma, combinando distintos electrodos de los que se conoce el potencial de reducción estándar, se determinan para muchas semirreacciones.

✉ Ejemplo:

Conocidos los siguientes potenciales de reducción:

$Fe^{2+} + 2\,e \rightarrow Fe \qquad \varepsilon^o = -0{,}44$ v

$Sn^{4+} + 2\,e \rightarrow Sn^{2+} \qquad \varepsilon^o = 0{,}15$ v

- ¿Qué especie es mejor oxidante y cuál mejor reductora, en condiciones estándar?

La que se reduce más fácilmente es el Sn^{4+}, por lo que será el mejor oxidante, y el Fe será el mejor reductor (tiene mayor tendencia a oxidarse).

- ¿Se puede dar la reacción $Fe^{2+} + Sn^{2+} \rightarrow Fe + Sn^{4+}$, si todas las sustancias están en condiciones estándar?

$\varepsilon^o_{pila} = \varepsilon^o_{cátodo} - \varepsilon^o_{ánodo} = -0{,}44 - 0{,}15 = -0{,}59$ v

Al ser el potencial de la pila negativo, la reacción no es espontánea; lo será la reacción inversa. El signo negativo que se aplica al potencial del ánodo debe tenerse muy en cuenta al resolver problemas; se debe al hecho de que se tabulan los potenciales de reducción y no los de oxidación

9.5. Energía libre y voltaje de pila.

Si $\Delta G_{T,p}$ es menor que 0, se analizó en el tema anterior que la reacción es espontánea. Asimismo, en este tema se ha estudiado que el potencial de una pila, ε, es una medida de la espontaneidad. Ambos parámetros están relacionados por la expresión:

$$\Delta G = - n \cdot \mathcal{F} \cdot \varepsilon$$

$\mathcal{F}$: constante de Faraday (carga eléctrica de un mol de electrones)

n: número de electrones intercambiados

ΔG depende de la naturaleza de reactivos y productos, así como de su concentración.; por lo tanto el potencial ε también. A partir de ε se puede calcular ΔG y viceversa.

✉ Ejemplo: Se calculará ΔG^o de la reacción de cobre con ácido nítrico para dar el catión cúprico y óxido nítrico.

	ε^o reducción
$2 \times [\ NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e \rightarrow NO\uparrow + 2\,H_2O\ ]$	0,96 v
$3 \times [\ Cu\ (s) \rightarrow Cu^{2+} + 2\,e\ ]$	0,34 v

TOTAL: $2\,NO_3^- + 8\,H^+ + 3\,Cu \rightarrow 2\,NO + 4\,H_2O + 3\,Cu^{2+}$

$\varepsilon^o_{pila} = \varepsilon^o_{cátodo} - \varepsilon^o_{ánodo} = 0{,}96 - 0{,}34 = 0{,}62$ v

Obsérvese que los potenciales de reducción de cada semiproceso no se multiplica por ningún coeficiente. El voltaje es independiente de cantidades (aunque no de las

concentraciones , como se estudia en el siguiente apartado).

$$\Delta G^o = -\underbrace{6}_{\text{moles de electrones transferidos}} \cdot \mathcal{F} \cdot 96500\ C/\mathcal{F} \cdot 0{,}62\ J/C = -3{,}60 \cdot 10^5 J < 0$$

La reacción es espontánea.

9.6. Efecto de la concentración sobre el voltaje de una pila. Ecuación de Nernst.

El potencial de una pila depende de las concentraciones de las especies. De forma cualitativa se puede apreciar, como aplicación del principio de Le Châtelier:

$$\text{Oxidante 1} + \text{Reductor 2} \rightleftharpoons \text{Reductor 1} + \text{Oxidante 2}$$

Si aumenta la concentración de Oxidante 1, por ejemplo, la reacción se desplaza hacia la derecha, siendo por tanto más espontánea la reacción y aumentando el potencial de la pila.

De forma cuantitativa:

$$\Delta G = -n \cdot \mathcal{F} \cdot \varepsilon \ ; \ \Delta G^o = -n \cdot \mathcal{F} \cdot \varepsilon^o$$

$$\Delta G = \Delta G^o + R \cdot T \cdot \ln Q \qquad \varepsilon = \varepsilon^o - \frac{R \cdot T}{n \cdot \mathcal{F}} \ln Q$$

La expresión deducida se conoce como la ecuación de Nernst. A 25 °C, se tiene:

$$\frac{R \cdot T}{n \cdot \mathcal{F}} \ln Q = \frac{8{,}3\ J / mol \cdot K \cdot 298\ K}{n \cdot 96500\ C / mol} \underbrace{\ln 10}_{2{,}303} \cdot \log Q = \frac{0{,}059}{n} \cdot \log Q \ (\text{voltios})$$

Es decir, a 25 °C (caso habitual en problemas), la ecuación de Nernst es:

$$\varepsilon = \varepsilon^o - \frac{0{,}059}{n} \log Q$$

Q es el cociente de reacción; lleva implícitos presiones en atmósferas, si hay gases, concentraciones molares si se trata de especies en disolución líquida y valores unidad en sólidos o líquidos. La ecuación de Nernst se puede aplicar sobre una reacción redox o sobre una semirreacción de oxidación o reducción. Así, en la semirreacción:

$$NO_3^-(ac) + 4\ H^+(ac) + 3\ e \rightarrow NO\ (g) + 2\ H_2O\ (l)$$

El potencial de reducción varía, en función de las concentraciones, de la forma:

$$\varepsilon = 0{,}96 - \frac{0{,}059}{3} \log \frac{p_{NO}}{[NO_3^-] \cdot [H^+]^4}$$

En el equilibrio se cumple la relación $\varepsilon = \Delta G = 0$, por lo que:

$$\varepsilon^o = [\ 0{,}059 / n\ ] \cdot \log K$$

⌲ Ejemplo: A partir de los potenciales de reducción correspondientes, calcular la constante de equilibrio de la reacción:

$$2\ Fe^{3+}\ (ac) + 2\ I^-\ (ac) \rightarrow 2\ Fe^{2+}\ (ac) + I_2\ (s)$$

$\varepsilon^o\ [Fe^{3+}/Fe^{2+}] = 0{,}77$ v $\qquad$ $\varepsilon^o\ [I_2/I^-] = 0{,}54$ v

$\varepsilon^o_{\ pila} = 0{,}77 - 0{,}54 = 0{,}23$ v

$K = 10^{\ [0{,}23\ /\ (0{,}059\ /\ 2)]} = 6{,}3 \cdot 10^7$

La reacción es prácticamente completa.

9.7. Medida electroquímica del pH.

Si se construye una pila del tipo:

$$Pt\ (s)\ |\ H_2\ (g)\ |\ H^+\ (?\ M)\ ||\ \text{cátodo}$$

Donde el ánodo es el electrodo de hidrógeno sumergido en una disolución de pH desconocido, y el cátodo es un electrodo de referencia de potencial bien conocido (puede ser por ejemplo el de cúprico - cobre, el de calomelanos saturado, E.C.S., ó el de cloruro - cloruro de plata, Cl^- (ac) | AgCl (s) | Ag (s), entre otros). Se puede obtener experimentalmente el potencial de la pila, y a través de la ecuación de Nernst:

$$\varepsilon_{\ pila} = \varepsilon_{\ cátodo} - \varepsilon_{\ ánodo} = \varepsilon_{\ cátodo} - [\ \underbrace{\varepsilon^o_{\ ánodo}}_{\rightarrow 0} - \frac{0{,}059}{2} \cdot \log \frac{p_{H2}}{[H^+]^2}\ ]$$

$$\varepsilon_{\ pila} - \varepsilon_{\ cátodo} = [0{,}059/2] \cdot \log p_{H2} - 0{,}059 \cdot \log [H^+]$$

$$\frac{\varepsilon_{\ pila}}{0{,}059} - \frac{\varepsilon_{\ cátodo}}{0{,}059} - \tfrac{1}{2} \cdot \log p_{H2} = pH \qquad \Rightarrow \qquad pH = \frac{\varepsilon_{\ pila}}{0{,}059} - \text{constante}$$

Se suele medir así el pH de disoluciones.

La medida del pH de disoluciones es necesaria frecuentemente en laboratorios científicos, médicos o industriales. Con papel indicador se obtienen medidas aproximadas. Para obtener valores con más precisión, se utilizan medidas electroquímicas, pero utilizando electrodos de vidrio, que son más prácticos, en vez de electrodos de hidrógeno. Un electrodo

de vidrio de un pH-metro puede ser por ejemplo:

$$Ag(s)|\ AgCl(s)|\ HCl(1{,}0\ M)\ |\ \text{membrana de vidrio}\ |\ \text{disolución pH ?}||\underbrace{Cl^-(ac)\ |\ Hg_2Cl_2\ (s)\ |\ Hg(l)}_{\text{E.C.S.}}$$

La membrana de vidrio es sensible al pH: genera un potencial eléctrico por estar separadas disoluciones de distinto pH.

9.8. Pilas galvánicas comerciales.

Las pilas galvánicas comerciales son celdas electroquímicas que sirven para almacenar energía en forma de agentes oxidantes y reductores, que se libera en forma de electricidad cuando es necesario. Cualquier reacción redox con potencial de pila positivo puede ser la base de una pila galvánica, pero limitaciones prácticas impiden el empleo de la mayoría. Para ser útiles deben ser ligeras, compactas, fáciles de transportar y de una duración razonablemente larga.

Entre las pilas galvánicas comerciales, se distinguen los siguientes tipos:

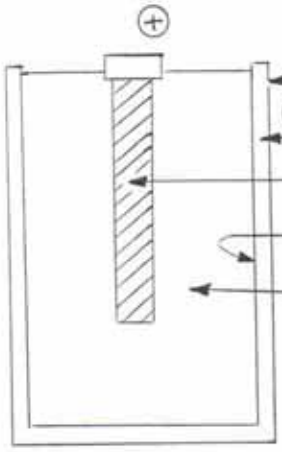
✓ Pilas primarias. Al producirse la corriente eléctrica se consumen los reactivos, que se agotan y no pueden regenerarse con facilidad.

✓ Pilas secundarias o acumuladores. Se recargan (regeneran reactivos) fácilmente, por el paso de corriente eléctrica en sentido contrario al producido por la pila, convirtiéndose así en pila electrolítica y permitiéndose su utilización reiterada.

✓ Pilas de combustible. Se reemplazan las sustancias del ánodo (combustible) y del cátodo (oxígeno que actúa de comburente) de forma continua.

▣ Pilas primarias

▪ Pila seca o de Leclanché. En realidad no está "seca", dado que su interior tiene agua, pero en vez de ser líquido es una pasta húmeda que permite que se produzcan las reacciones. Un esquema es:



Las reacciones que tienen lugar son complejas; en esencia son:

Ánodo: $Zn\ (s) \rightarrow Zn^{2+}\ (ac) + 2\ e$ [estos electrones circulan por el circuito externo]

Cátodo: $2\ NH_4^+\ (ac) + 2\ e \rightarrow 2\ NH_3\ (g) + H_2\ (g)$

Si no se eliminaran los gases producidos, se formarían burbujas alrededor del cátodo y se bloquearía el funcionamiento de la pila (fenómeno de polarización). Como despolarizante se emplea:

$$2\ MnO_2\ (s) + H_2\ (g) \rightarrow 2\ MnO(OH)\ (s)$$

$$Zn^{2+}\ (ac) + 2\ NH_3\ (g) + 2\ Cl^-\ (ac) \rightarrow [Zn(NH_3)_2]Cl_2\ (s)$$

El potencial es 1,5 v. Si la pila es más grande y tiene más sustancia, su duración será mayor, pero el potencial no varía. Si se necesita mayor tensión, se colocan en serie. La reacción completa, según las reacciones parciales indicadas anteriormente, es:

$$2\ MnO_2\ (s) + 2\ NH_4Cl\ (ac) + Zn\ (s) \rightarrow Zn(NH_3)_2Cl_2\ (s) + 2\ MnO(OH)\ (s)$$

Si no se utiliza, se deteriora con el tiempo porque la reacción se produce lentamente. Además, el NH_4Cl tiene carácter ácido y llega a corroer el envase de cinc.

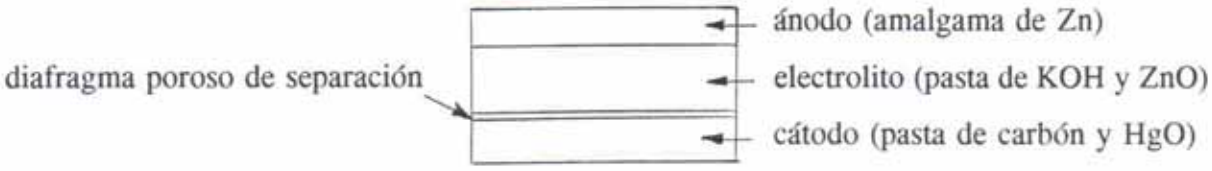
▪ Pila alcalina o Mallory. De mayor duración, es un tipo de pilas que es una versión mejorada de la anterior. La reacción, esencialmente, es:

Ánodo (barra de cinc): $Zn\ (s) + 4\ OH^-\ (ac) \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}\ (ac) + 2\ e$

Cátodo (recipiente de acero): $MnO_2\ (s) + H_2O\ (l) + e \rightarrow MnO(OH)\ (s) + OH^-\ (ac)$

El dióxido de manganeso está comprimido con grafito en polvo. Es más caro este tipo de pilas y su potencial también es de 1,5 v.

▪ Pila de botón. Se denomina así por su pequeño tamaño. Está formada por capas del tipo:



El HgO es un oxidante más caro que el MnO_2.

Los procesos que tienen lugar son, esencialmente:

Ánodo: Zn (amalgamado) + 2 OH^- (ac) → ZnO (s) + H_2O (l) + 2 e

Cátodo: HgO (s) + 2 H_2O (l) + 2 e → Hg (l) + 2 OH^- (ac)

De esta forma, la reacción global es:

Zn (amalgamado) + HgO (s) → ZnO (s) + Hg (l)

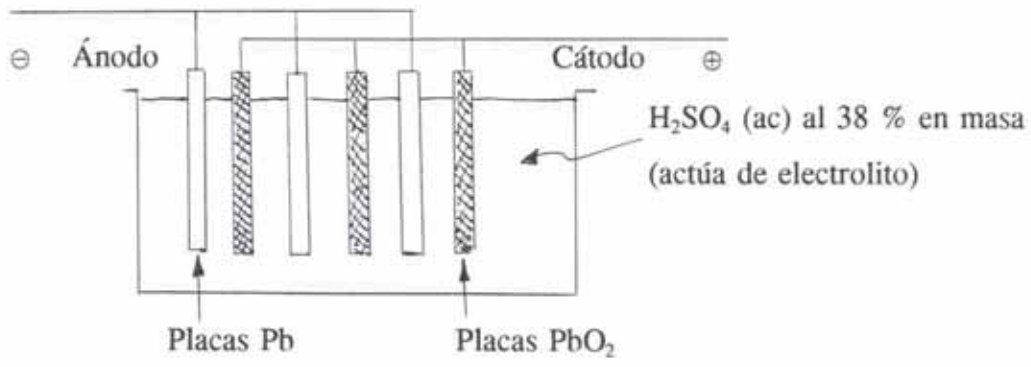
El mercurio es especialmente peligroso como contaminante. Por eso, junto con los otros productos que se han determinado antes que se producen en las reacciones de otros tipos de pila, cada vez se da más importancia a su recogida adecuada una vez que han cumplido su función.

Las pila de botón analizada mantiene un potencial de 1,34 v. Otra de naturaleza similar es:

Ag_2O (s) + 2 H_2O (l) + 2 e → 2 Ag (s) + 2 OH^- (ac)

▣ Pilas secundarias o acumuladores

A veces también se denominan baterías. Son útiles para aplicaciones en las que se necesita corriente eléctrica unos momentos y se produce energía eléctrica, permitiendo la fácil recarga, en otras ocasiones. La más conocida es la de plomo, utilizada en automóviles: da energía para poner en marcha el motor y encender las luces y la radio; cuando el motor está en marcha el regenerador la recarga. Esquemáticamente es:



Las placas son mallas de aleación de plomo con estaño y antimonio, elementos que aumentan la dureza y disminuyen la reactividad, rellenas de:

Pb finamente dividido y esponjoso en el ánodo.

PbO_2 finamente dividido en el cátodo.

Estas placas están separadas por espaciadores de madera o fibra de vidrio. Los procesos que tienen lugar, en resumen, son:

Cátodo: $PbO_2\ (s) + SO_4^{2-}\ (ac) + 4\ H^+\ (ac) + 2\ e \rightarrow PbSO_4\ (s) + 2\ H_2O\ (l)$

Ánodo: $Pb\ (s) + SO_4^{2-}\ (ac) \rightarrow PbSO_4\ (s) + 2\ e$

El sulfato de plomo se adhiere a la estructura. La reacción global es:

$Pb\ (s) + PbO_2\ (s) + 2\ H_2SO_4\ (ac) \rightarrow 2\ PbSO_4\ (s) + 2\ H_2O\ (l)$

Esta es la reacción de descarga: se forma $PbSO_4$ en los dos electrodos y se consume ácido sulfúrico (con lo que disminuye la densidad del electrolito), disminuyendo el voltaje. Los reactivos se regeneran (proceso de carga de la batería) pasando corriente con un potencial superior en sentido contrario. se produce en ese caso la dismutación (oxidación y reducción de un mismo compuesto) del sulfato de plomo.

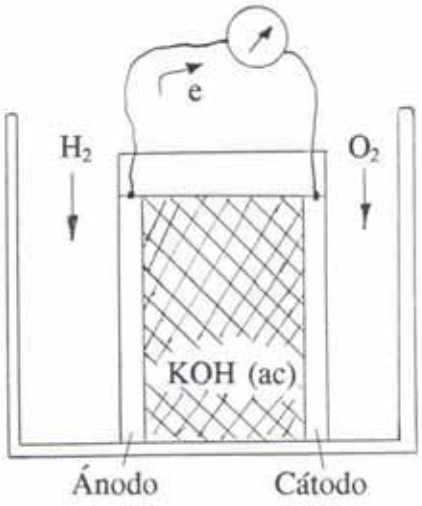
El potencial es de 2,0 v. Para obtener baterías de 6 ó 12 v se conectan 3 ó 6, respectivamente, en serie.

▣ Pilas de combustible

En este tipo de pilas, se libera energía de combustión como energía eléctrica con un alto rendimiento (del orden de 80%). Para comprender que se trata de un muy alto rendimiento, cabe señalar que la mayor parte de la energía eléctrica se produce por generadores impulsados por turbinas de vapor (la energía química de la combustión de carbón, petróleo o gas natural genera un calor que se usa para producir vapor). Las mejores centrales de este tipo tienen un rendimiento del orden del 40 %.

Otra ventaja de las pilas de combustible es que no dejan residuos indeseables.

Las hay de distintos tipos, siendo las de H_2 y las de CH_4 las más frecuentes. Los electrodos son de grafito poroso impregnado de catalizador y el KOH (ac) actúa de electrolito. De forma esquemática son:



Los procesos son:

Ánodo: H_2 (g) + 2 OH^- (ac) → 2 H_2O (l) + 2 e

Cátodo: O_2 (g) + 2 H_2O (l) + 4 e → 4 OH^- (ac)

De forma que la reacción global es:

2 H_2 (g) + O_2 (g) → 2 H_2O (l)

Son demasiado caras para usarse a gran escala, pero crece cada vez más su importancia. Hoy día presentan éxitos notables en aplicaciones específicas como en las naves espaciales.

TEMA 10. INTRODUCCIÓN AL ESTUDIO DE LA QUÍMICA INORGÁNICA

10.1. Los compuestos inorgánicos.

El objetivo fundamental de la Química es el conocimiento de las especies químicas (elementos y compuestos), esto es: propiedades, reacciones químicas, métodos de identificación, separación, síntesis, obtención, aplicaciones, etc. A este conjunto de conocimientos es a lo que se denomina Química Descriptiva, que al ocuparse de todo lo que se conoce acerca de la materia, se convierte en un tema muy amplio.

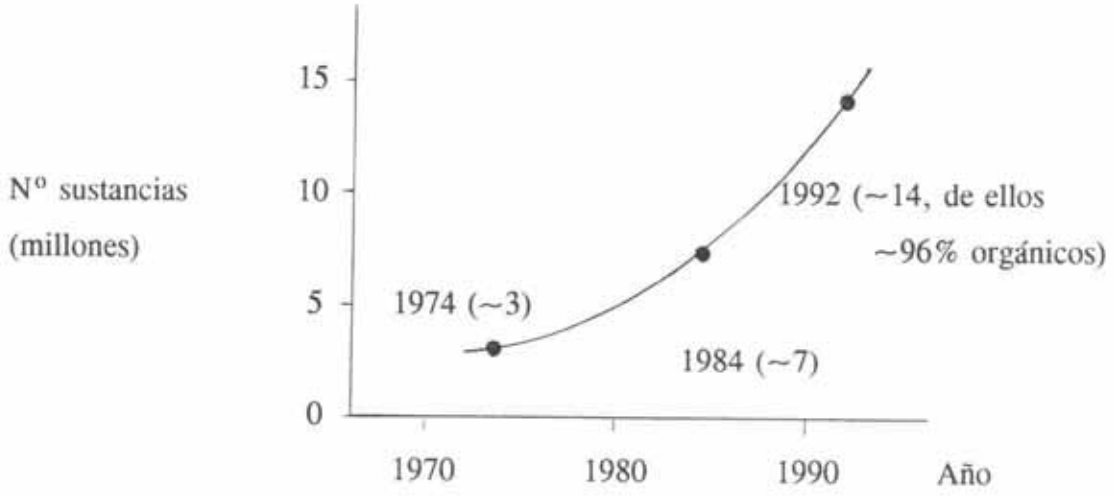
Afortunadamente, gracias a conceptos quimico-físicos como son tipos de enlace químico, estructura molecular y cristalina, variación de entalpía, constante de equilibrio y otros analizados en temas anteriores, se pueden interpretar, relacionar e incluso prever gran variedad de fenómenos con un corto número de ideas generales.

Ahora bien, lo anterior simplifica y facilita la tarea del estudio de la Química Descriptiva, pero no evita que haya que memorizar un gran número de datos: hay que aprender, por ejemplo, que el iodo en condiciones normales es un sólido gris, el bromo un líquido marrón y el cloro un gas verdoso, aunque el conocimiento de la naturaleza de interacciones entre moléculas de halógenos X_2 al variar su tamaño lo justifica y hace menos ardua la tarea. Además, no existe una explicación satisfactoria de todo el comportamiento químico.

Por simplicidad, la Química Descriptiva se divide en dos grandes bloques: Inorgánica y Orgánica. En un principio, se consideraba Química Inorgánica o Mineral la propia de la materia procedente de cuerpos inanimados y Química Orgánica la propia de la materia de los seres vivos. Con el descubrimiento de los plásticos y otros compuestos, se amplió el concepto de Química Orgánica, que hoy se considera a la parte de la Química que estudia los compuestos con carbono (excepto CO, CO_2, C, carbonatos y bicarbonatos). El resto de los compuestos corresponden a la Química Inorgánica.

Una idea de la cantidad de compuestos químicos existentes y los avances de la Química la puede dar el número de compuestos químicos registrados en el *Chemical Abstracts*

Service:



10.2. El sistema periódico de los elementos.

La ley periódica, según la cuál las propiedades de los elementos son funciones periódicas de sus números atómicos, constituye una generalización muy útil, dado que se puede así organizar y sistematizar la química de los elementos. No es necesario estudiar cada elemento de forma individual, sino que se pueden agrupar por propiedades similares.

Nº atóm. Z:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Elemento:	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na
Propiedades:	-	♢	♧	♤	✡	⊠	♯	♭	+	♢	♧

Nº atóm. Z:	12	13	14	15	16	17	18	19	20	...
Elemento:	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	...
Propiedades:	♤	✡	⊠	♯	♭	+	♢	♧	♤	...

Se observa cómo, por ejemplo, He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn, tienen propiedades similares (♢).

Ya los químicos de principios del siglo XIX conocían que había elementos con propiedades similares (Na y K) y otros con propiedades muy diferentes (Na y Cl). Las primeras clasificaciones se deben a Döbereiner (1829), que conocía triadas con propiedades similares y en las que el peso atómico del átomo central era aproximadamente el promedio:

Cl - 35,5	Br - 79,9	I - 127
Ca - 40	Sr - 87,6	Ba - 137
S - 32	Se - 79	Te - 127,6

En 1869 se formula ya la ley periódica, reflejada en forma de una tabla o sistema periódico, según dos autores:

✓ Meyer. Basándose en propiedades físicas de los elementos (punto de fusión, punto de ebullición, densidad, y otras).

✓ Mendeleev. Basándose en propiedades químicas (tipo de óxidos: R_2O, RO, R_2O_3, RO_2, tipo de hidruros, etc.).

Ambos observaron la repetición de propiedades en función de los pesos atómicos.

La tabla de Mendeleev, por ejemplo, contenía 63 elementos. Considerar que las propiedades de los elementos se relacionaban de alguna manera con sus masas atómicas fue una brillante idea, si se tiene en cuenta que entonces no se conocía nada acerca de la estructura atómica. Fue con el tiempo un éxito y supuso una gran audacia: invirtió el orden de algunos pares de elementos, pensando que las masas atómicas asignadas eran incorrectas (en realidad las propiedades dependen del número atómico, no de la masa atómica), previno la existencia de nuevos elementos, para los que reservó huecos, y predijo propiedades para ellos que posteriormente, con los años, fueron confirmadas. Así, un fragmento de la tabla de Mendeleev es:

C - 12	Si - 28	? - 72	Sn - 118	
N - 14	P - 31	As - 75	Sb - 122	
O - 16	S - 32	Se - 79,4	Te - 128? ◄	(N° atómico = 52)
F - 19	Cl - 35,5	Br - 80	I - 127 ◄	(N° atómico = 53)

Al elemento de masa atómica alrededor de 72, no conocido entonces, Mendeleev lo denominó Ekasilicio y le asignó propiedades que luego se comprobaron muy similares a las de un nuevo elemento (germanio):

	Masa atómica	Densidad	$C_{específico}$	Densidad óxido
Ekasilicio:	72	5,5 g/cm^3	0,073 cal/g · °C	4,7 g/cm^3
Germanio:	72,6	5,35 g/cm^3	0,077 cal/g · °C	4,703 g/cm^3

Hoy día se sabe que la periodicidad se debe al número atómico, Z (número de electrones o de protones en el átomo) y no al peso atómico, A (que depende de la suma de protones y neutrones). En general, al aumentar el número atómico, también lo hace el peso atómico, pero no siempre, como se muestar en el siguiente ejemplo:

	Z	A
Co:	27	58,9
Ni:	28	58,7

Actualmente se conocen 105 elementos, de los que 15 no existen en la Naturaleza (se han descubierto por reacciones nucleares artificiales). En la tabla periódica moderna, se colocan los elementos en columnas verticales o grupos que constituyen familias de propiedades similares:

IA	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	←	VIIIB	→	IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac**															

*	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Descubiertos por españoles son el W (wolframio o tungsteno), por los hermanos Elhuyar (en 1783) y el Pt (platino), por Ulloa (en 1735).

El Ku (Kurchatovio) también se denomina a veces Rutherfordio (Rf) y el Hahnio (Hn) no está admitido a nivel general. La IUPAC aconsejó en 1997 para los elementos de número atómico mayor de 100, los siguientes nombres: 101 Mendelevio (Md), 102 Nobelio (No),

103 Lawrencio (Lr), 104 Rutherfordio (Rf), 105 Dubnio (Db), 106 Seaborgio (Sg), 107 Bohrio (Bh), 108 Hassio (Hs) y 109 Meitnerio (Mt).

La Tabla Periódica consta de grupos A (principales) con 5 ó 6 elementos y los B (más cortos). Algunos reciben nombres específicos: I A (alcalinos), II A (alcalinotérreos), III A (térreos), VI A (calcógenos), VII A (halógenos) y VIII A (gases nobles). Cada vez se tiende más a no nombrar los grupos como A ó B y, en muchos sistemas periódicos, se numeran los grupos correlativamente del 1 (alcalinos) al 18 (gases nobles).

A su vez, existen siete períodos (filas horizontales):

1º.- Con dos elementos. El H se coloca arbitrariamente con los alcalinos o con los halógenos, pero tiene propiedades distintas.

2º y 3º. Tienen 8 elementos cada uno.

4º y 5º. Con 18 elementos cada uno.

6º y 7º. Cada uno contiene 32 elementos (aunque el 7º sólo parcialmente).

Los lantánidos y actínidos se suelen representar separados de la tabla por razones de espacio, pero van a continuación del La y Ac, respectivamente.

La variación periódica de los elementos se corresponde con una variación periódica de las configuraciones electrónicas. Ello se debe a que las propiedades de los elementos son consecuencia de su estructura electrónica. Los electrones internos influyen poco en las propiedades de los átomos, ya que están fuertemente unidos al núcleo; son los más alejados de éste los responsables de formaciones de enlaces (propiedades químicas). La capa más externa de electrones se denomina capa de valencia.

Los elementos de los grupos principales (A) tienen de 1 a 8 electrones en la capa de valencia, por lo que presentan configuraciones electrónicas: ns^1 , ns^2, $ns^2\,np^1$, ... $ns^2\,np^6$, donde n es el período. La última configuración es especialmente estable, lo que justifica la baja reactividad de estos elementos, que reciben el nombre de gases nobles.

Los elementos de los grupos B se denominan de transición, por estar entre los metales y los no metales (separados entre sí por una línea doble en el sistema periódico anterior). Tienen configuración electrónica $(n-1)d^{1}$.

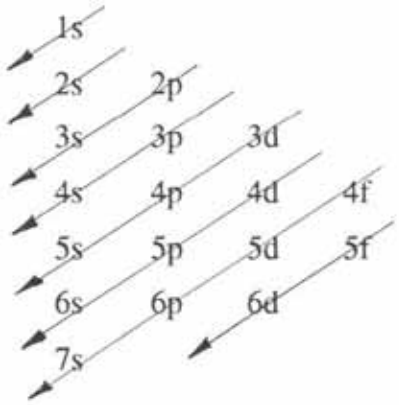
Los lantánidos y actínidos, que se denominan elementos de transición interna, presentan configuración $(n-2)f^{i}$.

A partir de la tabla periódica se puede obtener la configuración electrónica de la mayoría de los átomos:

1s		1s
2s		2p
3s		3p
4s	3d	4p
5s	4d	5p
6s	* 5d	6p
7s	** 6d	

*	4f
**	5f

Es conveniente recordar en este punto que el orden de llenado de orbitales (siguiendo el principio de mínima energía) en los átomos, suele ser:



Algunos ejemplos de configuraciones electrónicas son:

Ca: [Ar] $4s^2$

Cd: [Kr] $5s^2$ $4d^{10}$

Te: [Kr] $5s^2$ $4d^{10}$ $5p^4$

Ciertos átomos presentan configuraciones que siguen un esquema de llenado ligeramente irregular frente al de los demás. Algunos de los más importantes son:

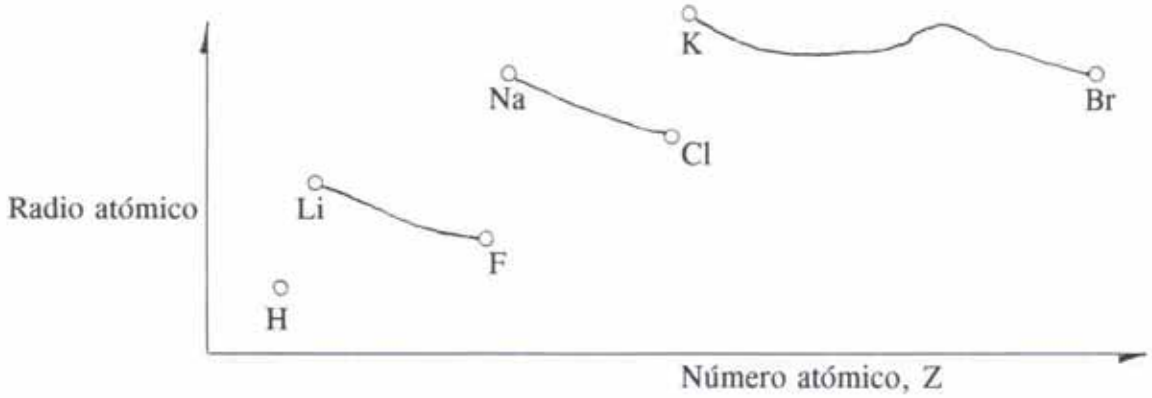
Cr, Mo	→	d^5	(estabiliza al átomo tener semilleno cada orbital d)
Cu, Ag, Au	→	d^{10}	(estabiliza al átomo completar los orbitales d)
La	→	[Xe] $6s^2$ $5d^1$	
Ac	→	[Rn] $7s^2$ $6d^1$	

10.3. Propiedades periódicas de los elementos.

Una serie de propiedades de los elementos presentan una variación periódica con el número atómico. Aparte de otras, como puntos de fusión y ebullición, densidad, conductividad térmica, conductividad eléctrica, dureza, propiedades químicas, etc., se citan:

✓ Radio atómico.

Es imposible dar el valor exacto del tamaño de un átomo libre, pero, como se indicó en el tema 1, en las moléculas sí se pueden determinar las distancias entre núcleos con bastante exactitud (aunque con técnicas complejas), de forma que a partir de éstas se cuantifican los radios atómicos. De forma análoga, los radios iónicos se establecen a partir de estructuras cristalinas. Si se representan los radios atómicos en función del número atómico, se obtiene una gráfica del tipo:



El aumento de radio atómico al descender en cada grupo, se justifica porque en ese sentido aumenta la distancia al núcleo del nivel de valencia, con lo que los electrones externos están más alejados del núcleo.

En un período, en general, disminuye el radio atómico al avanzar hacia la derecha.

Se debe a que aumenta la carga nuclear (número de protones) en ese sentido y con ello la atracción del electrón más externo. En los elementos de transición no ocurre esto por efecto pantalla: los electrones de capas (n-1) d "apantallan" el efecto de atracción del núcleo sobre los electrones externos y además se da repulsión entre estos dos tipos de electrones.

La contracción lantánida consiste en el hecho de que, a partir de los elementos lantánidos, si bien del 4º al 5º período aumenta el radio atómico, para un mismo grupo, el del 5º y 6º son similares. Se debe en este caso a que predomina el aumento de carga nuclear (32 protones) frente al aumento de un nivel electrónico.

Ejemplo de contracción lantánida:

(radios atómicos, en Å) Cu - 1,28

Ag - 1,44

Au - 1,44

✓ Energía de ionización.

Como ya se comentó en el tema 1, en general, aumenta hacia la derecha en un período del sistema periódico y al ascender en un grupo, es decir, de forma inversa al radio atómico, por razones análogas.

✓ Afinidad electrónica.

Aumenta en el mismo sentido que la energía de ionización, por razones similares, y por las configuraciones electrónicas de los elementos.

✓ Electronegatividad.

Esta propiedad mide la tendencia que presentan los átomos a atraer electrones compartidos. Dentro del sistema periódico, varía de la misma manera que las dos propiedades anteriores, y marca la diferencia entre átomos no metálicos (bastante electronegativos) y metálicos (electropositivos).

Una propiedad química que distingue muy bien los metales de los no metales, y que se debe a la distinta electronegatividad, es el carácter ácido o básico de los hidroxicompuestos, es decir, compuestos X - O - H. Así, si X es bastante electronegativo, puede ceder con menos intensidad nube electrónica al átomo de O, que debe tomar con mayor intensidad el par de electrones compartido con el H, con lo que el enlace O - H se polariza

más y se desprenden protones en disolución acuosa. Si X es poco electronegativo, se polariza más el enlace X - O, por donde se rompe la especie en disolución acuosa, dando al medio grupos OH^-. De esta forma:

Si X es electronegativo ⇒ ácido $X - O^{\delta-} - {}^{\delta+}H$

Si X es electropositivo ⇒ básico $X^{\delta+} - {}^{\delta-}O - H$

Si X tiene electronegatividad intermedia ⇒ anfótero

10.5. Nomenclatura de los compuestos inorgánicos.

Nomenclatura química es la forma de nombrar las sustancias químicas. Existen varios tipos de nomenclatura, que se pueden clasificar en:

✓ Sistemática.

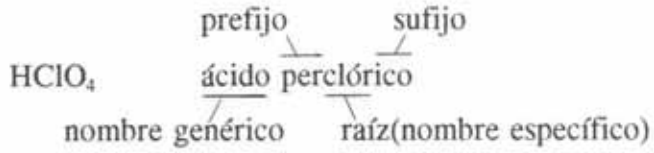
Se indican los componentes manteniendo el nombre del componente electropositivo y al electonegativo se le añade el sufijo "uro" si es monoatómico (excepto en el oxígeno, que es "ido") y "ato" o "ito" si es poliatómico. Las proporciones estequiométricas se indican con los prefijos mono (se suele omitir), di, tri, tetra, etc.

N_2O_5 pentóxido de dinitrógeno

$FeCl_3$ tricloruro de hierro

✓ Funcional.

Se formula con el nombre genérico del grupo funcional (ácido, óxido, etc.) seguido del nombre específico, que incluye sufijos, prefijos y la raíz del nombre del elemento.



El estado de oxidación se indica por:

- Notación Stock: entre paréntesis, con números romanos.
- Notación oso (menor) / ico (mayor).

$FeCl_3$ cloruro de hierro (III) o cloruro férrico

✓ Nombres comunes.

En muchos casos, los compuestos se denotan por nombres peculiares, debido a que

son conocidos así desde antiguo:

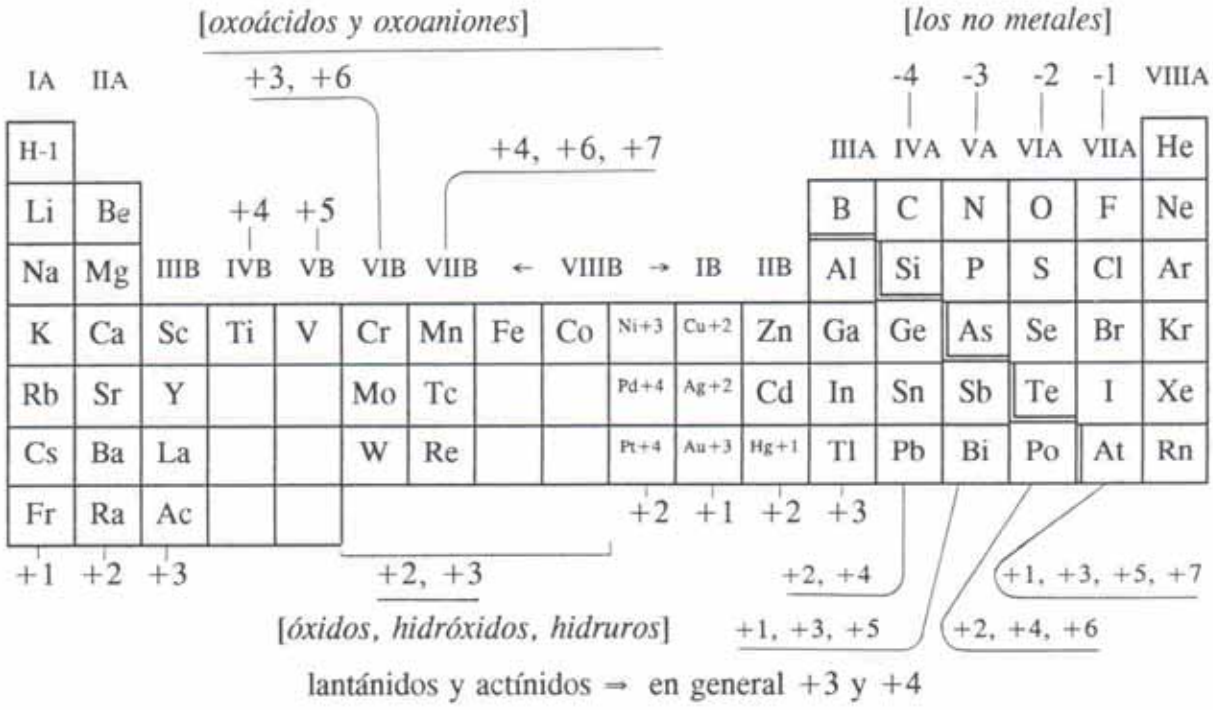
NH_3	amoníaco	Na_2CO_3	sosa	NaOH	sosa cáustica

En todo caso, se escribe siempre primero en la fórmula, el contribuyente electropositivo. Así, se escribirá NaCl o $CaCO_3$, y no ClNa o CO_3Ca, respectivamente.

Algunos ejemplos de nomenclatura son:

	Nomenclatura Sistemática	Nomenclatura Stock
MnO_2	dióxido de manganeso	óxido de manganeso (IV)
$CoBr_3$	tribromuro de cobalto	bromuro de cobalto (III)

Para poder formular de forma adecuada, es fundamental conocer bien los números de oxidación (antiguamente se hablaba más bien de valencias) que puede poseer cada elemento. Los más importantes (no se señalan todos) son:



Según esta tabla, los números de oxidación más habituales de algunos elementos son:

Sr: +2.

Cr: al formar oxoácidos y oxoaniones +3 y +6, y en otros compuestos +2 y +3.

Ag: +1 (como el resto de los elementos del grupo IB) y +2

N: -3, +1, +3 y +5. Aunque uno de sus óxidos más usuales es el nítrico, en el que presenta número de oxidación +2.

Sn: +2 y +4

A continuación se revisan las normas fundamentales, con algunos ejemplos, para la nomenclatura de los compuestos químicos inorgánicos más usuales.

▣ COMBINACIONES BINARIAS (DE DOS ELEMENTOS)

▪ Del hidrógeno.

✓ Con elementos electropositivos: Hidruros.

CaH_2 hidruro de calcio

✓ Con halógenos, S, Se o Te: Hidrácidos.

HCl cloruro de hidrógeno o ácido clorhídrico. Se emplea más el primer tipo cuando se refiere al compuesto puro y el segundo se emplea más cuando está en disolución acuosa.

✓ Con otros no metales. Reciben nombres especiales:

NH_3	amoníaco	PH_3	fosfina	AsH_3	arsina	SbH_3	estibina
CH_4	metano	SiH_4	silano	N_2H_4	hidracina	H_2O	agua

▪ Del oxígeno, con número de oxidación -2.

Hoy día se recomienda nombrar todos como óxidos. Tradicionalmente se denominaban óxidos a los que tienen catión metálico, y anhídridos a los de catión no metálico.

	Sistemático	Stock
Cr_2O_3	trióxido de dicromo	óxido de cromo (III)
SO_3	trióxido de azufre	en no metales no se suele usar

Cuando son posibles dos números de oxidación, se formulan con las terminaciones oso (el menor) e ico (el mayor).

FeO óxido ferroso Fe_2O_3 óxido férrico

▪ Otras combinaciones del oxígeno.

OH^- hidróxido O_2^{2-} peróxido O_2^- hiperóxido

NaOH hidróxido sódico H_2O_2 peróxido de hidrógeno (o agua oxigenada)

CaO_2 peróxido de calcio NaO_2 hiperóxido sódico

- No metales con metales.

  AgBr bromuro de plata

  $FeCl_2$ cloruro ferroso

- No metales con no metales.

  $SiCl_4$ cloruro de silicio

▣ ÁCIDOS

- Ácidos binarios. Son los hidrácidos, que ya se han comentado anteriormente.

- Oxoácidos de no metales.

Son compuestos del tipo $H_aX_bO_c$, donde X puede ser cualquiera de los elementos:

B	C	N		
	Si	P	S	Cl
		As	Se	Br
		Sb	Te	I

Se nombran con los prefijos:

META (se omite normalmente) → H_2XO_c si el número de oxidación de X es par.

HXO_c si el número de oxidación de X es impar.

Donde c viene dado por la electroneutralidad total

PIRO o DI → 2 meta - H_2O

2 orto - H_2O en P, As y Sb

ORTO (se omite con P, As, Sb) → meta + H_2O

Es importante señalar que se trata de reglas nemotécnicas, que no tienen nada que ver con la obtención y preparación de estos compuestos. Cuando hay varios números de oxidación posibles, se nombran, de menor a mayor:

si hay tres posibles

hipo...oso, ...oso, ...ico, per...ico

si hay dos posibles

si hay cuatro posibles

$HClO$	ácido hipocloroso	$HClO_2$	ácido cloroso
$HClO_3$	ácido clórico	$HClO_4$	ácido perclórico

$H_2S_2O_7$ ácido pirosulfúrico o ácido disulfúrico

Este último, según las reglas estudiadas, se puede considerar:

H_2SO_4 (meta) $\times$ 2 $\rightarrow$ $H_4S_2O_8$ $\rightarrow$ $- H_2O$ $\rightarrow$ $H_2S_2O_7$

▪ Oxoácidos de elementos de transición. Se nombran igual que los anteriores, actuando con los números de oxidación:

Cr, Mo, W $\rightarrow$ +3 (oso), +6 (ico)

Mn, Tc, Re $\rightarrow$ +4 (oso), +6 (ico), +7 (per..ico)

H_2MnO_4	ácido mangánico
$HMnO_4$	ácido permangánico
H_2ReO_4	ácido rénico
$HTcO_4$	ácido pertecnético
$H_2Cr_2O_7$	ácido dicrómico (2 meta - H_2O)
H_2WO_4	ácido wolfrámico

▪ Peroxoácidos. Se sustituye un O^{2-} de un oxoácido por un grupo O_2^{2-}.

HNO_3 ácido nítrico $\rightarrow$ HNO_4 ácido peroxonítrico

▪ Tioácidos. Se sustituye un O^{2-} de un oxoácido por un S^{2-}.

H_2SO_4 ácido sulfúrico $\rightarrow$ $H_2S_2O_3$ ácido tiosulfúrico

H_2CO_3 ácido carbónico $\rightarrow$ H_2CS_3 ácido tritiocarbónico

▪ Otros ácidos. Aparte de los anteriores, existen otros tipos de ácidos, como son:

HCN	ácido cianhídrico
$HOCN$	ácido ciánico

HSCN ácido tiociánico

▣ IONES

▪ Aniones

✓ Monoatómicos. Se nombran con el sufijo uro.

S^{2-} sulfuro H^- hidruro

✓ Algunos poliatómicos también se nombran con el sufijo uro.

CN^- cianuro S_2^{2-} disulfuro

HS^- bisulfuro o hidrogenosulfuro

✓ Poliatómicos oxoaniones. Son como los compuestos oxoácidos, que han perdido alguno de los protones. Se hacen terminar en ato si proceden de un oxoácido terminado en ico, y en ito si su oxoácido correspondiente termina en oso.

SO_4^{2-} sulfato

$H_2PO_4^-$ ion dihidrógenofosfato

HCO_3^- ion bicarbonato o hidrógenocarbonato

$Cr_2O_7^{2-}$ ion dicromato

MnO_4^- ion permanganato

▪ Cationes.

✓ Monoatómicos. Se nombran con la forma oso/ico o la Stock:

Fe^{2+} catión ferroso o de hierro (II)

Ca^{2+} catión calcio

✓ Poliatómicos. Reciben nombres especiales:

H_3O^+ oxonio

NH_4^+ amonio

Hg_2^{2+} mercurioso o mercurio (I)

NO^+ nitrosilo

CO^{2+} carbonilo

BiO^+ bismutilo

▣ SALES

- De un catión y un anión.

$FeCl_3$	tricloruro de hierro
$Cu(CN)_2$	cianuro de cobre (II)
$Al_2(SO_3)_3$	sulfito de aluminio
$NaHCO_3$	bicarbonato sódico (ejemplo de sal ácida)
$Fe(H_2PO_4)_3$	dihidrógenofosfato de hierro (III)

- Sales básicas. Además de otros aniones, incluyen el hidróxido.

$Cu_4(OH)_2(CO_3)_3$	dihidroxitricarbonato de cobre (II)
$Ni(OH)IO_3$	hidroxiiodato de niquel (II)

- Sales dobles o triples. Tienen más de un anión o más de un catión.

$PbO(CO_3)$	oxicarbonato de plomo (IV) o plúmbico
$Bi_2O_2(Cr_2O_7)$	dioxidicromato de bismuto (III)
$KMgF_3$	fluoruro de potasio y de magnesio

▣ COMPUESTOS DE COORDINACIÓN O COMPLEJOS

Son compuestos en los que un catión metálico, que se denomina átomo central, está unido por enlaces covalentes coordinados e iónicos, a iones o moléculas, que se denominan ligandos, para formar una especie discreta. El número de enlaces catión-ligando se denomina número de coordinación. Se nombran siguiendo las siguientes reglas:

✓ Los ligandos se nombran primero los negativos, luego los neutros y finalmente los positivos. Dentro de la misma categoría, se nombran por orden alfabético. Los ligandos más frecuentes, con el nombre que reciben, son:

F^-	fluoro	Cl^-	cloro	I^-	iodo	O^{2-}	oxo
OH^-	hidroxo	O_2^{2-}	peroxo	CN^-	ciano	$S_2O_3^{2-}$	tiosulfato
H_2O	aquo o acuo	NO	nitrosil	CO	carbonil	SCN^-	tiocianato
NO_2^-	nitro	SO_4^{2-}	sulfato	NH_3	amín o amino		

✓ El número de ligandos se indica por los prefijos di, tri, tetra, penta, etc., y si ya se

incluye alguno de estos prefijos en el propio nombre del ligando, se usan los prefijos bis, tris, tetrakis, pentakis, etc.

✓ El nombre del complejo aniónico termina en ato, que se añade al nombre del metal.

✓ El estado de oxidación del metal se indica por un número romano entre paréntesis.

Ejemplos:

$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$	ion diclorotetraamincobalto (III)
$K_3[Cr(CN)_6]$	hexacianocromato (III) potásico
$[Co(NH_3)_4SO_4]NO_3$	nitrato de sulfatotetraamincobalto (III)

Los oxoácidos y oxosales pueden formularse como los complejos, pero no se recomienda. Así por ejemplo, aunque al H_2SO_4 se le pueda denominar como tetraoxosulfato (VI) de hidrógeno, se le conoce habitualmente como ácido sulfúrico. Además, una excesiva confianza en esta nomenclatura (muy poco utilizada), puede dar lugar a nombres de compuestos incorrectos (en el caso anterior sería, por ejemplo, nombrar el compuesto como "tetraoxiazufre (VI) dihidrógeno"), y que no se conozcan bien las más ampliamente utilizadas.

En los próximos tres temas, se realizará una aproximación al estudio de la Química Inorgánica descriptiva. Para ello, se describirán propiedades, obtención, aplicaciones, reactividad, etc., de algunos compuestos inorgánicos, que se van clasificando en función de los diversos elementos que constituyen el sistema periódico. Dada la amplitud de esta tarea, se han seleccionado algunas de las cuestiones que se consideran más interesantes, intentando aplicar cuestiones y razonamientos ya estudiados en los temas anteriores. Así, por ejemplo, si se hace especial énfasis en el refino electrolítico del cobre, no debe entenderse que es la propiedad fundamental de este metal ni que únicamente se procede así con él; debe tomarse como un ejemplo de procedimiento, que destaca en la obtención de este metal en estado de alta pureza, y que es aplicable a otros metales.

TEMA 11. LOS NO METALES

11.1. Los elementos no metales.

Pertenecen a este grupo los elementos:

IA	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A
H					He
	C	N	O	F	Ne
		P	S	Cl	Ar
				Br	Kr
				I	Xe
					Rn

Algunas de sus características principales, que los diferencian claramente de los metales, se resumen en las siguientes columnas:

Propiedades de los metales	Propiedades de los no metales
- Menos el Hg, son sólidos en condiciones normales.	- Suelen ser gases o volátiles en condiciones normales (C sin embargo no).
- Sólidos maleables (deformables) y dúctiles (se estiran sin romper).	- Sólidos frágiles.
- Buenos conductores térmicos y eléctricos.	- Malos conductores.
- Brillo característico.	- Sin brillo (mates).
- Pocos electrones en capa externa.	- Muchos electrones en capa externa.
- Facilidad para perder electrones y transformarse en cationes.	- Ganan fácilmente electrones para formar aniones.
- Buenos agentes reductores.	- Buenos agentes oxidantes.
- Hidroxicompuestos básicos por ruptura $M^{\delta+}\!\!-\ ^{\delta-}O$ - H en disolución acuosa.	- Hidroxicompuestos ácidos por ruptura $X - O^{\delta-}\!\!-^{\delta+}H$ en disolución acuosa.

El carácter metálico en el sistema periódico aumenta hacia la izquierda en un período y hacia abajo en un grupo. Los compuestos con características intermedias (sus hidroxicompuestos por ejemplo son anfóteros) se denominan metaloides.

11.2. El hidrógeno.

El hidrógeno es el elemento más abundante en el Universo. En la Tierra se encuentra siempre combinado, sobre todo como H_2O. Como elemento, forma moléculas H_2 (mediante enlace covalente sencillo H - H), que al producirse se eleva y se escapa al espacio por ser menos denso que el aire. En condiciones normales, es un gas incoloro, poco soluble en agua y difícilmente licuable (punto de ebullición normal de -253 °C), dado que sus moléculas son apolares y muy pequeñas.

Si se tienen en cuenta los siguientes datos termodinámicos:

$$2\ H\ (g) \rightarrow H_2\ (g) \qquad \Delta G^\circ = -407\ kJ$$
$$\Delta H^\circ = -436\ kJ$$

Considerando que la espontaneidad implica un valor de $\Delta G^\circ < 0$ y que tanto ΔH° como ΔS° son negativos, se justifica que a partir de cierto valor de temperatura (por ejemplo con un arco eléctrico) se pueda obtener hidrógeno atómico. El signo de ΔH° se explica por el hecho de que se forma un enlace y no se rompe ninguno en el proceso. En cuanto al signo de ΔS°, debe considerarse que disminuye el desorden en ese sentido.

Existen en la naturaleza tres isótopos de hidrógeno, que reciben un nombre particular cada uno de ellos y cuya abundancia es:

^1_1H, protio (99,985%) ^2_1H, D ó deuterio (0,015%) ^3_1H, T ó tritio (10^{-17}%)

Las diferencias en cuanto a propiedades físicas y químicas entre compuestos de los distintos isótopos, son en este caso excepcionalmente grandes, debido a la gran diferencia de masas; así, el H_2O congela a 0°C y el D_2O (agua pesada) a +3,8°C. En otros elementos los efectos isotópicos son mucho menores.

▣ Preparación del H_2

Hoy en día, casi un 70% se obtiene del craqueo del petróleo, donde por efecto de la temperatura, presión y catalizadores adecuados, moléculas de alcano se rompen para dar otras más pequeñas de alcanos, alquenos e hidrógeno:

Una fuente abundante y económica de H_2 es el agua. Muchos procedimientos a gran escala se basan en eliminar el oxígeno por formación de óxidos:

$$\checkmark\ C\ (s) + H_2O\ (g) \xrightarrow{1000\ ^oC} CO\ (g) + H_2\ (g)$$

Se forma así el "gas de agua", que es un importante combustible industrial. Si se requiere hidrógeno puro, se separa del CO:

$$[\ CO\ (g) + H_2\ (g)\ ] + H_2O\ (g) \xrightarrow{\text{catalizador / } 500^oC} 2\ H_2\ (g) + CO_2\ (g)$$

esta mezcla se pasa a presión por agua, donde el CO_2 es más soluble

✓ Proceso Bosch:

$$3\ Fe\ (s) + 4\ H_2O\ (g) \rightarrow Fe_3O_4\ (s) + 4\ H_2\ (g)$$

(hierro al rojo)

$$\checkmark\ CH_4\ (g) + H_2O\ (g) \xrightarrow{\text{catalizador / calor}} CO\ (g) + 3\ H_2\ (g)$$

De esta forma, a partir de gas natural, se obtiene una mezcla conocida como "gas de síntesis", dado que a partir de él se forma metanol (CH_3OH); producto que sirve de partida para otros muchos de interés en química Orgánica.

En estado muy puro, el hidrógeno se obtiene por electrolisis del agua, que es un procedimiento caro por el elevado consumo de electricidad que se requiere.

$$2\ H_2O\ (l) \xrightarrow{\text{corriente eléctrica}} 2\ H_2\ (g) + O_2\ (g) \qquad \Delta G^o = 474\ kJ$$

También se obtiene por electrolisis de NaCl (ac), además de Cl_2 (g) y NaOH (ac), como se estudia en la obtención del cloro.

▣ Compuestos con hidrógeno

El hidrógeno forma más compuestos que ningún otro elemento, asignándosele números de oxidación +1 y -1:

- Compuestos con número de oxidación +1:
  - ✓ Binarios, por unión covalente con átomos electronegativos:
    HF, HCl, H_2O, CH_4, NH_3
  - ✓ Ternarios y otros:
    - oxoácidos: $HClO_4$, H_2SO_4, ...
    - hidróxidos: NaOH, $Ca(OH)_2$, ...
    - sales ácidas: $NaHCO_3$, KHS, ...
  - ✓ Orgánicos. Se estudian más adelante, en los temas de Química Orgánica.

- Compuestos con número de oxidación -1:
  - ✓ Hidruros iónicos. Iones H^- forman compuestos iónicos con cationes alcalinos o alcalinotérreos (NaH, CaH_2, etc.). Se forman por combinación directa de los elementos.
  - ✓ Hidruros covalentes. SiH_4, AsH_3, etc., son volátiles.

- Hidruros metálicos. Son combinaciones de metales de transición e hidrógeno, en los que es difícil asignar un número de oxidación, dado que se forman sólidos no estequiométricos por introducción de átomos de H en algunos de los huecos que dejan las esferas atómicas de los metales. Presentan brillo metálico y son conductores o semiconductores. Muchos son quebradizos por las tensiones internas que se generan en el retículo cristalino del metal. Este último efecto se produce a veces en el cátodo de celdas electrolíticas en medio acuoso, ya que al reducirse un metal, se atrapa algo de H_2. Se están desarrollando a nivel experimental para almacenamiento de H_2 (1,0 l de Pd puede contener más de 200 l (medidos en c.n.) de H_2) con cierta seguridad, lo que es útil por ser este gas altamente inflamable y explosivo.

11.3. El oxígeno.

El oxígeno es el elemento más abundante de la Tierra. Se caracteriza por su alta electronegatividad (sólo superada por el flúor). Se presenta como O_2 en la atmósfera (supone el 21% en volumen de ella), combinado con hidrógeno en el agua, y con silicio y otros elementos formando minerales.

Tiene tres isótopos estables, cuya abundancia es:

$^{16}_{8}O$ (99,8%) $^{17}_{8}O$ (0,037%) $^{18}_{8}O$ (0,20%)

Su forma alotrópica más estable es O_2, con bajos puntos de fusión (54 K ó -219 °C) y ebullición (90 K ó -183 °C), debido a las débiles fuerzas intermoleculares. En condiciones normales está en estado gas, que es incoloro, inodoro y ligeramente soluble en agua (sólo unas 8 ppm a 20°C, pero suficiente para la respiración de los seres acuáticos).

Por la teoría de orbitales moleculares se justifica el doble enlace de la molécula, así como su carácter paramagnético debido a dos electrones desapareados:

Estructura de Lewis: $\ddot{O} :: \ddot{O}$

Configuración electrónica O_2: $(\sigma_{1s})^2 (\sigma^*_{1s})^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2 (\pi^*_{2py})^1 (\pi^*_{2pz})^1$

(orden de enlace = 2)

Otra forma alotrópica del oxígeno es el ozono (O_3), gas de color azul claro, con cierto olor picante que se puede sentir después de las tormentas. Condensa a -112 °C, es decir, a mayor temperatura que el O_2, debido a las mayores fuerzas de interacción que se producen. El ozono es una molécula angular, cuya distribución electrónica se considera híbrido de dos formas resonantes:

orden de enlace = 1,5

Se prepara el ozono por descargas eléctricas:

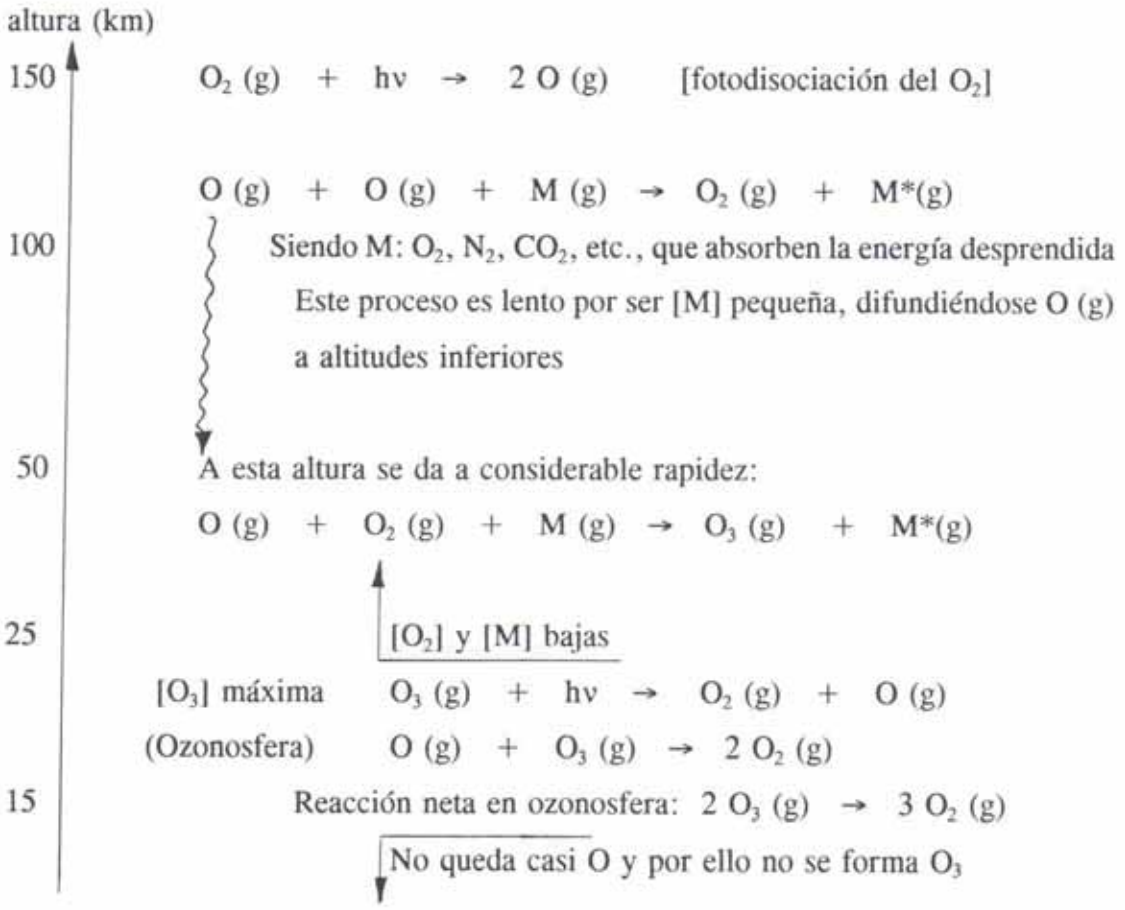
$3\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ O_3\ (g) \qquad \Delta G^o = 326\ kJ$

La reacción inversa a la indicada es espontánea, pero lenta a temperatura ambiente.

El ozono, de constante actualidad en los medios de comunicación, se produce en capas altas de la atmósfera, dándose un equilibrio de formación y destrucción de O_3 que mantiene estable la ozonosfera (zona de concentración de ozono máxima), capa importante que absorbe radiación ultravioleta (de 240 a 310 nm de longitud de onda) que sería dañina para las plantas y ciertos tejidos de los animales. Si no se absorbiera parte de esta radiación procedente del Sol, se piensa que causaría daños en los seres humanos como cáncer de piel, entre otros

efectos.

Los equilibrios que tienen lugar se resumen en el siguiente esquema:



Estos equilibrios, sin embargo, han sido alterados en los últimos años por procesos químicos no naturales, como estudiaron Molina, Rowland y Crutzen (premios Nobel de Química en 1995), entre los que destacan los producidos por:

✓ Óxidos de nitrógeno que son productos de expulsión de aviones supersónicos.

$NO\ (g) + O_3\ (g) \rightarrow NO_2\ (g) + O_2\ (g)$

$NO_2\ (g) + O\ (g) \rightarrow NO\ (g) + O_2\ (g)$

La reacción neta es: $O_3\ (g) + O\ (g) \rightarrow 2\ O_2\ (g)$. Es decir, se destruye el ozono y además, el NO necesario para ello se regenera. Así, una molécula de óxido nítrico puede catalizar la ruptura de millones de moléculas de ozono.

✓ Freones o clorofluorocarbonos (CFC). Son moléculas formadas por C, F y Cl, que

se emplean por su baja reactividad y propiedades térmicas como agentes refrigerantes en frigoríficos y equipos de aire acondicionado, y como propulsores de aerosoles. Debido a que son compuestos muy inertes, cuando se liberan al aire, ascienden por la atmósfera sin reaccionar, y en capas altas, se fotodescomponen con radiación ultravioleta adecuada:

$$CF_2Cl_2\ (g) + h\nu \rightarrow CF_2Cl\ (g) + Cl\ (g)$$

$$CFCl_3\ (g) + h\nu \rightarrow CFCl_2\ (g) + Cl\ (g)$$

El cloro atómico producido, actúa de forma similar al óxido nítrico en el caso anterior:

$$Cl\ (g) + O_3\ (g) \rightarrow ClO\ (g) + O_2\ (g)$$

$$ClO\ (g) + O\ (g) \rightarrow Cl\ (g) + O_2\ (g)$$

En conjunto, el Cl se regenera y cataliza el proceso global:

$$O_3\ (g) + O\ (g) \rightarrow 2\ O_2\ (g)$$

Este tipo de efectos que destruyen la capa de ozono, al disminuir la concentración de esta sustancia en la ozonosfera, se considera que son altamente perjudiciales para la salud, al impedir la retención adecuada de parte de la radiación ultravioleta que llega a la superficie terrestre. Por eso, los organismos internacionales han aprobado convenios, especialmente encaminados a eliminar la emisión de clorofluorocarbonos. El tema es complejo: los países desarrollados, que son los que pueden conseguir nuevas tecnologías (más costosas económicamente) que sustituyan los CFC, deben imponerlas a los países más pobres.

▣ Obtención del O_2

El O_2 , que interviene en una gran variedad de reacciones de interés, se puede preparar por electrolisis del H_2O, como ya se señaló en temas anteriores, pero es un procedimiento caro (implica el consumo de gran cantidad de electricidad) que sólo se utiliza cuando se requieren pequeñas cantidades de oxígeno de alta pureza.

La mayor parte se obtiene por destilación del aire líquido. En este caso, la mayor dificultad se encuentra en conseguir la licuación del aire (a muy bajas temperaturas), para lo que se han desarrollado, desde principios de siglo, procedimientos termodinámicos específicos.

▣ Reactividad del oxígeno

El O_2 reacciona directamente con casi todos los elementos, aunque a veces la reacción es muy lenta para apreciarse. Las reacciones del O_2 con otras sustancias, con frecuencia liberan calor. En el caso de sustancias orgánicas (alcanos normalmente), se dice que las sustancias se queman o experimentan combustión, produciéndose principalmente CO_2 (CO si la combustión no es completa) y H_2O. Así, en la combustión de metano (combustible) con O_2 (comburente), se da el proceso:

$$CH_4\ (g) + 2\ O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) + 2\ H_2O\ (g) \qquad \Delta H^o = -890{,}4\ kJ/mol$$

▣ Compuestos del oxígeno

Forma compuestos prácticamente con todos los elementos, menos con los gases nobles, con distintos números de oxidación, destacando:

▪ Con número de oxidación -2.

✓ Óxidos iónicos. Son sólidos de alto punto de fusión, formados con alcalinos, alcalinotérreos y otros metales. Presentan carácter básico:

$$Na_2O\ (s) + H_2O\ (l) \rightarrow 2\ NaOH\ (s)$$

$$CuO\ (s) + H_2SO_4\ (ac) \rightarrow Cu^{2+}\ (ac) + SO_4^{2-}\ (ac) + H_2O\ (l)$$

✓ Óxidos anfóteros, con metaloides:

$$Al_2O_3\ (s) + 6\ HCl\ (ac) \rightarrow 2\ Al^{3+}\ (ac) + 6\ Cl^-\ (ac) + 3\ H_2O\ (l)$$

$$Al_2O_3\ (s) + 2\ NaOH\ (ac) + 3\ H_2O \rightarrow 2\ Na^+\ (ac) + 2\ Al(OH)_4^-\ (ac)$$

✓ Óxidos de no metales. Son compuestos moleculares, gases en condiciones normales, de carácter ácido:

$$SO_2\ (g) + H_2O\ (l) \rightarrow H_2SO_3\ (ac)$$

✓ Hidróxidos. Con aniones hidróxido discretos (NaOH) u óxidos hidratados, como el $Fe(OH)_3$, que es $Fe_2O_3 \cdot 3\ H_2O$.

✓ Oxoácidos: como el H_2SO_4 o el $HClO_4$.

✓ Oxosales: del tipo $KMnO_4$, $NaClO_4$, $CaCO_3$, y otras muchas.

▪ Con número de oxidación -1. Forma peróxidos, que pueden ser iónicos o moleculares.

En los peróxidos iónicos, existe la especie O_2^{2-}, con orden de enlace 1, según se desprende de la estructura de Lewis $[: \ddot{O} : \ddot{O} :]^{2-}$ o de la teoría de orbitales moleculares:

O_2^{2-}: $(\sigma_{1s})^2 \ (\sigma^*_{1s})^2 \ (\sigma_{2s})^2 \ (\sigma^*_{2s})^2 \ (\sigma_{2px})^2 \ (\pi_{2py})^2 \ (\pi_{2pz})^2 \ (\pi^*_{2py})^2 \ (\pi^*_{2pz})^2$

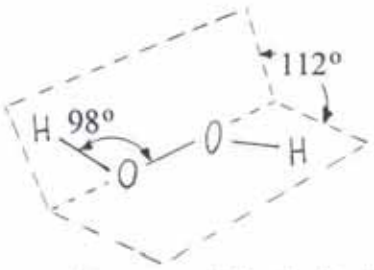
Se suelen formar por reacción directa con el metal correspondiente:

$2\ Na\ (s) + 1/2\ O_2\ (g) \rightarrow Na_2O\ (s)$ [óxido]

$2\ Na\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow Na_2O_2\ (s)$ [peróxido, con exceso de oxígeno]

Entre los moleculares, destaca el agua oxigenada, o peróxido de hidrógeno, H_2O_2, con estructura de Lewis y geometría:

$H - \ddot{O} - \ddot{O} - H$



El peróxido de hidrógeno es un líquido viscoso (fluye con dificultad), incoloro, de punto de ebullición 150°C (presenta enlaces de hidrógeno más intensos que el H_2O). En el laboratorio, se puede preparar según la reacción:

$BaO_2\ (s) + H_2SO_4\ (ac) \rightarrow BaSO_4\ (s) + H_2O_2\ (ac)$

Al calentar el líquido puro, se da una reacción de desproporción o dismutación (oxidación y reducción del mismo compuesto), que se produce de forma rápida (incluso explosiva):

$H_2O_2\ (l)$ (oxidante) $+ \ 2\ H^+\ (ac) + 2\ e \rightarrow 2\ H_2O\ (l)$ $\quad \varepsilon^o = 1{,}77v$

$H_2O_2\ (l)$ (reductor) $\rightarrow O_2\ (g) + 2H^+\ (ac) + 2\ e$ $\quad \varepsilon^o = 0{,}68v$

Reacción global: $2\ H_2O_2\ (l) \rightarrow 2\ H_2O\ (l) + O_2\ (g)$

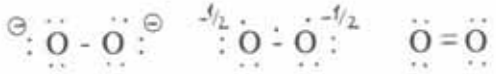
$\varepsilon^o = 1{,}77 - 0{,}68 = 1{,}09\ v \rightarrow$ proceso espontáneo

El agua oxigenada suele emplearse en disolución acuosa (3%) como desinfectante, por su fuerte poder oxidante. Por esta propiedad, se usa también como blanqueante de fibras textiles, pulpa de madera y papel usado.

▪ Con número de oxidación -1/2. Forma superóxidos, que son compuestos iónicos como KO_2. La distribución de electrones en el superóxido se explica como un híbrido de resonancia:

La última forma es la más estable, por tener las mismas cargas formales pero medio enlace más que las otras. Se justifica así el orden de enlace 1,5 que predice la teoría de orbitales moleculares.

Para los aniones diatómicos de oxígeno analizados, el orden y distancia de enlace varían:



orden de enlace:	1	1,5	2
distancia de enlace (pm):	149	133	121

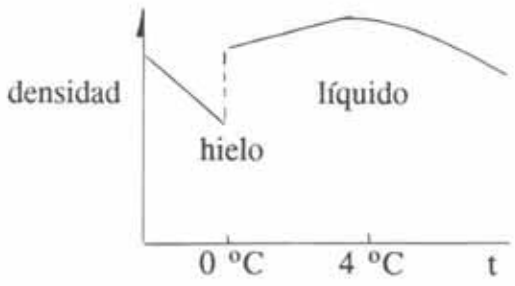
▪ Con número de oxidación positivo. Se da en pocos casos: sales de dioxigenilo, O_2^+, y fluoruros de oxígeno (OF_2 y O_2F_2).

11.4. El agua.

Está formado por moléculas polares H_2O, unidas entre sí por enlace de hidrógeno. Una característica peculiar es el hecho de que, a 0 °C, el hielo es menos denso que el agua líquida, caso anómalo respecto otros compuestos, en los que las partículas del líquido, por tener mayor movilidad que en el sólido, se distancian más, ocupando mayor volumen. Se justifica porque en el agua líquida, al tener las moléculas mayor movilidad, pueden ocupar cavidades de la estructura. Al aumentar la temperatura hay así dos efectos contrapuestos en cuanto a la densidad del agua:

✓ Aumento de la densidad por aumentar el número de moléculas que ocupan cavidades.

✓ Disminución de densidad por aumentar el número de moléculas aisladas por vibraciones.



a partir de 4 °C prevalece el segundo efecto

El agua forma compuestos:

- Como ligando en complejos: $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, cloruro de hexaacuocromo (III).
- Como hidratos: $CuSO_4 \cdot 2H_2O$, sulfato de cobre dihidratado.

11.5. Los halógenos.

Los halógenos son los elementos del grupo VII A del sistema periódico: F, Cl, Br, I, At, si bien el astato, de vida media muy corta, no se encuentra en la naturaleza. Por su configuración electrónica $ns^2\ np^5$, tienen una fuerte tendencia a reaccionar con otros átomos, ganando un electrón. Actúan así con número de oxidación -1. En estado puro se presentan como moléculas diatómicas $:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{X}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{X}}:$. Algunas características que presentan son:

	Apariencia en c.n.	Electroneg.	Afinidad electrónica (kJ/mol)	Distancia de enlace (pm)
F_2	gas amarillo	4,0	339	144
Cl_2	gas amarillo verdoso	3,0	355	198
Br_2	líquido volátil marrón	2,8	331	228
I_2	sólido sublimable gris	2,5	302	266

Las fuerzas intermoleculares son débiles (de dispersión o de London), por ser moléculas apolares. Aumentan al hacerlo el radio atómico, y así aumentan, en ese orden, los puntos de fusión y ebullición. El valor de afinidad electrónica tan pequeño en el flúor, se justifica por ser un átomo muy pequeño, de forma que la nube electrónica externa (muy concentrada, por sus siete electrones), repele al electrón que llega, con cierta intensidad (aunque se desprende energía al tomarlo porque se estabiliza el átomo), así es menor la energía desprendida en este proceso que en el equivalente para el cloro, aunque el electrón del flúor esté más próximo al núcleo.

El flúor se presenta en la naturaleza en forma de diversos minerales: fluorita (CaF_2),criolita (Na_3AlF_6), etc.. Es el agente oxidante más fuerte, reaccionando con casi todas las sustancias, aunque a veces forma un revestimiento de fluoruro protector con algunos metales.

El HF es un ácido débil, pero muy reactivo. Se tiene que almacenar en recipientes de polietileno porque ataca al vidrio:

$$SiO_2\ (s) + 6\ HF\ (ac) \rightarrow SiF_6^{2-}\ (ac) + 2\ H^+\ (ac) + 2\ H_2O\ (l)$$

El flúor no forma oxoácidos y sus compuestos más habituales son los fluoruros:

✓ Iónicos: los de alcalino (MF) son solubles en agua y los de alcalinotérreo (MF_2) son insolubles.

✓ Moleculares: con diversos no metales, dando SF_2, CF_4, etc.

El cloro se presenta en la naturaleza formando cloruros principalmente (NaCl, KCl y otros), bien en minerales, bien disueltos en el mar. Los cloruros pueden ser iónicos (NaCl) o moleculares (Cl_4C).

El cloro se utiliza, por su poder oxidante, como germicida, para purificar el agua y de blanqueante en la industria del papel y fibras textiles. La mayor parte del Cl_2 se destina a la síntesis del policloruro de vinilo (PVC). Por no estar libre en la naturaleza, se obtiene por oxidación de cloruro a cloro, mediante electrolisis. Si se produce la electrolisis del NaCl fundido, se obtiene además de cloro, sodio metálico (se analizará cuando se estudie la obtención de dicho metal). Más económica es la electrolisis del NaCl en disolución acuosa; en este proceso, además de Cl_2 y NaOH (que están entre los diez primeros productos químicos industriales en producción total), se obtiene hidrógeno:

$$2\ NaCl\ (ac) + 2\ H_2O\ (l) \rightarrow Cl_2\ (g) + H_2\ (g) + 2\ NaOH\ (ac)$$

Para evitar reacciones no deseadas, el cloro debe estar alejado del H_2 y del NaOH, evitándose así los procesos:

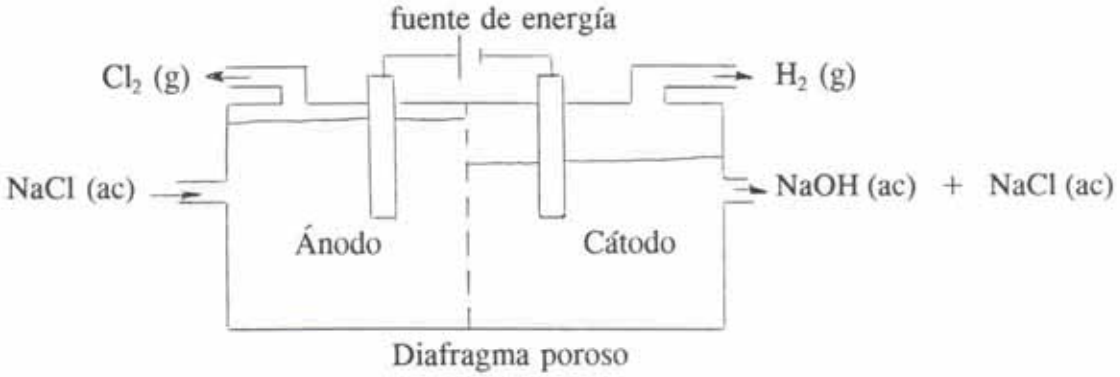
$$Cl_2\ (g) + H_2\ (g) \rightarrow 2\ HCl\ (g)$$

$$Cl_2\ (g) + 2\ OH^- \rightarrow Cl^-\ (ac) + ClO^-\ (ac) + H_2O\ (l)$$

Se hace en la práctica por ejemplo, con un diafragma poroso (normalmente de cerámica), que permite el paso de la disolución de NaCl, pero no del Cl_2 formado en el ánodo ni del OH^- producido en el cátodo. La disolución catódica contiene ~11% de NaOH

y ~16% NaCl. Se concentra por evaporación, el NaCl (menos soluble) cristaliza y se elimina (precipitación fraccionada) por filtración. Cuando queda ~50% de NaOH, sólo permanece en disolución ~1% de NaCl (irrelevante en casi todas las aplicaciones). Manteniendo la diferencia de nivel entre las dos disoluciones (anódica y catódica), se consigue que haya flujo del compartimento anódico al catódico y se evita que el OH- formado en el cátodo pase al ánodo.

Esquema de la célula de diafragma:



Otra forma de realizar la electrolisis es mediante la célula de mercurio, en la que, además de la reacción anódica de oxidación de cloruros a cloro, se producen los procesos:

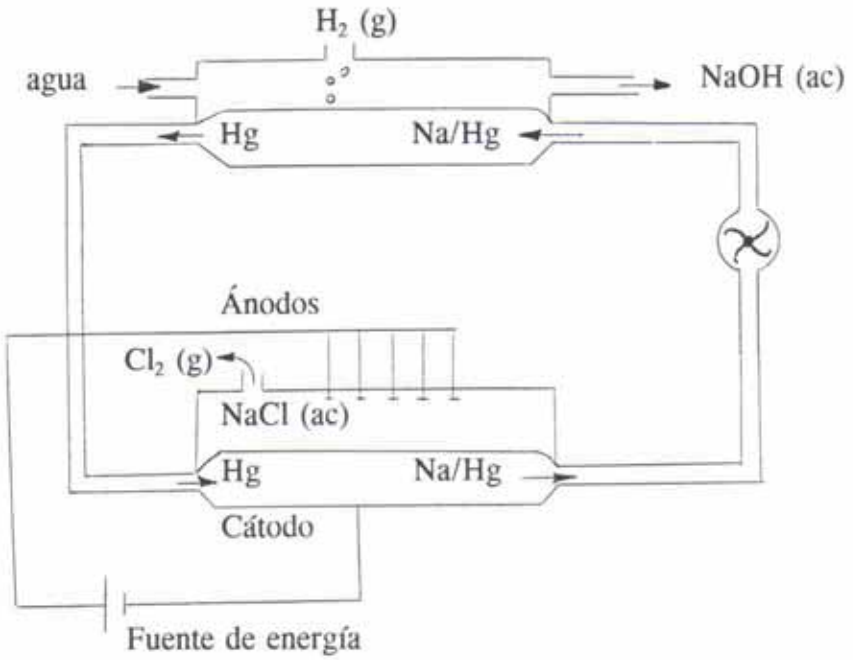
$Na^+(ac) + Hg\ (l) + e \rightarrow Na\ (amalgamado)$

$2\ Na\ (amalgamado) + 2\ H_2O\ (l) \rightarrow 2\ NaOH\ (ac) + H_2\ (g) + Hg\ (l)$

De esta manera se obtiene NaOH y H_2 separadamente del Cl_2. Además, el NaOH obtenido es muy puro (a diferencia del procedimiento anterior).

Este último procedimiento produce aguas contaminadas de mercurio (aunque se recupera en las reacciones analizadas, siempre hay algo de pérdidas). Por eso, este método cada vez es menos utilizado. Hoy en día ya ninguna planta nueva de obtención de Cl_2 se prepara con células de mercurio, aunque aún el ~35% del cloro obtenido sigue este procedimiento. Económicamente esto supone una pérdida para España, dado que es el primer productor mundial de mercurio.

Esquema de la célula de mercurio:



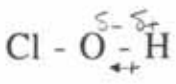
Cada día se desarrolla más un tercer tipo de células electrolíticas para obtención de cloro, que se denominan células de membrana. Operan de forma similar a las células de diafragma, con el mismo tipo de reacciones básicas. Sin embargo, en vez de un gradiente hidráulico para prevenir el flujo inverso de los iones OH^-, se usa una membrana intercambiadora de cationes (preparada con materiales plásticos especiales), que permite el paso de Na^+ en la dirección ánodo - cátodo, pero no permite el flujo inverso de iones OH^-. Intervienen ya en cerca del 10% del cloro producido.

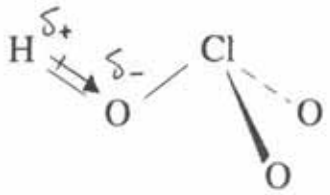
El cloro forma óxidos inestables y explosivos (Cl_2O, Cl_2O_3), así como los oxoácidos y oxoaniones:

Oxoácido	Oxoanión	Geométrica del oxoanión (RPENV)
HClO, hipocloroso	ClO^-, hipoclorito	lineal
$HClO_2$, cloroso	ClO_2^-, clorito	angular
$HClO_3$, clórico	ClO_3^-, clorato	piramidal
$HClO_4$, perclórico	ClO_4^-, perclorato	tetraédrica

Los tres primeros oxoácidos sólo se obtienen en disolución acuosa, no puros. El ácido

perclórico sí se obtiene puro, presentándose como un líquido incoloro. La acidez aumenta desde el hipocloroso (ácido muy débil) hasta el perclórico (ácido fuerte). Este hecho se puede justificar considerando que el O es más electronegativo que el Cl (electronegatividades 3,5 y 3,0, respectivamente, en la escala de Pauling); al aumentar el número de átomos de O unidos al Cl, éste puede ceder menos el par de electrones compartido con el oxígeno unido al H. Es decir, ese Cl se hace más electronegativo. De esta forma, el O atrae con más intensidad el par compartido con el H y se polariza más el enlace, con lo que en medio acuoso se puede disociar más fácilmente, cediendo protones:





El HCl se puede formar por reacción directa:

$$H_2\ (g) + Cl_2\ (g) \rightarrow 2\ HCl\ (g)$$

Sin embargo, esta reacción es lenta en la oscuridad y explosiva con luz o a elevada temperatura (~250 °C). Este compuesto, que es muy soluble en agua y presenta comportamiento de ácido fuerte, se prepara:

$$NaCl\ (s) + H_2SO_4\ (l) \rightleftharpoons HCl\ (g) + NaHSO_4\ (s)$$

[El HCl se va retirando para desplazar el equilibrio hacia la derecha].

El bromo forma oxoácidos y oxosales similares a los del cloro. Se obtiene por oxidación de bromuro, utilizando cloro como agente oxidante:

$$Cl_2\ (g) + 2\ Br^-\ (ac) \rightarrow 2\ Cl^-\ (ac) + Br_2\ (l)$$

El iodo, de color marrón en disolución acuosa, adquiere color azul intenso en presencia de almidón. Es poco soluble en agua, pero su solubilidad aumenta considerablemente si existe ioduro en el medio, dado que se forma triioduro:

$$I_2\ (s) + I^-\ (ac) \rightarrow I_3^-\ (ac)$$

Disuelto en etanol forma la tintura de iodo, que se usa como desinfectante, por el carácter oxidante del iodo, que destruye los microorganismos.

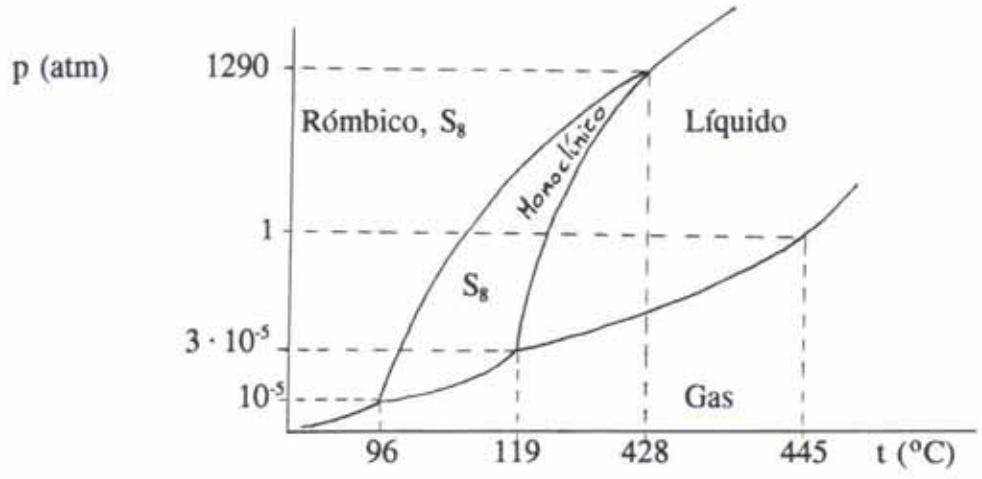
11.6. Los calcógenos.

Los calcógenos son los elementos del grupo VI A del sistema periódico, que poseen configuración electrónica $ns^2\ np^4$. Son:

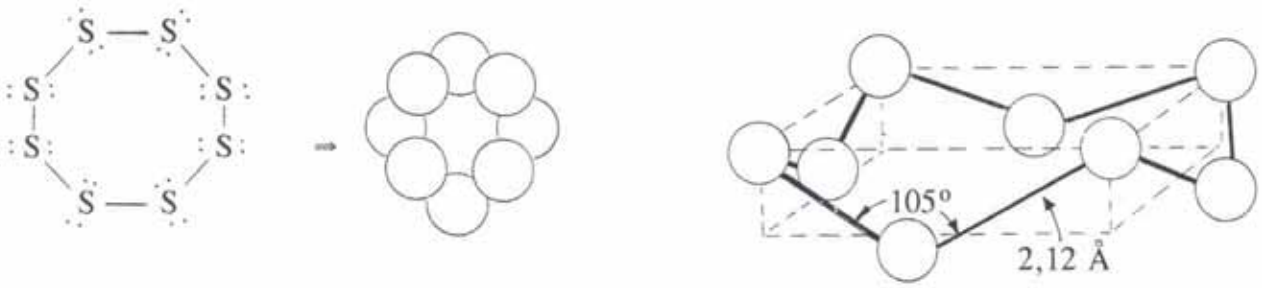
		Apariencia física en c. n.
No metales:	O	Gas incoloro
	S	Sólido amarillo (punto de fusión = 119 °C)
Metaloides:	Se	Semiconductor gris
	Te	Semiconductor gris
Radiactivo:	Po	Sólido metálico

El oxígeno ya se ha estudiado y, por lo tanto, en este tema dedicado a los no metales, queda por analizar el azufre.

Se encuentra en la naturaleza como elemento (libre) o formando sulfuros (PbS galena, FeS_2 pirita, etc.) o sulfatos ($CaSO_4$ yeso, etc.). Presenta varias formas alotrópicas, siendo su diagrama de fases sencillo, del tipo:



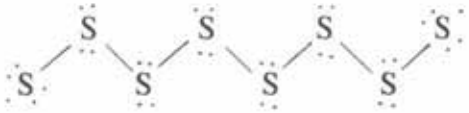
Es soluble en líquidos apolares, pero no en polares como el agua. Las moléculas S_8 (apolares, con lo que se justifica la solubilidad indicada) forman coronas de geometría:



Si se calienta a presión atmosférica, se observan los siguientes procesos:

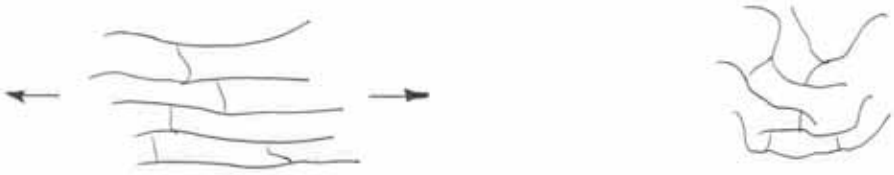
$$S_8 \text{ (sólido)} \xrightarrow{119\ ^\circ C} S_8 \text{ (líquido amarillo)} \xrightarrow{160\ ^\circ C} \text{líquido viscoso rojo}$$

El color rojo se da por formación de moléculas S_4. Además, se forman cadenas S_n en zig-zag, por rotura y unión de anillos. Cada vez que se rompe un anillo, se forma una cadena del tipo:



Por el electrón desapareado de los S extremos tienen alta reactividad y se van uniendo con otras cadenas.

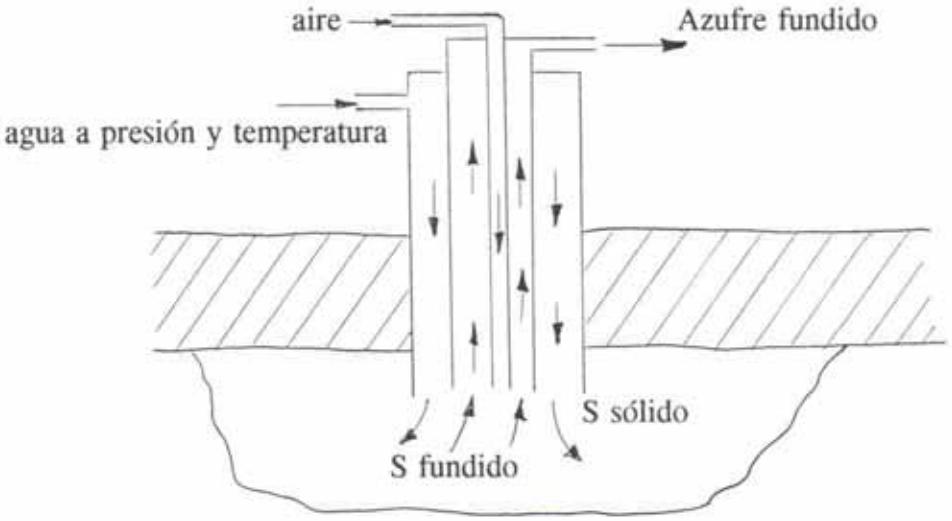
A 200 °C se alcanza la viscosidad máxima: fluye el material con dificultad porque las cadenas alcanzan su máxima longitud (cientos de átomos). Pero, a mayores temperaturas, disminuye la viscosidad al hacerlo la longitud de las cadenas. Si se enfría rápidamente el líquido viscoso, por ejemplo vertiéndolo en agua fría (con la que no reacciona ni se disuelve), se obtiene un sólido gomoso, de estructura amorfa o no cristalina, es decir, sin el orden interno característico de los sólidos cristalinos. Se debe a que las largas cadenas no tienen tiempo de reorganizarse para formar de nuevo las moléculas S_8. Se tiene una disposición aleatoria de moléculas similar a los líquidos. Además, en este estado, si se estiran las moléculas, al cesar la tensión se arrollan de nuevo:



Si el líquido que se obtiene se sigue calentando, se obtiene, por encima de 445 °C un gas formado por moléculas S_2 (similares a las de O_2), S_4, S_8 y S. Por encima de 2000 °C

sólo existen ya especies de S (monoatómico).

En la superficie terrestre sólo se encuentra el azufre libre, y en pequeñas canidades, en zonas volcánicas. Parte del azufre se obtiene por el método de Frasch, que encuentra su fundamento en el diagrama de fases señalado anteriormente. Con este método se obtiene el azufre que se encuentra en depósitos subterráneos a unos 300 metros de profundidad. De forma esquemática, el método es:



Se introduce agua a 170 °C y alta presión, que funde el azufre. Se inyecta a su vez aire a presión y caliente, por una tubería más interna, mezclándose con el azufre fundido y formando una espuma de agua, aire y azufre, que asciende por la tubería y se recoge en moldes. Por eliminación del agua se obtiene un azufre de gran pureza (~99,5 %).

Este método está perdiendo importancia, dado que una fuente creciente es el H_2S presente en algunas bolsas de gas natural, a partir del cual se obtiene azufre por reacción con SO_2:

$$2\ H_2S\ (g) + SO_2\ (g) \rightarrow 3\ S\ (s) + 2\ H_2O\ (l)$$

El azufre forma gran variedad de compuestos:

- Con número de oxidación -2. Forma sulfuros iónicos con casi todos los metales (algunos son ácidos, como el NaHS). Forma también el compuesto molecular H_2S, gas

incoloro y venenoso, con olor desagradable, que se puede preparar por ataque con ácido de la pirita (FeS_2) o del sulfuro ferroso:

$$2\ H^+\ (ac) + FeS\ (s) \rightarrow H_2S\ (g) + Fe^{2+}\ (ac)$$

▪ Con número de oxidación +4.

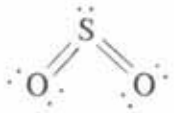
Al quemar azufre en aire se forma dióxido de azufre (o anhídrido sulfuroso):

$$S\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow SO_2\ (g)$$

También se forma por tostación de piritas:

$$4\ FeS_2\ (s) + 11\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ Fe_2O_3\ (s) + 8\ SO_2\ (g)$$

Es un gas incoloro e irritante, que se usa en fumigaciones y para conservar numerosos productos alimenticios que contienen fruta. Su estructura de Lewis (obsérvese que se considera la expansión de la capa de valencia) es:



En disolución acuosa forma ácido sulfuroso, que es un ácido débil. No se conoce aislado y sus sales son sulfitos y bisulfitos.

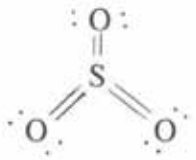
$$SO_2\ (g) + H_2O\ (l) \rightarrow H_2SO_3\ (ac)$$

Los sulfitos son inestables en disolución acuosa, dado que, lentamente, se oxidan a sulfato:

$$SO_3^{2-}\ (ac) + 1/2\ O_2\ (g) \rightarrow SO_4^{2-}\ (ac)$$

▪ Con número de oxidación +6.

La reacción $SO_2\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) \rightarrow SO_3\ (g)$, es espontánea pero lenta. Permite obtener el anhídrido sulfúrico o trióxido de azufre, sólido volátil, cuya estructura de Lewis y geometría es:



Este compuesto es la forma anhídrida del ácido sulfúrico, dado que:

$$SO_3\ (g) + H_2O\ (l) \rightarrow H_2SO_4\ (l)$$

Este último proceso también es espontáneo y lento. En la atmósfera se produce lentamente y, junto con la formación de ácido nítrico (a partir del NO), que se comentará

más adelante, es la causa de la "lluvia ácida", que daña plantas y materiales de construcción. El agua de lluvia es ligeramente ácida por el CO_2 atmosférico disuelto y el SO_2 , que se desprende en las erupciones volcánicas, pero últimamente tiene un pH muy ácido en ciertas regiones. Se debe a la formación de SO_2 en combustión del carbón (llega a tener hasta un 3% de azufre) y derivados del petróleo, así como en otros procesos industriales.

Ciertos materiales de construcción como el mármol, constituido esencialmente por $CaCO_3$, son atacados por la lluvia ácida, mediante reacciones del tipo:

$$CaCO_3\ (s) + H_2SO_4\ (ac) \rightarrow CaSO_4\ (ac) + CO_2\ (g) + H_2O\ (l)$$

El ácido sulfúrico es el primer producto químico (en tonelaje total de producción) a nivel mundial, presentando aplicaciones importantes en la preparación de muchos productos químicos: fertilizantes, colorantes, detergentes, explosivos, etc. Se obtiene por el método de contacto (se denomina así porque el SO_2 y el O_2 tienen que estar en contacto con la superficie sólida de un catalizador), siguiéndose los siguientes pasos:

1º- Combustión de azufre o de algún sulfuro metálico (tostación).

$$S\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow SO_2\ (g)$$

$$CuS\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow Cu\ (s) + SO_2\ (g)$$

$$4\ FeS_2\ (s)\ (pirita) + 11\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ Fe_2O_3\ (s) + 8\ SO_2\ (g)$$

2º- Oxidación del dióxido de azufre con catalizador (V_2O_5 o Pt) a 400 ºC.

$$SO_2\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) \rightarrow SO_3\ (g)$$

3º- Absorción del trióxido de azufre con ácido sulfúrico previamente obtenido. es necesario hacer este proceso porque la reacción directa:

$$SO_3\ (g) + H_2O\ (l) \rightarrow H_2SO_4\ (l)\ ,$$

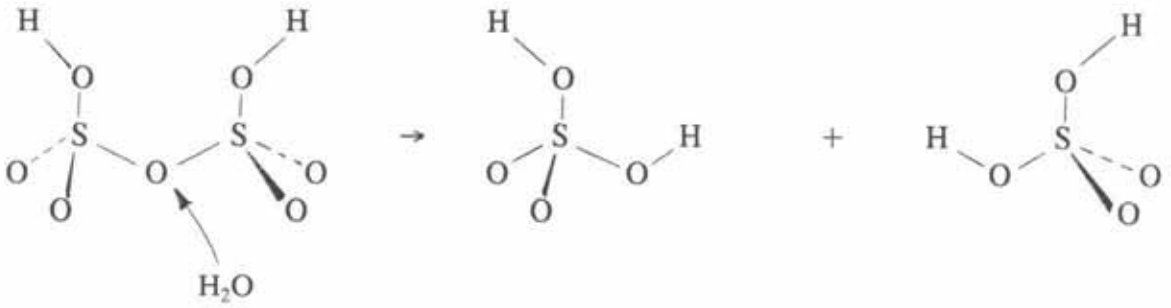
como ya se indicó anteriormente, es muy lenta.

$$SO_3\ (g) + H_2SO_4\ (l) \rightarrow H_2S_2O_7\ (l)$$

Se obtiene así el ácido disulfúrico, pirosulfúrico, o sulfúrico fumante, también conocido como óleum. Finalmente, éste se diluye para formar el ácido sulfúrico:

$$H_2S_2O_7\ (l) + H_2O\ (l) \rightarrow 2\ H_2SO_4\ (l)$$

Este proceso se puede representar a nivel molecular de la forma:



El ácido sulfúrico presenta cuatro propiedades importantes para múltiples aplicaciones:

- ✓ Alto punto de ebullición (338 °C).
- ✓ Ácido fuerte, especialmente en su primera disociación.
- ✓ Potente agente oxidante.
- ✓ Agente deshidratante.

Esta última propiedad se debe al hecho de ser muy higroscópico (alta tendencia a hidratarse). Su disolución en agua es además muy exotérmica; por eso, cuando se diluye este ácido, debe añadirse él (más denso) sobre el agua y con agitación. Al revés, habría menos superficie de contacto entre los dos líquidos y se desprendería mucho calor, dando incluso a nivel local temperaturas superiores a la de ebullición del agua, con lo que se proyectarían gotas de ácido.

Con número de oxidación +6, también forma el azufre muchos sulfatos.

11.7. Los no metales del grupo V A.

Los elementos del grupo V A del sistema periódico, presentan configuración electrónica $ns^2\ np^3$, y son:

		Apariencia física en c. n.
No metales:	N	Gas incoloro
	P	Sólido (alótropos blanco, rojo y negro)
Metaloides:	As	Sólido con brillo metálico
	Sb	Sólido con brillo metálico
Metal:	Bi	Sólido rojizo

▣ NITRÓGENO

El nitrógeno se presenta libre, como gas N_2, incoloro e inodoro, en el aire (es su constituyente principal, con un 78% en volumen), diluyendo la acción del O_2 que sin él sería peligroso (favorecería en gran medida combustiones). En forma de compuestos se encuentra en nitritos (NO_2^-) y nitratos (NO_3^-) principalmente, en muchos minerales, y formando aminoácidos (constituyentes de las proteínas) en compuestos orgánicos.

Las moléculas :N≡N: tienen un enlace muy fuerte, lo que hace que en general reaccione lentamente. Así por ejemplo, según la Termodinámica, el nitrógeno, en contacto con oxígeno y agua se transforma espontáneamente en ácido nítrico:

$$2\ N_2\ (g) + 5\ O_2\ (g) + 2\ H_2O\ (l) \rightarrow 4\ H^+\ (ac) + 4\ NO_3^-\ (ac)$$

$$\Delta G^o = +29{,}2\ kJ$$

En condiciones estándar, la reacción no es espontánea, pero a 25°C y en condiciones más próximas a la realidad, por ejemplo: $[H^+] = [NO_3^-] = 0{,}01$ M, $p_{N2} = 0{,}78$ atm, $p_{O2} = 0{,}21$ atm; queda:

$$\Delta G = \Delta G^o + R \cdot T \cdot \ln \frac{[H^+]^4 \cdot [NO_3^-]^4}{p_{N2}^{\ 2} \cdot p_{O2}^{\ 5}} =$$

$$\Delta G = 29{,}2 + 8{,}31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \cdot \ln \frac{(0{,}01)^4 \cdot (0{,}01)^4}{(0{,}78)^2 \cdot (0{,}21)^5} = -41{,}5\ kJ$$

De igual manera, si $[H^+] = [NO_3^-] = 10^{-5}$ M, queda: $\Delta G = -179$ kJ

Es decir, en estas condiciones, el nitrógeno y el oxígeno presentes en la atmósfera, en contacto con el medio acuoso natural, se irían transformando en una disolución de ácido nítrico. No ocurre así en la realidad por motivos cinéticos (se requiere elevada energía de activación para romper el enlace en la molécula de N_2).

Dada su inercia, se emplea también en conservación de alimentos: los paquetes de patatas fritas, por ejemplo, están rellenos de gas nitrógeno para conservarlas frescas durante más tiempo (si queda aire con oxígeno en su interior, las patatas se rancian). El gas en el interior del paquete sirve además para almohadillar el contenido y evitar daños en el transporte.

En la industria, el nitrógeno se obtiene por destilación del aire líquido (el punto de ebullición normal del N_2 es -196 °C).

Algunos compuestos del nitrógeno son:

- Con número de oxidación -3.

✓ Nitruros, que pueden ser iónicos (Li_3N, Na_3N) o moleculares (AlN). También existen compuestos de metales de transición denominados nitruros, en los que el N no presenta número de oxidación -3; en ese caso, los átomos de N se colocan en algunos intersticios del metal, de forma análoga a los hidruros metálicos.

✓ NH_3, amoníaco. Es el segundo producto químico en producción, dadas sus amplias aplicaciones: elaboración de ácido nítrico, plásticos, fertilizantes (a ellos se dedica el ~75% de su producción), explosivos y productos de limpieza doméstica. Es un gas incoloro, irritante (olor intenso), menos denso que el aire, muy soluble en agua. Cuando se disuelve en agua, se denomina hidróxido amónico (NH_4OH):

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

Es el único gas común capaz de formar disolución alcalina con agua.

La molécula de amoníaco es piramidal trigonal, con ángulos de 108°, en un continuo equilibrio, que se conoce como "inversión del amoníaco":

Sirve este ejemplo para recalcar que las moléculas no son rígidas. Los átomos están en continuo movimiento en torno a posiciones de equilibrio.

Las sales de amonio, formadas por adición de ácido (por ejemplo, el cloruro amónico se forma en disolución por reacción de disolución de amoníaco con ácido clorhídrico diluido), poseen el catión amonio, NH_4^+, de geometría tetraédrica.

La reacción de formación de amoníaco, dada sus amplias utilidades, es un proceso muy importante dentro del conjunto de industrias químicas. La reacción de formación de este compuesto a partir de hidrógeno y nitrógeno, es favorable termodinámicamente, pero lenta:

$$N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g) \rightleftharpoons 2\ NH_3\ (g)$$

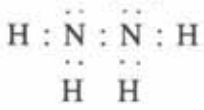
$\Delta H^o = -22{,}1$ kcal $\qquad \Delta G^o = -3{,}98$ kcal

A 298 K , dado que $\Delta G^o = - R \cdot T \cdot \ln K_P \quad \rightarrow \quad K_P = 800$

Las materias primas ya eran relativamente baratas a principios de siglo: el H_2 se obtenía por el proceso Bosch ($3\ Fe\ (s) + 4\ H_2O\ (l) \rightarrow Fe_3O_4\ (s) + 4\ H_2\ (g)$) y el N_2 por destilación del aire líquido. El problema estribaba en que, para que la reacción de formación de amoníaco se desplazara hacia la derecha, era necesario aumentar la presión (así se desplaza hacia donde hay menor número de moles gaseosos), lo que representaba dificultades técnicas, y aumentar la temperatura para acelerarla, pero con ello se desplazaba el equilibrio hacia la izquierda.

Haber estableció las condiciones adecuadas en 1908: 550 °C, 200 atm (presión difícil de obtener en la época) con Fe_2O_3, Ce y Cr como catalizadores. Hasta esa época, para fabricar explosivos y fertilizantes se dependía casi exclusivamente del nitrato de Chile, y por ello muchos químicos buscaban formas de "fijar" el nitrógeno del aire para fabricar amoníaco. El éxito del proceso determina una de las épocas fundamentales de la industria química, y sirve para constatar cómo está relacionada con las necesidades de los países: basta pensar cómo podría haber desarrollado Alemania la Primera Guerra Mundial si hubiera dependido para preparar sus explosivos únicamente de minerales procedentes de Chile. Haber recibió el premio Nobel en 1919, si bien fue muy contestado porque contribuyó también al desarrollo de la guerra química.

▪ Con número de oxidación -2. Forma por ejemplo la hidracina, H_4N_2, líquido incoloro que se emplea en la propulsión de cohetes.



■ Óxidos (con número de oxidación positivo).

✓ Óxido nitroso (con número de oxidación +1), N_2O, incoloro, se denomina también gas hilarante porque su inhalación produce risa. Fue de los primeros anestésicos que utilizaron los dentistas. Es una molécula lineal del tipo:

$$:\ddot{N}::N::\ddot{O} \quad \leftrightarrow \quad :N:::N:\ddot{O}: \quad \leftrightarrow \quad :\ddot{N}:N:::O:$$

cargas formales: -1 +1 0 | 0 +1 -1 | -2 +1 -1

(aporta menos)

✓ Óxido nítrico (con número de oxidación +2), NO.

Según la T.O.M. presenta un orden de enlace 2,5, dada su configuración electrónica:

$$(\sigma_{1s})^2\ (\sigma^*_{1s})^2\ (\sigma_{2s})^2\ (\sigma^*_{2s})^2\ (\sigma_{2px})^2\ (\pi_{2py})^2\ (\pi_{2pz})^2\ (\pi^*_{2py})^1$$

Se justifica este orden de enlace por su estructura de Lewis:

$$:\dot{N}::\ddot{O} \quad \leftrightarrow \quad \ddot{N}::\dot{O}: \quad \leftrightarrow \quad :\dot{N}:\dot{:}\dot{O}:$$

cargas formales: 0 0 | -1 +1 | -0,5 +0,5

(completa octetos)

La reacción : $N_2\ (g) + O_2\ (g) \rightleftharpoons 2\ NO\ (g)$, con $\Delta H^o = 180$ kJ, es endotérmica, con una constante de equilibrio $K_p = 10^{-30}$ a 25°C, que aumenta considerablemente al aumentar la temperatura (a 2400 K es $K_p = 0{,}025$). En la naturaleza se forma por descargas eléctricas que se suceden en las tormentas. Una vez enfriado, su descomposición es lenta. También se forman ciertas cantidades en los motores de combustión interna, donde se alcanzan temperaturas de unos 2300 °C. El NO, al oxidarse y disolverse en medio acuoso (según las reacciones que se comentan seguidamente en la obtención de HNO_3), es una de las causas de la lluvia ácida, ya citada.

✓ Dióxido de nitrógeno (con número de oxidación +4), NO_2, es un gas marrón tóxico.

■ Oxoácidos.

Aparte del ácido nitroso, HNO_2, que es un ácido débil que no se ha aislado puro (sólo en disolución), destaca el ácido nítrico, HNO_3, de gran importancia industrial, que se obtiene mediante el proceso Ostwald en tres fases:

1.- Oxidación catalítica (con Pt-Rh) a 900°C del amoníaco

$$4\ NH_3\ (g) + 5\ O_2\ (g) \rightarrow 4\ NO\ (g) + 6\ H_2O\ (g$$

El calor desprendido (ΔH^o = -906 kJ) facilita que se mantenga el catalizador a la temperatura de trabajo.

2.- Oxidación del óxido nítrico (una vez enfriado)

$$NO\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) \rightarrow NO_2\ (g)$$

3.- Disolución en agua

$$3\ NO_2\ (g) + H_2O\ (l) \rightarrow 2\ HNO_3\ (ac) + NO\ (g)$$

El HNO_3 se obtiene por destilación y el NO se recicla. Es otro ejemplo de reacción de dismutación o desproporción.

Lo ideal sería que la primera fase pudiera darse por combinación directa del oxígeno y nitrógeno del aire (fuente muy económica), pero dicha reacción es lenta a bajas temperaturas (implica romper el triple enlace del N_2), y a altas temperaturas se descompone enseguida el NO formado.

El HNO_3 es un ácido fuerte y poderoso agente oxidante, que se reduce a NO_2, NO, N_2 o NH_4^+. Disuelve a casi todos los metales, excepto los denominados nobles (Pt, Au, Rh, Ir) y algunos que se pasivan (Fe, Al). El agua regia, compuesta de dos partes de HCl concentrado y una de HNO_3 concentrado, sí que disuelve todos los metales, dado que se une el poder oxidante del ácido nítrico con el poder complejante del cloruro:

$$3\ Pt\ (s) + 4\ NO_3^- + 16\ H^+ + 18\ Cl^- \rightarrow 3\ PtCl_6^{2-} + 4\ NO\ (g) + 8\ H_2O(g)$$

Gran parte del HNO_3 que se produce, se combina para dar nitrato amónico:

$$NH_3\ (ac) + HNO_3\ (ac) \rightarrow NH_4NO_3\ (ac)$$

El nitrato amónico se utiliza en fertilizantes. Salvo algunas raíces que toman el nitrógeno directamente del aire, el nitrógeno necesario para las plantas se toma de los nitratos, nitritos y cationes amonio del suelo. Por eso es necesario enriquecer el suelo con estos productos al pasar el tiempo. También son fertilizantes los nitratos de sodio y potasio.

También se emplea el HNO_3 para fabricación de explosivos. Uno de ellos es en trinitrotolueno (TNT), por calefacción de tolueno con HNO_3 y H_2SO_4 concentrados (mezcla

sulfonítrica):

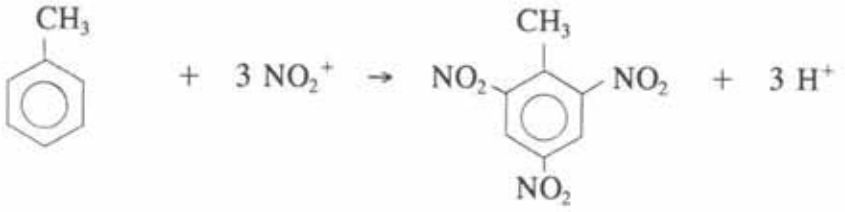
En un primer paso, se protona el ácido nítrico por ser más débil.

$$HNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_2NO_3^+ + HSO_4^-$$

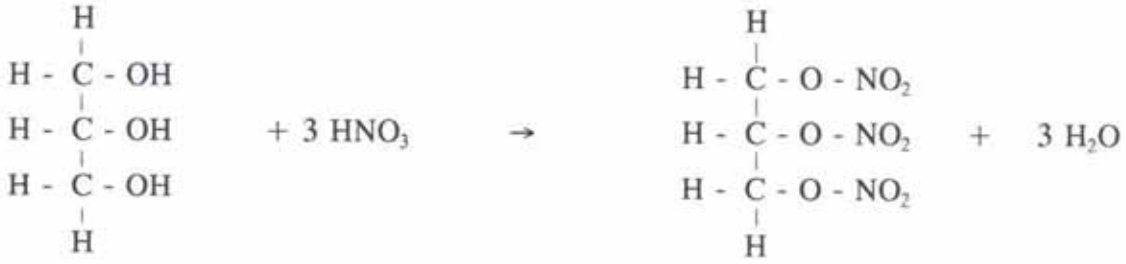
El ácido sulfúrico deshidrata al catión formado, dándose el catión nitronio, NO_2^+.

$$H_2NO_3^+ + H_2SO_4 \rightarrow NO_2^+ + H_3O^+ + HSO_4^-$$

Por reacción final de cationes nitronio con el tolueno se forma el TNT.



Otro explosivo común es la nitroglicerina, formada por reacción del alcohol glicerina con ácido nítrico, para dar el éster correspondiente (nitroglicerina) y agua:



La primera dinamita contenía nitroglicerina. Alfred Nobel en 1866 ideó una forma segura de transportarla sin perder su poder explosivo, absorbiéndola en una arcilla especial porosa. Hasta entonces, su manejo era peligroso (precisamente un hermano de Nobel murió en la fábrica de explosivos que tenía su padre). A partir del invento de Nobel, se facilitó el trabajo en canteras y excavaciones. Al morir, dejó 44 millones de francos para premiar los grandes servicios a la Humanidad en diversos campos.

Los dos explosivos descritos, al calentarse o sufrir un golpe, se descomponen rápidamente, liberando gran cantidad de productos gaseosos mediante reacción exotérmica, con lo que se produce su explosión (emanación rápida de gases y aire). Por ejemplo, en la nitroglicerina, la reacción es:

$$4\ C_3H_5N_3O_9\ (l) \rightarrow 6\ N_2\ (g) + 12\ CO_2\ (g) + 10\ H_2O\ (g) + O_2\ (g)$$

▪ Oxosales.

El nitrógeno forma sales de nitritos (NO_2^-) y nitratos (NO_3^-), en general muy solubles en agua. Los nitratos de sodio y de potasio se utilizan como fertilizantes (igual que el amónico ya citado) y para fabricar pólvora. El nitrito sódico, por ejemplo, se utiliza para conservar los productos cárnicos. Otro nitrito, el amónico, encuentra un uso particular, en la presurización de pelotas de tenis: antes de que se sellen las dos mitades, se introducen pequeñas cantidades de NH_4Cl y $NaNO_2$, que por el calentamiento producido en el sellado desprende nitrógeno que presuriza la pelota:

$$NH_4NO_2\ (s) \rightarrow N_2\ (g) + 2\ H_2O\ (g)$$

▣ FÓSFORO

El fósforo es demasiado reactivo para existir libre en la naturaleza. Se presenta formando principalmente $Ca_3(PO_4)_2$ (apatito) y sales dobles de fosfato:

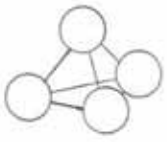
$Ca_5(PO_4)_3F$	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	$Ca_5(PO_4)_3Cl$
fluorapatito	hidroxiapatito	cloroapatito

El hidroxiapatito es el compuesto principal de huesos y dientes. Con la fluoración del agua y en dentríficos se consigue fluorapatito, menos básico y más resistente por tanto al ataque por ácidos.

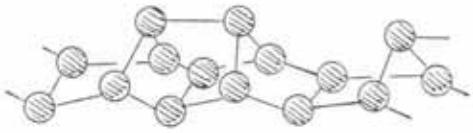
El fósforo tiene varios alótropos, que reciben el nombre del color que presentan, destacando:

✓ Fósforo blanco. Con estructura piramidal, muy explosivo, (arde con llama en contacto con aire), se almacena sumergido en agua para evitar que se queme con el aire.

Punto de fusión = 44 °C



✓ Fósforo rojo. Tiene estructura tubular amorfa, menos reactiva.



✓ Fósforo negro. Tiene estructura de capas interconectadas.

A nivel industrial, el fósforo se obtiene por reducción de mineral de fosfato por

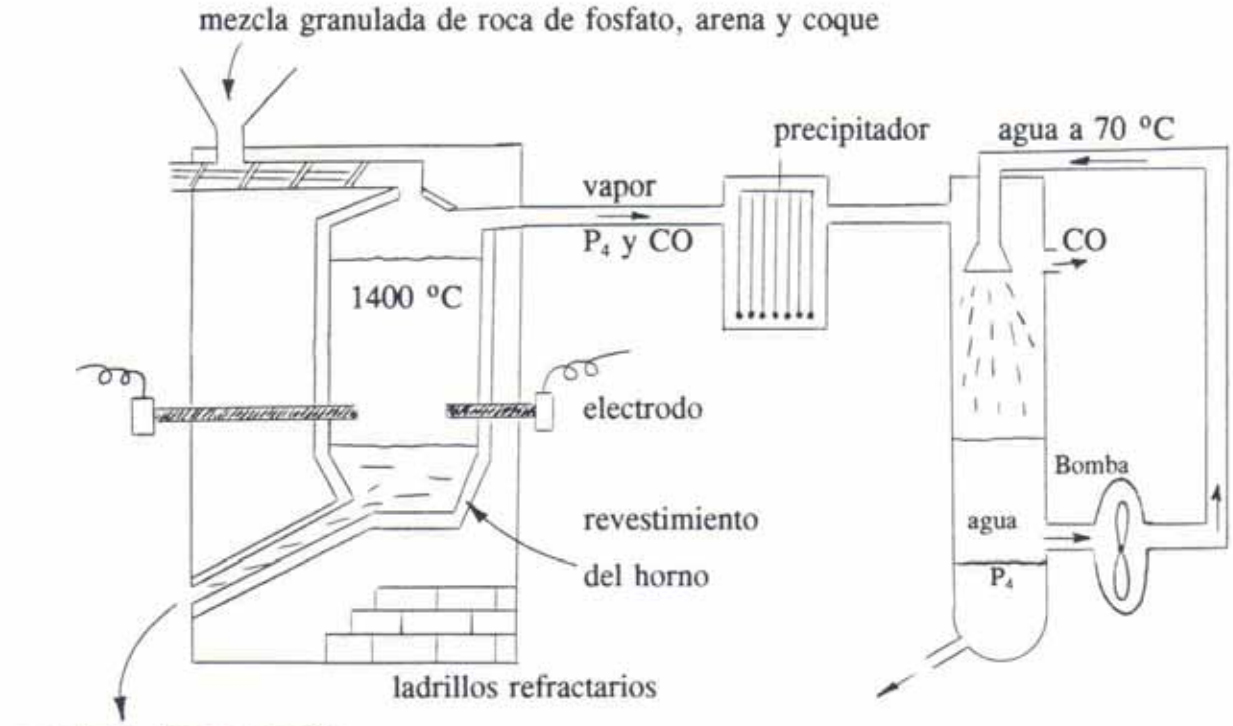
carbón, con arena (SiO_2), en un horno eléctrico, según las reacciones resumidas:

$$2\ Ca_3(PO_4)_2\ (s) + 6\ SiO_2\ (s) \rightarrow P_4O_{10}\ (g) + 6\ CaSiO_3\ (l)$$

(silicato cálcico)

$$P_4O_{10}\ (g) + 10\ C\ (s) \rightarrow P_4\ (g) + 10\ CO\ (g)$$

Esquemáticamente, el procedimiento es:



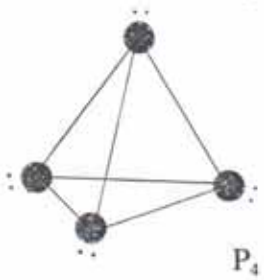
La materia prima se introduce en el horno eléctrico a través de un tornillo sin fin. Los electrodos de carbono generan una temperatura de unos 1400 °C, produciéndose un gas (mezcla de fósforo y CO) y una escoria de silicatos. El gas, que se va retirando, se limpia previamente con un precipitador electrostático que retiene partículas sólidas de polvo que lo acompañan (carbono, mineral sin reaccionar, etc.). Finalmente, el fósforo se condensa al pasar la mezcla de gases por una ducha de agua, se deposita en el fondo (su densidad es mayor que la del agua), y se transporta a través de tuberías calientes (a temperatura superior a 44 °C) para que esté líquido, hasta los depósitos.

Entre los compuestos del fósforo destacan:

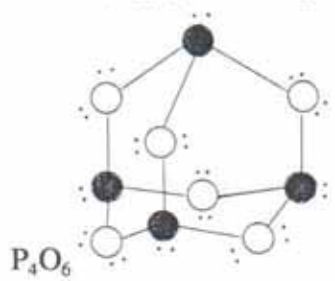
▪ Óxidos. Al quemar el fósforo en aire, se obtienen los óxidos:

$$P_4\ (s) + 3\ O_2\ (g) \rightarrow P_4O_6\ (s)$$

$$P_4\ (s) + 5\ O_2\ (g) \rightarrow P_4O_{10}\ (s) \qquad [\text{ en exceso de oxígeno }]$$



P_4

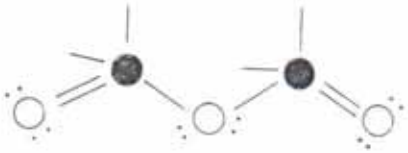


P_4O_6

● : P

O : O

Es decir, el óxido tiene una estructura derivada de la molécula de fósforo, en la que cada arista del tetraedro se reemplaza por un puente con oxígeno. El P_4O_{10} tiene estructura similar, pero cada P expande su capa de valencia, dando enlaces del tipo:



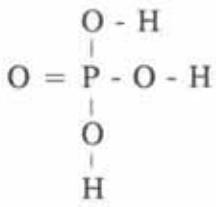
El decaóxido reacciona vigorosamente con agua en exceso, dando la reacción:

$$P_4O_{10}\ (s) + 6\ H_2O\ (l) \rightarrow 4\ H_3PO_4\ (ac)$$

Si la cantidad de agua es limitada, en vez de ácido fosfórico (se recuerda que en este caso, al no indicar nada, se entiende que es "orto"), se forma ácido metafosfórico:

$$P_4O_{10}\ (s) + 2\ H_2O\ (l) \rightarrow 4\ HPO_3\ (s)$$

▪ Oxoácidos. El ácido fosfórico es un sólido incoloro, que funde a 42 °C. Su estructura de Lewis es del tipo:



Es un ácido triprótico débil, dando los equilibrios de disociación:

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-}$$

Se forman sales de fosfato, hidrogenofosfato y dihidrogenofosfato.

▪ Oxosales. Destacan los fosfatos, muy utilizados como fertilizantes. El fósforo es imprescindible para el desarrollo de las plantas. Normalmente, hay suficientes fosfatos en el suelo, pero en forma de sales insolubles y no son accesibles a las plantas. La roca de fosfato molida no es suficientemente soluble. Se obtienen sales solubles tratándola. Así, por ejemplo, se forma el fertilizante conocido como "superfosfato", por reacción:

$$Ca_3(PO_4)_2\ (s) + 2\ H_2SO_4\ (ac) + 5\ H_2O\ (l) \rightarrow$$
$$\rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O\ (s) + 2\ CaSO_4 \cdot 2\ H_2O\ (s)$$
(más soluble)

Otro fertilizante importante es el dihidrogenofosfato amónico, que suministra a los suelos nitrógeno asimilable junto con el fósforo:

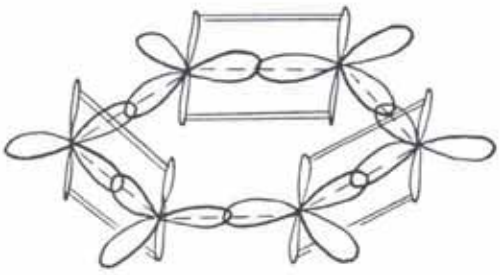
$$H_3PO_4\ (l) + NH_3\ (g) \rightarrow NH_4H_2PO_4\ (s)$$

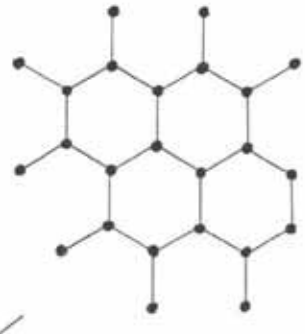
11.8. El carbono.

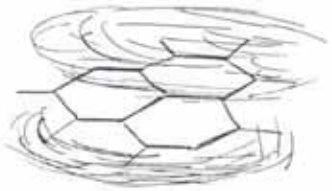
El carbono es el único elemento del grupo IV A no metálico, aunque tiene un alótropo conductor eléctrico, lo que le da ya cierto carácter metálico, y posee alto punto de fusión. Sin embargo, su hidroxicompuesto (H_2CO_3 ó CO_2 disuelto en agua) es claramente ácido. Presenta las formas alotrópicas:

▪ Diamante. Es incoloro y es la sustancia más dura que existe en la naturaleza. En él, los cuatro electrones de valencia de cada átomo (el C es $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$) se comparten con cuatro átomos de C adyacentes, con hibridación sp^3. Es aislante eléctrico (todos los electrones de valencia intervienen en enlaces σ sencillos) y muy inerte. Es un claro ejemplo de sólido covalente. Su densidad es 3,53 g/cm^3 y las distancias de enlace C-C tienen un valor de 1,54 Å (el radio atómico tabulado para el C es justo la mitad de este valor, es decir 0,77 Å).

▪ Grafito. De color negro, es blando y presenta brillo semimetálico. Está formado por estructuras en capas, en las que los átomos de C presentan hibridación sp^2, con enlaces σ bien localizados y enlaces π deslocalizados. La densidad de este alótropo es 2,25 g/cm^3 y las distancias C-C varían (1,42 Å en cada lámina y 3,34 Å entre láminas).







El grafito es conductor eléctrico (se emplea como electrodo inerte en diversos procesos electrolíticos), aunque no tanto como los metales. Por otra parte, el enlace entre capas es más débil (debido a fuerzas de London), por lo que pueden moverse entre sí con cierta facilidad. Por eso deja una huella al oprimirlo sobre un papel (de ahí deriva su nombre), utilizándose así, mezclado con arcilla para variar la dureza, en las minas de los lapiceros. También debido a esta propiedad, se emplea como lubricante industrial (en la edad Media, al descubrirse esta propiedad, se consideraba secreto militar la localización de las minas de grafito, porque las balas de cañón frotadas con él llegaban más lejos).

A 25 °C y 1 atm es más estable el grafito que el diamante:

$$C\ (\text{diamante}) \rightarrow C\ (\text{grafito}) \qquad \Delta G^{o} = -2{,}9\ \text{kJ}$$

Sin embargo, el proceso de transformación del diamante en grafito es muy lento. A alta presión, se puede fabricar diamante a partir de grafito (se favorece la fase más densa), pero es un proceso costoso. No obstante, se consiguen así diamantes de pequeño tamaño para usos industriales (por ejemplo en pulido).

▪ Fulerenos. Son una serie de curiosas moléculas constituidas por átomos de C, que fueron descubiertas desde 1985 a partir de estudios de polvo interestelar. El más sencillo es el C_{60} y está formado por 20 hexágonos y 12 pentágonos que se combinan en una estructura análoga a un balón de futbol (con pentágonos y hexágonos negros y blancos). Se denominaron fulerenos porque recuerdan las geometrías tridimensionales de estructuras abovedadas que creó el arquitecto Buckminster Fuller (muy conocido por su bóveda geodésica). En un principio parecían una mera curiosidad de laboratorio, pero desde 1990 se sintetizan de forma relativamente sencilla y se los ha encontrado interesantes aplicaciones, por ejemplo como superconductores al combinarse con otras sustancias. Por su descubrimiento recibieron el

Premio Nobel de Química en 1996 los científicos Kroto, Curl y Smalley.

El carbón es un sólido formado hace millones de años a partir de restos fosilizados de materia vegetal, compuesto principalmente por carbono, pero también contiene hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre. Se utiliza como combustible (en centrales de energía y en la industria) y como fuente de productos químicos (entre ellos el coque, con más de un 95% de carbono), por destilación.

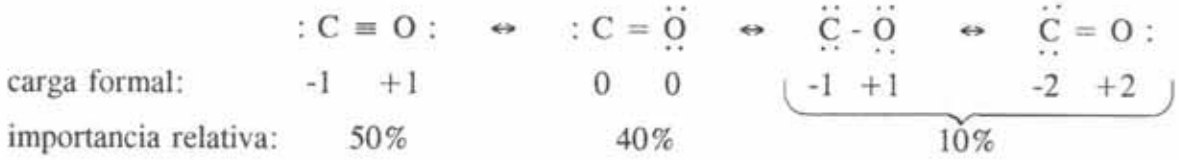
De los compuestos del carbono, se estudian los orgánicos en próximos temas; aquí se tratan los inorgánicos:

▪ Monóxido de carbono, CO. Es un gas incoloro, poco soluble en agua y tóxico (y además inodoro, por lo que es peligroso). Su toxicidad se debe a la facilidad que presenta para formar complejos con el Fe^{2+} de la hemoglobina, impidiendo el transporte de oxígeno por la sangre. Provoca accidentes mortales por mala combustión de estufas de carbón o de gas, así como en los garajes, donde se acumulan los productos de combustión del automóvil.

La mejor forma de representar la distribución de electrones en esta molécula es :

$$:\overset{\ominus}{C} \equiv \overset{\oplus}{O}:$$

El oxígeno atrae con más intensidad los electrones del triple enlace y su carga real es menor de lo predicho por la estructura de Lewis. En todo caso, Pauling propuso para esta molécula un híbrido de resonancia entre las formas:



Se forma, como gas de agua y gas de síntesis, ya analizado en la obtención de oxígeno, así como por combustión de carbón en atmósfera deficiente de oxígeno:

$$C\ (s) + 1/2\ O_2\ (g) \rightarrow CO\ (g)$$

Su aplicación principal es como agente reductor de ciertos óxidos para obtención de metales:

$$Fe_2O_3\ (s) + 3\ CO\ (g) \rightarrow 2\ Fe\ (s) + 3\ CO_2\ (g)$$

▪ Dióxido de carbono o anhídrido carbónico, CO_2. Con estructura de Lewis del tipo $\ddot{O} = C = \ddot{O}$, se forma a alta temperatura por reacciones del tipo:

$$CO\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g)$$
$$CO\ (g) + H_2O\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) + H_2\ (g)$$
$$C\ (s) + O_2\ (g)\ [\text{en exceso}] \rightarrow CO_2\ (g)$$

Es un producto de combustión (junto con agua) de combustibles que contienen carbono, como son el gas natural, el carbón y el petróleo. El CO_2 de la atmósfera, junto con otros gases como el metano, absorbe parte de la radiación que recibe de la superficie terrestre (procedente inicialmente de radiación solar), por coincidir con la energía de vibración de sus enlaces, y posteriormente la irradia de nuevo a la superficie. Se produce así un calentamiento que se conoce como efecto invernadero. Por las continuas emisiones de CO_2 debidas a la actividad humana moderna, parece que el incremento en el contenido de dióxido de carbono de la atmósfera incrementará la temperatura media de la Tierra. Así, se producen habitualmente pronósticos de desastres por fusión de los casquetes polares, inundaciones de costas y cambios climáticos. Ciertamente, no es fácilmente cuantificable este efecto: entre 1880 y 1940 aumentó la temperatura media anual y después sin embargo descendió. Lo cierto es que la actividad industrial rompe de alguna manera los equilibrios naturales. Pero lo importante es que los avances científicos y técnicos que han originado el desarrollo de dicha actividad, permiten también hoy conocer los peligros que conllevan (agujero de ozono, lluvia ácida, efecto invernadero, etc.), con lo que se puede intentar evitarlos.

El anhídrido carbónico se emplea en extintores de fuego, dado que no arde y es más denso que el aire, evitando así el contacto entre el objeto que se quema y el oxígeno del aire.

Es la forma anhídrida del ácido carbónico (este compuesto no ha podido aislarse del agua). Al disolverse en agua, donde es parcialmente soluble, se denomina a la disolución agua carbónica, que presenta un sabor ligeramente ácido y forma las bebidas carbónicas. Es un ácido diprótico débil:

$$H_2CO_3\ (ac) + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+\ (ac) + HCO_3^-$$
$$HCO_3^-\ (ac) + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+\ (ac) + CO_3^{2-}$$

Forma sales de carbonato (CO_3^{2-}) y bicarbonato (HCO_3^-).

▪ Otros compuestos inorgánicos del carbono son el ácido cianhídrico (HCN), sales y complejos de cianuro (CN^-) y tiocianato (SCN^-), y el carborundo o carburo de silicio (SiC), que es un material de altísima dureza (con estructura de diamante, alternándose los átomos de C y Si).

11.9. Los gases nobles.

Los gases nobles son: He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn. Se encuentran en pequeñas proporciones en la atmósfera (el Ar es el mayoritario, representando el 1% en volumen). forman compuestos únicamente en condiciones muy rigurosas, sin interés práctico y sí teórico (por ejemplo en justificación de geometrías moleculares que predice la teoría RPENV). Son muy inactivos, utilizándose como atmósferas inertes (para proteger materiales de la oxidación por O_2), en tubos fluorescentes, relleno de bombillas, lámparas de cascos de mineros (Kr) o llenado de globos sonda (el He, por su baja densidad), entre otros usos.

TEMA 12. METALES Y METALOIDES REPRESENTATIVOS (DE LOS GRUPOS A DEL SISTEMA PERIÓDICO)

12.1. Los metales alcalinos. El sodio.

Los alcalinos son los elementos del grupo I A del sistema periódico: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr (este último de vida media muy corta). Poseen configuración electrónica ns^1. Los más abundantes son el sodio y el potasio, que se encuentran en la naturaleza principalmente en forma de cloruros.

Son metales blandos (se pueden cortar con tijeras), de bajo punto de fusión, dado que el enlace es casi puramente metálico y cada átomo sólo cede un electrón a la nube electrónica metálica. El punto de fusión disminuye al aumentar el radio atómico, porque disminuyen en ese sentido las interacciones existentes entre la nube de electrones y los cationes metálicos de la red:

Metal:	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Punto de fusión normal (°C):	181	98	63	40	28	27

Poseen alta conductividad eléctrica y sus hidróxidos son muy alcalinos. Tienen una densidad muy baja debido a su gran radio atómico (como ya se ha analizado, éste crece hacia la izquierda en el sistema periódico). El Li, Na y K son los únicos metales menos densos que el agua.

Son muy activos químicamente debido a su gran tendencia a ceder electrones y formar compuestos iónicos estables con número de oxidación +1. Son por tanto reductores muy fuertes. Así, el Na por ejemplo, reacciona con agua:

$$2\ Na\ (s) + 2\ H_2O\ (l) \rightarrow 2\ Na^+\ (ac) + 2\ OH^-\ (ac) + H_2\ (g)$$

Esta reacción es muy rápida y exotérmica (se observan chispas cuando tiene lugar).

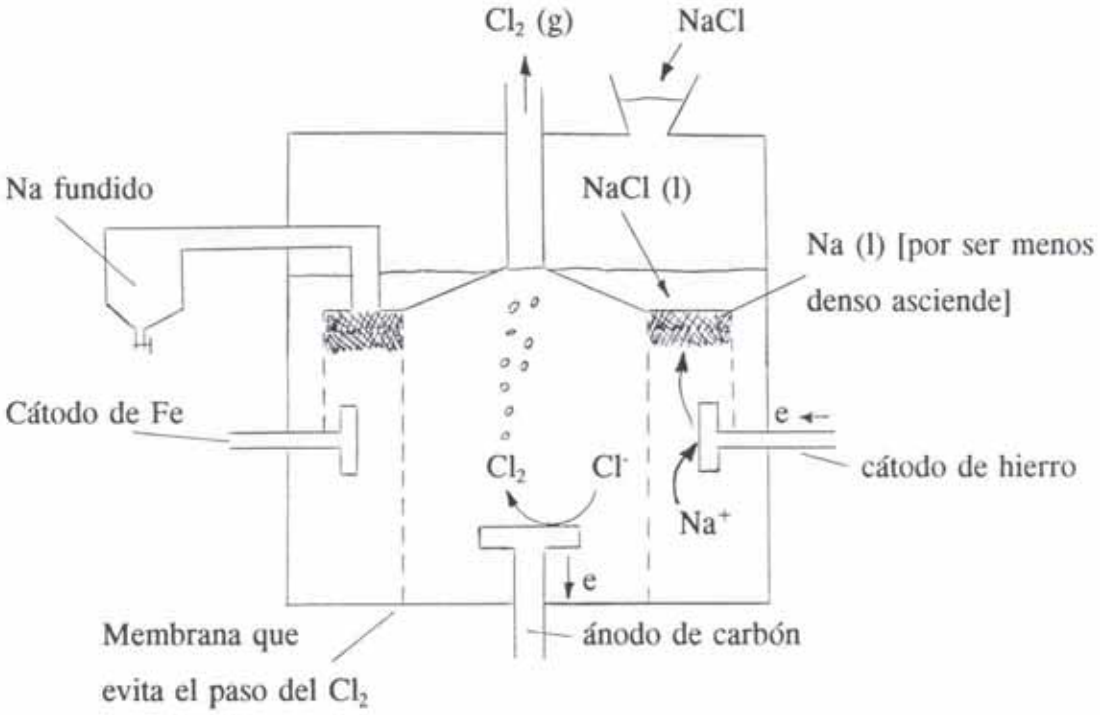
Para que no reaccionen con el vapor de agua o el oxígeno del aire (formando óxidos o peróxidos), se almacenan sumergidos en hidrocarburos. Incluso así se observa una corteza marrón con el tiempo debido al poco agua u oxígeno presente en el hidrocarburo.

El Na se obtiene por electrolisis del NaCl fundido. El proceso es a su vez fuente de

Cl_2, teniéndose que evitar que este gas y el sodio formado se pongan en contacto, dado que en ese caso se daría la reacción espontánea:

$$2\ Na\ (s) + Cl_2\ (g) \rightarrow 2\ NaCl\ (s)$$

A nivel industrial, se produce en celdas electrolíticas cilíndricas, cuya sección es del tipo:



[El cátodo tiene forma de anillo, rodeando el ánodo]

El proceso es caro, por necesitarse electricidad para la electrolisis y tener que mantener el NaCl fundido (a unos 800°C).

El sodio se emplea como reductor, normalmente en forma de amalgama (con mercurio), que pueden ser líquidas o sólidas, según la proporción de ambos metales.

Un compuesto del sodio es el bicarbonato sódico ($NaHCO_3$), que se emplea como antiácido para aliviar la digestión, por su débil carácter básico, y en el amasado de bollos, dado que al calentarse libera CO_2 que produce la subida de la masa:

$$2\ NaHCO_3\ (s) \rightarrow Na_2CO_3\ (s) + H_2O\ (l) + CO_2\ (g)$$

El compuesto más importante del sodio es el NaOH, sólido iónico cristalino y base fuerte, que se forma como producto secundario en la preparación electrolítica del cloro

(electrolisis de NaCl acuoso) o, más importante industrialmente, por caustificación de la sosa:

$$Na_2CO_3\ (ac) + Ca(OH)_2\ (s) \xrightarrow{\sim 80\ ^oC} 2\ NaOH\ (ac) + CaCO_3\ (s)$$

(sosa) (sosa caústica)

El carbonato cálcico se va separando por filtración (para desplazar la reacción hacia la derecha) y el NaOH se obtiene por evaporación del agua que le acompaña.

12.2. Los metales alcalinotérreos. El magnesio.

Los alcalinotérreos son los elementos del grupo II A del sistema periódico: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, siendo el último radiactivo. Presentan configuración electrónica ns^2. Son más duros que los alcalinos (tienen una red cristalina más rígida por el electrón adicional), también más densos (presentan menor radio atómico y más masa que el alcalino de su izquierda) y con puntos de fusión mayores.

En la naturaleza, se presentan como sales (carbonatos, fosfatos y sulfatos principalmente) de cationes M^{2+}, siendo el Ca y el Mg los más abundantes. Son potentes reductores, oxidándose con facilidad a M^{2+}. Excepto el Be, forman hidróxidos básicos; el de éste sin embargo presenta carácter anfótero:

$$Be(OH)_2\ (s) + 2\ H^+\ (ac) \rightarrow Be^{2+}\ (ac) + 2\ H_2O\ (l)$$

$$Be(OH)_2\ (s) + 2\ OH^-\ (ac) \rightarrow Be(OH)_4^{2-}\ (ac)\ \text{[anión berilato]}$$

Como ejemplo de equilibrios en los que están implicadas algunas de sus sales, se estudia la formación de cuevas de caliza, estalactitas y estalagmitas, en el medio natural.

Las cuevas de caliza se forman en muchas partes por el paso del agua en terrenos calcáreos (de caliza). La caliza ($CaCO_3$) es insoluble en agua, pero sí en medios ácidos:

$$CaCO_3\ (s) + H_3O^+\ (ac) \rightleftharpoons Ca^{2+}\ (ac) + HCO_3^-\ (ac) + H_2O\ (l)$$

El agua natural es ligeramente ácida, como ya se ha comentado, por el anhídrido carbónico atmosférico que contiene:

$$2\ H_2O\ (l) + CO_2\ (g) \rightleftharpoons H_3O^+\ (ac) + HCO_3^-\ (ac)$$

En conjunto, las dos reacciones anteriores suponen la reacción global:

$$CaCO_3\ (s) + CO_2\ (g) + H_2O\ (l) \rightleftharpoons Ca^{2+}\ (ac) + 2\ HCO_3^-\ (ac)$$

La disolución de bicarbonato cálcico que se va formando, es arrastrada por las corrientes subterráneas. De esta manera, no se alcanza el equilibrio y continua disolviéndose

la caliza, ampliándose la cueva.

Por un proceso inverso, se forman en las cuevas calcáreas, estalactitas y estalagmitas: agua saturada de $Ca(HCO_3)_2$ se filtra por el techo de la cueva y se aglutina en forma de gota suspendida. El agua de la gota se evapora lentamente y parte del CO_2 disuelto, al saturarse, se escapa, con lo que el equilibrio global anterior se desplaza hacia la izquierda, de forma que parte del Ca^{2+} se deposita de nuevo como $CaCO_3$. Al cabo de miles de años se forma una estalactita. La gota del techo puede caer al suelo, repitiéndose el proceso y formándose estalagmitas. Ambas pueden unirse con el tiempo, formando columnas. En España existen varios ejemplos de este tipo de cuevas: Drach (Mallorca), El Águila (Ávila) o Valporquero (León), entre otras.

El magnesio, debido a su baja densidad se usa para formar aleaciones ligeras (necesarias por ejemplo en construcción de aviones). No se encuentra libre en la naturaleza, formándose según el siguiente proceso:

Primero se prepara hidróxido de magnesio (sólido ligeramente soluble en agua y que se utiliza por ejemplo como antiácido en dolencias gástricas) por descomposición térmica de caliza para obtener CaO y posterior tratamiento de este óxido en presencia de agua y sales de Mg^{2+}. Estas sales de magnesio se pueden obtener a partir del agua de mar,

$$CaCO_3\,(s) \xrightarrow{Q} CaO\,(s) + CO_2\,(g)$$

$$\underbrace{CaO\,(s) + H_2O\,(l)}_{Ca(OH)_2\,(s)} + Mg^{2+}\,(ac) \rightarrow Mg(OH)_2\,(s) + Ca^{2+}\,(ac)$$

A partir del hidróxido de magnesio, caben dos posibilidades:

✓ Disolución en HCl:

$$Mg(OH)_2\,(s) + 2\,H^+\,(ac) + 2\,Cl^-\,(ac) \rightarrow Mg^{2+}\,(ac) + 2\,Cl^-\,(ac) + 2\,H_2O\,(l)$$

Por evaporación del agua se obtiene $MgCl_2$, que se funde y electroliza, obteniéndose magnesio en el cátodo y cloro en el ánodo.

✓ Deshidratación térmica y posterior reducción con carbón:

$$Mg(OH)_2 \xrightarrow{Q} MgO\ (s) + H_2O\ (g)$$

$$MgO\ (s) + C\ (s) \xrightarrow{2000^oC} Mg\ (g) + CO\ (g)$$

Por enfriamiento de los productos finales, condensa el Mg y se favorece la reacción, por el principio de Le Châtelier.

12.3. Los metales del grupo III A. El aluminio.

Los elementos del grupo III A del sistema periódico tienen configuración electrónica $ns^2\ np^1$, y son: B (metaloide), Al, Ga, In y Tl, siendo los tres últimos muy escasos en la naturaleza.

El Al es el tercer elemento más abundante de la corteza terrestre, después del O y del Si, formando sobre todo aluminosilicatos. Es un metal poco denso, en comparación con otros como el hierro, por lo que se utiliza en aleaciones para estructuras ligeras (aviones, marcos de ventanas, etc.). Es muy buen conductor, tanto térmico como eléctrico y muy versátil (estirable, enrollable, etc.). Es altamente reactivo con O_2:

$$2\ Al\ (s) + 3/2\ O_2\ (g) \rightarrow Al_2O_3\ (s) \qquad \Delta G^o = -1582\ kJ/mol$$

Sin embargo, el óxido de aluminio forma un fino recubrimiento protector muy adherido, que evita el contacto con oxígeno, impidiéndose el avance de la reacción. Con ello, el aluminio no se altera en contacto con el aire. Es un ejemplo de pasivación, que se da también en otros metales y con otros medios oxidantes, como con el F_2, ya comentado anteriormente.

Por sus propiedades tiene amplia utilización: utensilios de cocina, láminas protectoras de alimentos, botes de bebida, construcción, líneas de alta tensión, escaleras manuales, etc.

No se encuentra libre en la naturaleza. Inicialmente, lo obtuvo Oërsted (en 1825) por calentamiento de $AlCl_3$ con amalgama de potasio, siendo entonces un metal caro (con él se preparaban objetos de lujo). En 1885, de forma independiente, Hall (en Estados Unidos) y Héroult (en Francia), ambos con tan sólo veintidós años, consiguieron obtenerlo de forma más económica por electrolisis de alúmina (Al_2O_3) fundida. El proceso moderno de producción de aluminio consta de dos etapas:

▣ Proceso Bayer para obtener la alúmina.

Se trata el mineral bauxita, que contiene $Al(OH)_3$ (ó $Al_2O_3 \cdot xH_2O$) e impurezas (TiO_2, SiO_2, Fe_2O_3, entre otras), con disolución de hidróxido sódico a presión y temperatura. De esta manera se obtiene una disolución de aluminato sódico y un precipitado con las impurezas:

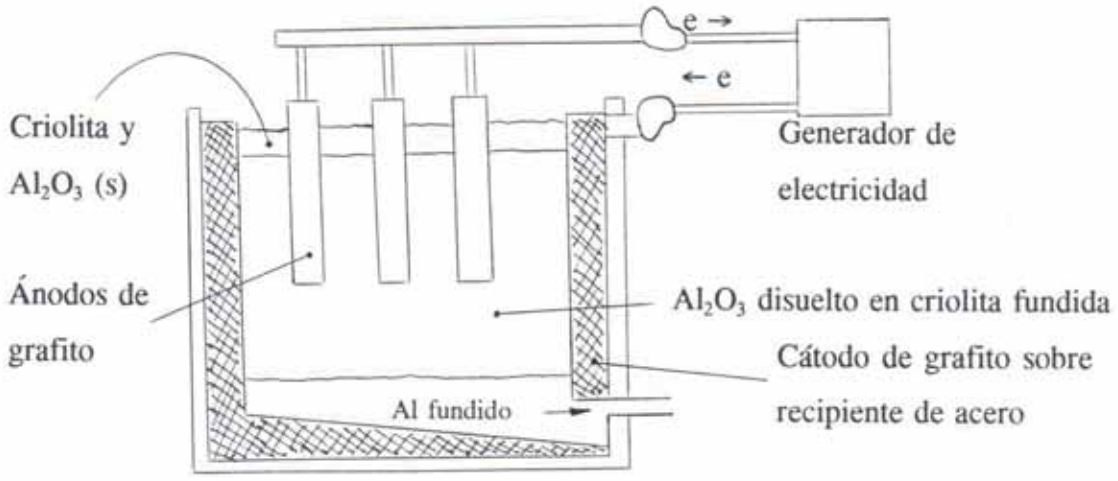
Bauxita	NaOH (ac)	Sólido (TiO_2, SiO_2, Fe_2O_3)
$Al_2O_3 \cdot xH_2O$	→	Na^+ (ac) + $Al(OH)_4^-$ (ac)
TiO_2, SiO_2, Fe_2O_3	p, T	

Por filtración se obtiene una disolución de aluminato sódico que, por adición de cristales semilla de $Al(OH)_3$ precipita como hidróxido. Finalmente se calcina, obteniéndose la alúmina:

$$2\ Al(OH)_3\ (s) \xrightarrow{Q} Al_2O_3\ (s) + 3\ H_2O\ (l)$$

▣ Proceso electrolítico (Hall-Héroult).

El Al_2O_3 funde a temperatura elevada (2050 °C), pero con criolita ($AlNaF_6$, mineral que inicialmente sólo se encontraba en Groenlandia; hoy día se prepara a través de mezclas de fluoruros) llega a fundir a 900 °C. La criolita actúa de fundente. En medio ácido se podría disolver la alúmina, pero entonces, en vez de aluminio, se obtendría hidrógeno en el cátodo, por eso es necesario hacer la electrolisis de la sal fundida. De forma esquemática, la electrolisis se produce:



Cátodo: $2\ Al^{3+} + 6\ e \rightarrow 2\ Al\ (l)$

Ánodo: $2\ O^{2-} \rightarrow O_2\ (g) + 4\ e$

Proceso global: $2\ Al_2O_3\ (l) \rightarrow 3\ O_2\ (g) + 4\ Al\ (l)$

En la realidad, los ánodos no son inertes, sino que se consumen con el tiempo. El proceso anódico es más bien:

$$C + 2\ O^{2-} \rightarrow CO_2\ (g) + 4\ e$$

El proceso industrial implica un alto consumo de electricidad (para realizar la electrolisis y para mantener la temperatura a 900 °C), además hay que cambiar regularmente los ánodos (reaccionan con el oxígeno y con el flúor que se producen). Por eso es tan importante el reciclado del aluminio (como en otros muchos materiales): el proceso de reciclado consume sólo del orden de un 5% de la energía que se necesita para obtenerlo por electrolisis a partir de la alúmina.

12.4. Otros metales representativos. El plomo.

Aparte de los metales de transición (grupos B del sistema periódico), que se estudian en el próximo tema, faltan por tratar los metales representativos (de grupos A): Sn y Pb (del IV A) y el Bi (del grupo V A). De estos, se comentarán ciertas características del Pb.

El plomo se presenta en compuestos con número de oxidación +2 (plumboso) y +4 (plúmbico). Como elemento, es un metal blando, de bajo punto de fusión y densidad elevada, que se deforma fácilmente a temperatura ambiente. Presenta brillo metálico, pero expuesto al aire adquiere un aspecto mate por formación de una película delgada de óxido y carbonato. Se emplea, entre otros usos, en:

✓ Acumuladores de plomo (baterías de automóviles).

✓ Diversas aleaciones.

✓ Como minio, Pb_3O_4 (ó $2\ PbO \cdot PbO_2$) o mezcla de óxido plumboso y plúmbico, se utiliza como pigmento en pinturas y protege al hierro de la corrosión.

✓ Preparación de plomotetraetilo ($Pb(C_2H_5)_4$), que es el principal aditivo antidetonante (mejora la combustión en el motor) de gasolinas, aunque cada vez se usa menos por su carácter contaminante.

Se obtiene de diversas maneras:

⊠ Tostación de galena, con obtención también de SO_2 que es un subproducto aprovechable para obtención del ácido sulfúrico:

$$PbS\ (s) + O_2\ (g) \xrightarrow{Q} Pb\ (l) + SO_2\ (g)$$

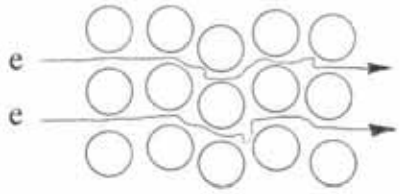
⊠ Reducción del óxido con coque:

$$2\ PbO\ (s) + C\ (s) \xrightarrow{Q} 2\ Pb\ (l) + CO_2\ (g)$$

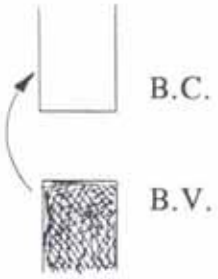
12.5. Los metaloides. El silicio.

Los metaloides tienen propiedades de metales y de no metales:

✓ Son semiconductores. Presentan una conductividad intermedia, que aumenta con la temperatura (lo contrario que en los conductores metálicos).



Metales: el aumento del movimiento de átomos impide el de electrones.



Semiconductores: aumenta el número de electrones que pasan a la banda de conducción al aumentar la temperatura.

✓ Los hidróxidos son anfóteros.

✓ Sus electronegatividades son intermedias.

✓ Presentan apariencia metálica y un comportamiento químico más bien de no metal.

Son muy importantes en la industria electrónica, para preparación de diodos, transistores y circuitos integrados.

Los metaloides son:	III A	IV A	V A	VI A
	B			
		Si		
		Ge	As	Se
			Sb	Te

Los más destacados son el B y el Si, siendo este último el que se estudiará como ejemplo.

El silicio es el segundo elemento más abundante de la corteza terrestre (después del O), presentándose por ejemplo como SiO_2 (sílice), constituyente principal de la arena, que presenta varias formas polimórficas (cuarzo, tridimita y cristobalita son las más usuales) o como una gran diversidad de silicatos.

Es un sólido plateado y brillante, con apariencia metálica. Tiene estructura de diamante y también es muy duro. Presenta conductividad eléctrica intermedia, que aumenta por adición de pequeñas cantidades de impurezas (dopado con Ga ó As da, por ejemplo, semiconductores extrínsecos tipo p ó n, respectivamente), según se comentó en el tema 2.

Se obtiene por reducción de sílice con carbón, en hornos eléctricos:

$$SiO_2\ (s) + 2\ C\ (s) \xrightarrow{Q} Si\ (l) + 2\ CO\ (g)$$

[punto de fusión de Si = 1415 °C]

El Si fundido se recoge por el fondo del horno y se solidifica. Así se obtiene suficiente pureza para aleaciones, pero para dispositivos electrónicos se requiere ultrapuro, lo que se consigue por formación de $SiCl_4$:

$$Si\ (s)\ \text{con impurezas} + 2\ Cl_2\ (g) \rightarrow SiCl_4\ (l)\ \text{con impurezas}$$

[punto de ebullición de $SiCl_4$ = 57,6 °C]

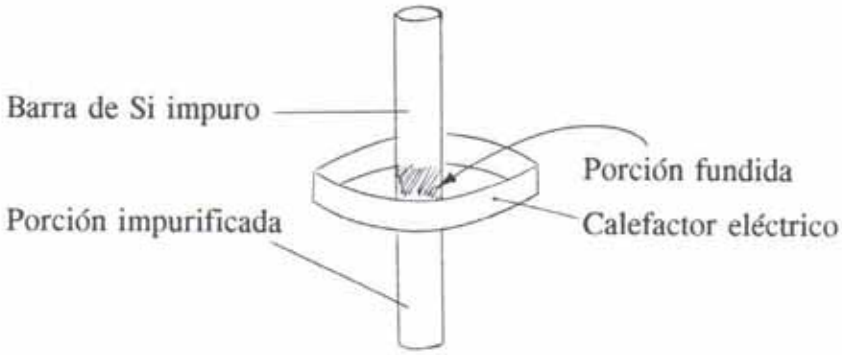
El $SiCl_4$ se purifica por destilación y se reduce con hidrógeno o magnesio:

$$SiCl_4\ (l) + 2\ H_2\ (g) \rightarrow Si\ (s) + 4\ HCl\ (g)$$

$$SiCl_4\ (l) + 2\ Mg\ (s) \rightarrow Si\ (s) + 2\ MgCl_2\ (s)$$

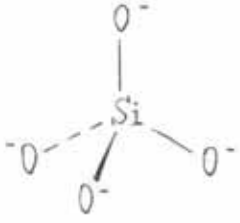
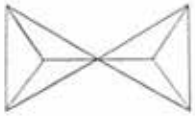
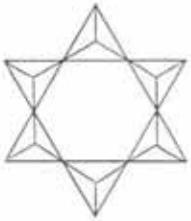
En el último caso, el cloruro de magnesio es muy soluble en medio acuoso, separándose por lavado con agua caliente.

El Si así obtenido es polvo, se funde, se moldea en barras y se purifica por "fusión por zonas": una porción se calienta hasta fundir. Las impurezas son más solubles en el Si fundido que en el sólido y por eso se concentran en el líquido. La barra se desplaza lentamente a través del calefactor eléctrico y se van desplazando las impurezas con la barra. El proceso se repite varias veces.

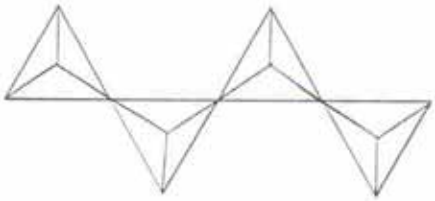


El Si forma compuestos principalmente con oxígeno, por hibridación sp^3 de los orbitales atómicos del Si ($3s^2\ 3p^2$), formando enlaces tetraédricos. Los enlaces Si - O son polares (las electronegatividades respectivas de estos elementos son 1,8 y 3,5), siendo su carácter intermedio entre covalente e iónico Si^{4+} - O^{2-}.

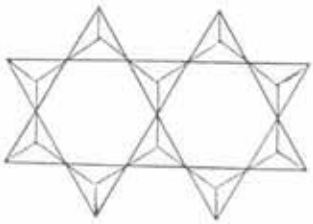
El SiO_2 es un sólido atómico (a diferencia del CO_2 que es un gas en condiciones normales, con moléculas lineales), con importante participación de enlace iónico, estando cada Si unido a cuatro O y cada O, a su vez, a dos Si. Presenta alta dureza y alto punto de fusión (1700 °C). Es bastante inerte (sólo reacciona con F_2 o HF). Los silicatos naturales son:

Estructura anión	Clase general	Ejemplos
▣ Con aniones discretos:		
 SiO_4^{4-} anión silicato	ortosilicatos	$(Mg,Fe)_2SiO_4$ (olivino)
$Si_2O_7^{6-}$ 	pirosilicatos	$Sc_2Si_2O_7$ (torveitita)
$Si_3O_9^{6-}$	anillos	$BaTiSi_3O_9$ (benitoíta)
 $Si_6O_{18}^{12-}$		$Be_3Al_2Si_6O_{18}$ (berilo)

▣ Cadenas:

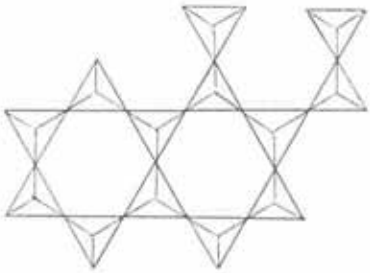


$[SiO_3]_n^{2n-}$ piroxenos $CaMgSi_2O_6$ (diópsido)



$[(Si_4O_{11})_n]^{6n-}$ anfiboles $Ca_2Mg_5(OH)_2(Si_4O_{11})_2$ (tremolita)

▣ Hojas bidimensionales:



$[Si_2O_5]^{2-}$

micas y talco $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ (talco)

arcillas $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$ (pirofilita)

▣ Redes tridimensionales:

SiO_2 es la sílice, que según las distintas disposiciones relativas de unidades tetraédricas forma distintas estructuras polimórficas.

$[AlSi_3O_8]^-$		$NaAlSi_3O_8$ (albita)
$[Al_2Si_2O_8]^{2-}$	feldespatos y zeolitas	$CaAl_2Si_2O_8$ (anortita)

Las zeolitas, por ejemplo, tienen cavidades interconectadas a través de las cuales pueden intercambiarse los iones enlazados. Se usan como intercambiadores iónicos y como soportes para catalizadores.

Aparte, también hay productos silíceos manufacturados, entre los que destacan:

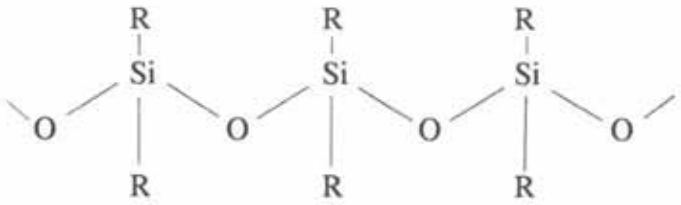
✓ Vidrios. Son silicatos minerales fundidos (a unos 1600 °C), que por enfriamiento relativamente rápido dan sustancias no cristalinas (amorfas). La composición se suele expresar en porcentaje de óxidos. La fusión de SiO_2, $CaCO_3$ y Na_2CO_3 da el vidrio sodocálcico (SiO_2 - CaO - Na_2O), que es el más sencillo. Variando la composición, se obtiene una amplia

variedad de vidrios, con distintas propiedades.

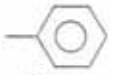
✓ Cerámicas. Por la estructura laminar que presentan las arcillas, se permite la penetración de moléculas de agua que actúan de lubricante entre las capas, permitiendo deslizarse con facilidad unas sobre otras. De esta forma, al mezclar agua con arcillas, se prepara un material amasable. Una vez dada la forma requerida, por cocción en hornos a unos 1100 °C, se elimina el agua, se traban las capas y se compacta el material en una estructura rígida. El color rojizo de muchos materiales cerámicos se debe al Fe_2O_3 presente.

✓ Cemento. La caliza ($CaCO_3$) y las arcillas a 1500 °C forman una mezcla de aluminatos y silicatos de calcio con CaO, que se muele. Se obtiene así el cemento, que mezclado con agua da una masa plástica que se endurece al formar cristales entrelazados de aluminosilicatos hidratados.

✓ Siliconas. Son polímeros en cadena, del tipo:



R: grupo hidrocarburo

- CH_3 metilo
- $CH_2 - CH_3$ etilo
-  fenilo

Son compuestos muy resistentes al calor y a los reactivos químicos. Su inercia los hace útiles en aplicaciones quirúrgicas (prótesis), aislantes eléctricos, sujeción de vidrios en marcos de ventana, y otras. Se emplean también en ceras, barnices y abrillantadores, ya que repelen el agua.

TEMA 13. LOS METALES DE TRANSICIÓN.

13.1. Propiedades generales.

Los metales de transición son los elementos situados entre el grupo II A y el III A del sistema periódico. Presentan propiedades típicamente metálicas. Tienen en general dureza y punto de fusión mayores que los alcalinos y alcalinotérreos, debido a que tienen contribuciones de enlace covalente y más electrones compartidos en la red metálica.

Los metales nobles (Pt, Au, Rh, Ag, Ir) tienen potenciales normales de reducción positivos, por lo que no tienden a oxidarse (no se disuelven en ácidos diluidos) y se encuentran libres en la naturaleza (en forma nativa), además de combinados. Para disolverse necesitan, además de un ácido oxidante, una especie formadora de complejos (como se consigue con el agua regia, ya citada).

Los metales de transición presentan números de oxidación muy variados. Asimismo tienen gran tendencia a formar iones complejos, muchos de ellos de colores vivos, mientras que casi todos los compuestos de metales alcalinos y alcalinotérreos son incoloros (blancos en la práctica por estar constituidos por microcristales).

Se emplean los metales de transición por ejemplo, como materiales estructurales (por ejemplo las aleaciones del hierro, que forman los distintos tipos de aceros) y también algunos (Ni, Pd, Pt), finamente divididos, como catalizadores.

13.2. Equilibrios de iones complejos.

En los iones complejos un catión (se denomina átomo central) está unido por enlace covalente coordinado e iónico a ligandos (que pueden ser moléculas o iones). La formación de complejos se puede considerar una reacción ácido-base de Lewis. El número de enlaces catión- ligando, se denomina número de coordinación.

Ejemplos: $Ag(NH_3)_2^+$, $Fe(CN)_6^{3-}$.

En general, para un complejo del tipo ML_3^{n+}, con ligandos L moleculares, se tienen los equilibrios simultáneos:

$$ML_3^{n+} \rightleftharpoons ML_2^{n+} + L \qquad K_1 = \frac{[ML_2^{n+}] \cdot [L]}{[ML_3^{n+}]}$$

$$ML_2^{n+} \rightleftharpoons ML^{n+} + L \qquad K_2 = \frac{[ML^{n+}] \cdot [L]}{[ML_2^{n+}]}$$

$$ML^{n+} \rightleftharpoons M^{n+} + L \qquad K_3 = \frac{[M^{n+}] \cdot [L]}{[ML^{n+}]}$$

Es decir, hay sucesivas constantes de disociación. Por simplicidad de cálculo, al resolver problemas, se suele operar con una constante acumulativa, o constante de inestabilidad del complejo que, para el ejemplo expuesto es:

$$K_{dis} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = \frac{[M^{n+}] \cdot [L]^3}{[ML_3^{n+}]}$$

Dicha constante cuantifica la disociación: $ML_3^{n+} \rightleftharpoons M^{n+} + 3\ L$, que en realidad, no se da directamente.

A veces se considera la constante de formación del complejo, que es la inversa de la anterior.

La formación de complejos, por ejemplo, puede favorecer la disolución de ciertas sales si el catión de la sal se compleja. Por eso, a menudo se dan equilibrios simultáneos, donde no solamente hay disociación de complejos, sino también procesos de precipitación y/o reacciones ácido-base.

Para representar cómo se suele simplificar en problemas en los que intervienen los complejos, se considera el siguiente equilibrio:

$$Cu(H_2O)_4^{2+} + 4\ NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+} + 4\ H_2O$$

azul claro — azul oscuro

Es equivalente a considerar este otro:

$$Cu^{2+} + 4\ NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}$$

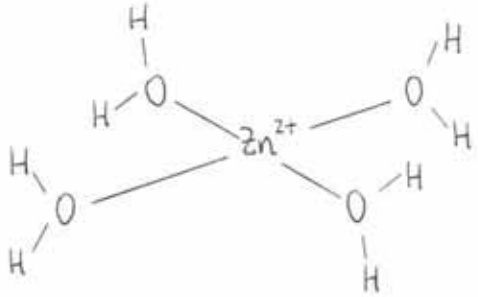
Pero considerarse uno u otro, debe suponer que se están simplificando el conjunto de equilibrios simultáneos que tienen lugar, que en este caso son:

$$Cu(NH_3)_4^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Cu(NH_3)_3(H_2O)^{2+} + NH_3$$
$$Cu(NH_3)_3(H_2O)^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2(H_2O)_2^{2+} + NH_3$$
$$Cu(NH_3)_2(H_2O)_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Cu(NH_3)(H_2O)_3^{2+} + NH_3$$
$$Cu(NH_3)(H_2O)_3^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Cu(H_2O)_4^{2+} + NH_3$$

El anfoterismo de algunos hidróxidos metálicos se explica por formación de distintos iones complejos. Un caso similar se analizó al estudiar la hidrólisis del catión Cr^{3+}. Así, el hidróxido de cinc es anfótero, lo que se comprueba experimentalmente por ser soluble tanto en ácidos como en bases fuertes:

$$Zn(OH)_2\ (s) + OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_3^-$$
ácido — ion cincato
$$Zn(OH)_2\ (s) + H^+ \rightleftharpoons Zn(OH)^+ + H_2O$$
base

Las especies que coexisten en estos equilibrios son derivadas de la del catión Zn^{2+} tetrahidratado, que va perdiendo varios protones:



$Zn(H_2O)_4^{2+}$
$Zn(OH)(H_2O)_3^+$
$Zn(OH)_2(H_2O)_2$
$Zn(OH)_3(H_2O)^-$

13.3. El enlace en los iones complejos.

Los complejos más usuales son del tipo:

Nº coordinación	Geometría
2	lineal
4	tetraédrica o plano cuadrada
6	octaédrica

Para explicar la naturaleza del enlace ligando-catión metálico, se hace uso de:

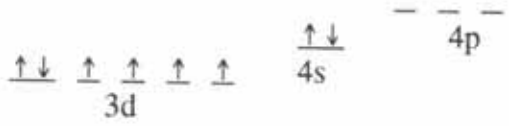
- Teoría del enlace de valencia (T.E.V.). Se consideran los pares de electrones compartidos ocupando simultáneamente un orbital atómico del ligando y otro del átomo central.

▪ Teoría de orbitales moleculares (T.O.M.), que en complejos recibe el nombre de Teoría del campo ligando (T.C.L.). Se considera que los electrones compartidos ocupan orbitales moleculares, es decir, niveles de energía que reemplazan a los orbitales atómicos. Una simplificación de esta teoría es la teoría del campo cristalino (T.C.C.).

Se analizarán ambas teorías, de forma simplificada, para determinar las conclusiones que se derivan de ellas.

En la T.E.V. se considera que orbitales atómicos del catión metálico con energía similar forman orbitales atómicos híbridos, que solapan con orbitales atómicos de simetría adecuada de los ligandos. Se trata, como ejemplo, el anión ferricianuro o hexacianoferrato (III), $Fe(CN)_6^{3-}$. Este es un complejo muy habitual (otro similar es el ferrocianuro o hexacianoferrato (II)).

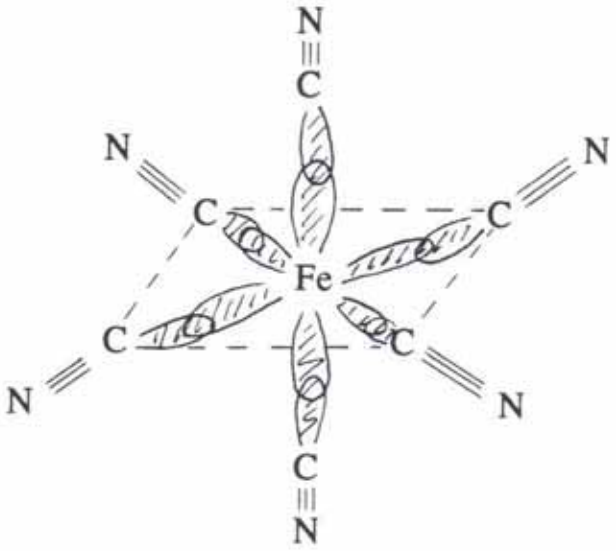
El hierro atómico tiene configuración electrónica:



El catión Fe^{3+} presenta la configuración electrónica:

Para que el Fe^{3+} actúe como aceptor de 6 pares de electrones de los $(:C \equiv N:)^-$, se formarán los orbitales híbridos:

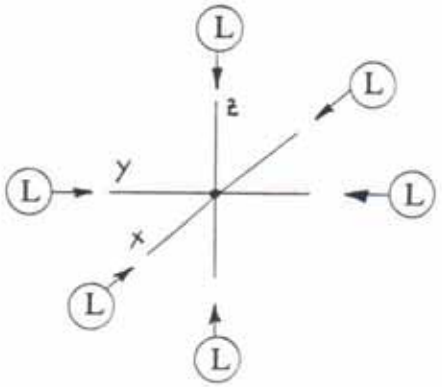
Los orbitales d^2sp^3 vacíos, se disponen con una geometría octaédrica, siendo ocupados por los pares de electrones solitarios de cada carbono del ligando:



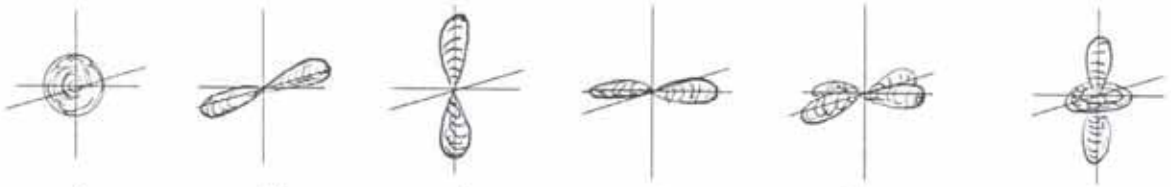
De esta manera se justifica la geometría octaédrica, lo que supone un éxito de la T.E.V.. Otras geometrías que presentan usualmente los complejos debido a otro tipo de hibridaciones son: dsp^2 (plano cuadrada), sp^3 (tetraédrica) y sp (lineal).

La T.E.V. no explica bien las propiedades ópticas, especialmente el hecho de que los complejos se presentan generalmente coloreados, ni las magnéticas. Así, experimentalmente se observa, por ejemplo, que los complejos octaédricos de Fe (III) pueden tener bajo espín (un sólo electrón desapareado) como en el ejemplo del ferricianuro, o alto espín (con cinco electrones desapareados), como en el caso del FeF_6^{3-}. Estas propiedades se explican bien por la T.O.M..

En la T.O.M. se considera que los orbitales atómicos del átomo central y los ligandos se combinan para dar orbitales moleculares. No se analizará en detalle, pero se muestra un ejemplo de forma cualitativa. Así, al formarse el anión ferricianuro, que posee geometría octaédrica, como ya se ha comentado, considerando que el catión está en el centro de tres ejes de coordenadas, se tiene la siguiente situación:



Para esa geometría, los orbitales atómicos del átomo central con simetría favorable para el solapamiento de orbitales son:



s p_x p_z p_y d_{x2-y2} d_{z2}

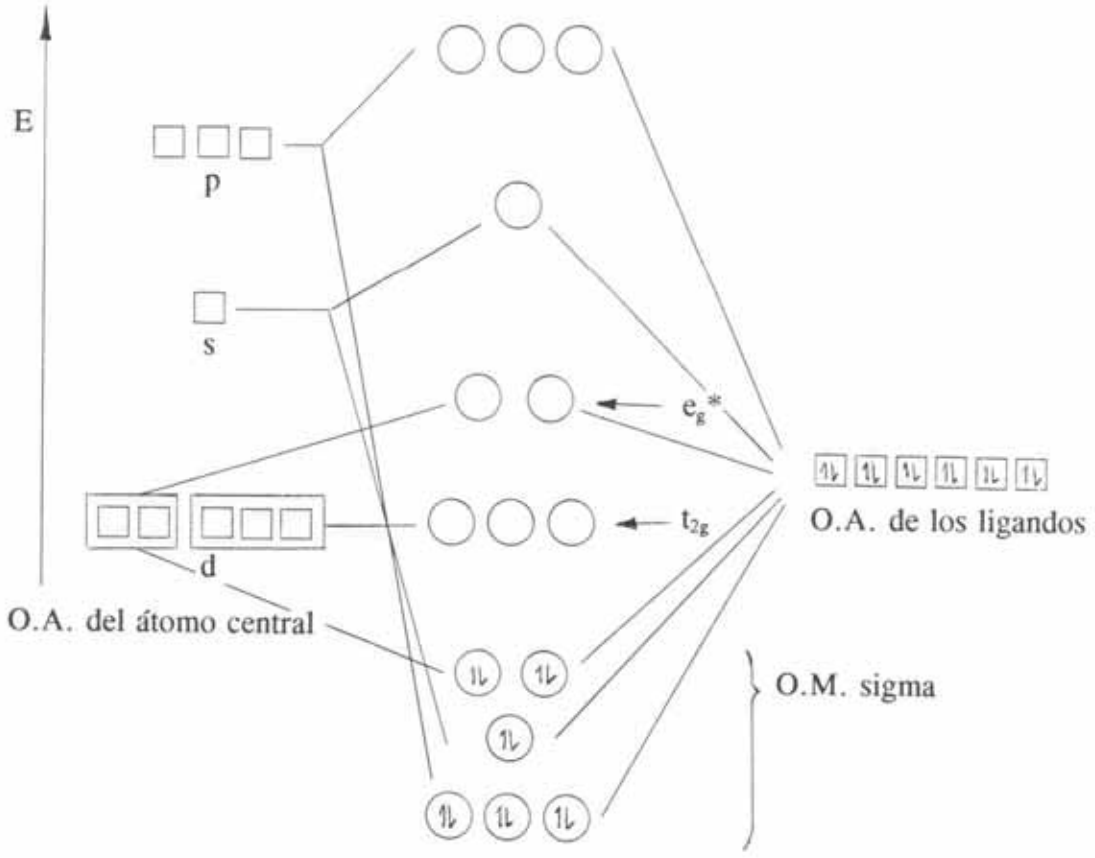
Estos orbitales formarán en el complejo, al combinarse con los de los ligandos, orbitales moleculares de simetría σ (6 enlazantes y 6 antienlazantes).

Con simetría no favorables están los orbitales atómicos:

d_{zy} d_{xy} d_{xz}

Estos formarán orbitales moleculares no enlazantes, que no tienen efecto sobre la estabilidad de la especie.

En conjunto, se tiene un diagrama de orbitales moleculares del tipo:

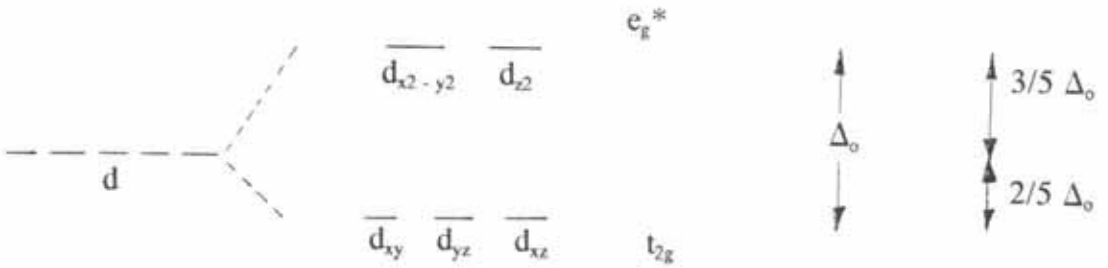


El llenado de los orbitales atómicos t_{2g} y e_g* depende de la configuración electrónica del catión. La existencia de estos orbitales justifican, como se analizará más adelante, las propiedades ópticas y magnéticas. La Teoría del campo cristalino las permite explicar también y es más sencilla. Esta Teoría se basa en los siguientes supuestos:

✓ Se consideran los ligandos como cargas eléctricas negativas. No son en realidad éstas las fuerzas de interacción que se producen, pero ofrece buenas predicciones.

✓ Los orbitales d_{x2-y2} y d_{z2} elevan su energía respecto la que poseen en el átomo aislado, por repulsión electrostática.

✓ Se minimizan las energías de los otros tres orbitales d, surgiendo así un desdoblamiento de energías de la forma:



Δ_o es el desdoblamiento de energías debido al campo cristalino o campo ligando.

El llenado de orbitales se produce de acuerdo con los principios ya tratados: mínima energía y máxima multiplicidad. Si el campo eléctrico de los ligandos es débil (Δ_o pequeña) predomina la máxima multiplicidad, dando un complejo de alto espín. Si por el contrario, Δ_o es grande por tratarse de campo elevado, predomina la mínima energía, dando un complejo de bajo espín. Así, para el Fe (III), dos ejemplos son:

FeF_6^{3-}

↑ ↑

↑ ↑ ↑

espín total = 5/2

(alto espín)

$Fe(CN)_6^{3-}$

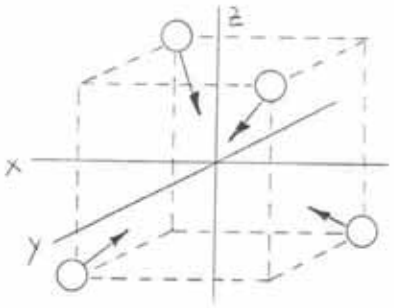
— —

↑↓ ↑↓ ↑

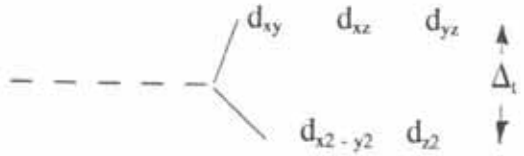
espín total = 1/2

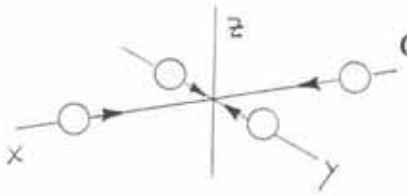
(bajo espín)

Para campos no octaédricos, de forma análoga a la analizada, se tiene:

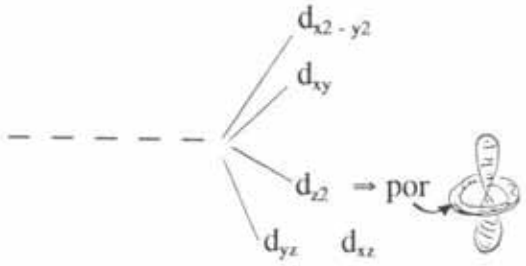


Campo tetraédrico



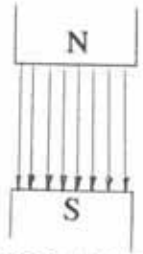


Campo plano cuadrado

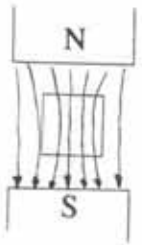


13.4. Propiedades magnéticas y ópticas de los iones complejos.

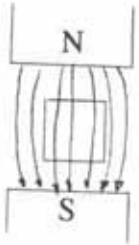
Los iones complejos son paramagnéticos o diamagnéticos, según se determina experimentalmente estudiando sus sales en disolución. Así, al someterlos a un campo magnético, las líneas de campo se modifican:



Campo magnético sin sustancia.



Paramagnetismo: la sustancia intensifica el campo magnético y es ligeramente atraida por él.



Diamagnetismo: la sustancia disminuye el campo y es ligeramente repelida en él.

Sólo los espines de los electrones desapareados contribuyen al paramagnetismo. De esta forma, si el espín total es cero, la sustancia es diamagnética. Como experimentalmente se puede cuantificar el paramagnetismo, se determina así si los ligandos son de campo fuerte o débil:

El $Co(NH_3)_6^{3+}$, que es un complejo octaédrico, no posee electrones desapareados, puesto que medidas magnéticas indican que es diamagnético. Su configuración electrónica,

por ser el catión Co (III) del tipo 3 d^6 tiene que ser:

$$\underline{\uparrow\downarrow} \quad \underline{\uparrow\downarrow} \quad \underline{\uparrow\downarrow}$$

El NH_3 es aquí un ligando de campo fuerte

En el $CoCl_6^{3-}$, también octaédrico, los datos experimentales muestran un paramagnetismo debido a 4 electrones desapareados, lo que significa:

$$\underline{\uparrow} \quad \underline{\uparrow}$$
$$\underline{\uparrow\downarrow} \quad \underline{\uparrow} \quad \underline{\uparrow}$$

El Cl^- actúa como ligando de campo débil.

Aunque depende también en cierta medida del catión metálico, los ligandos se ordenan por la fortaleza del campo que suelen generar, constituyendo ese ordenamiento la denominada serie espectroquímica. Con los ligandos más habituales, es:

$$\text{Haluros} < H_2O < NH_3 < OH^-$$

Campo débil — Campo fuerte

Las propiedades ópticas de los iones complejos, en cuanto a que son coloreados muchos de ellos, se explican porque en estos casos, el desdoblamiento de orbitales electrónicos debido al campo ligando, corresponde a una energía del espectro visible (longitudes de onda entre 400 y 700 nm).

Los colores primarios son:

λ (nm):	400 - 425	425 - 490	490 - 575	575 - 585	585 - 650	650 - 710
	violeta	azul	verde	amarillo	naranja	rojo

Aunque el fenómeno del color es más complejo, si una sustancia absorbe un color, se percibe con el color complementario. Por ejemplo, si absorbe en la zona del violeta, se verá amarilla. En el caso de un complejo con un electrón d, puede darse la transición:

$$E = h \cdot c/\lambda \Rightarrow \begin{matrix} - \; - \\ \\ \uparrow \; - \; - \end{matrix} \Rightarrow \text{transición d-d} \begin{matrix} \uparrow \; - \\ \\ - \; - \; - \end{matrix} \Rightarrow E = h\nu \text{ excepto la absorbida}$$

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

Una vez que se produce el tránsito de electrones, posteriormente se disipa energía como calor al volver el electrón a su orbital inicial.

Por ejemplo, en el $Cr(H_2O)_6^{3+}$, su desdoblamiento Δ_o tiene un valor de 167,2 kJ/mol. El color que presentará dicho ion complejo se determina:

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{6{,}6 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s} \cdot 3 \cdot 10^{8}\ \mathrm{m \cdot s^{-1}} \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}}{167{,}2 \cdot 10^{3}\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}} =$$

$$= 0{,}71 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{m} \equiv 710\ \mathrm{nm}$$

Absorbe luz roja, luego será un complejo de color verde.

El $Co(H_2O)_6^{3+}$ sin embargo es rojo porque absorbe el verde. Complejos en los que la configuración del catión es d^0 ó d^{10} no son coloreados, dado que no son posibles transiciones de electrones. No todas las demás transiciones son posibles, hay algunas prohibidas (no permitidas, según demuestra la Mecánica Cuántica).

Como se ha podido observar, las dos teorías del enlace se complementan: la T.E.V. explica bien la geometría y la T.C.L. (y su simplificación, T.C.C.) justifica de forma adecuada las propiedades ópticas y magnéticas tan peculiares de los complejos.

13.5. Estereoquímica de los iones complejos.

La estereoquímica es el estudio de la geometría de las especies químicas; en este caso, del ion central y los ligandos, que en muchos casos pueden presentar distintos tipos de isomería. El término isomería hace referencia al hecho de que una misma fórmula molecular se corresponde con distintas ordenaciones atómicas, dando distintas sustancias. Según el número de coordinación, se tiene:

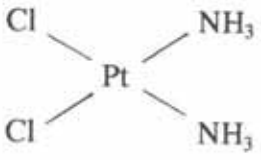
► Número de coordinación 2. Geometría lineal.

$Ag(NH_3)_2^+$ $AgCl_2^-$

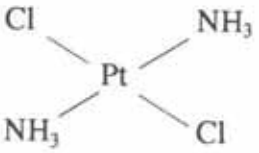
► Número de coordinación 4.

✓ Geometría plano cuadrada. La poseen complejos como AgF_4^{3-} , $Ni(CN)_4^{2-}$, etc. Si hay 2, 3 ó 4 ligandos distintos se da isomería cis-trans, que es un tipo de estereoisomería (grupos de átomos y enlaces iguales, que sólo varían en su ordenación relativa). Así, en el diclorodiamin platino (II), se tiene:

cis (amarillo oscuro)



trans (amarillo pálido)



✓ Geometría tetraédrica. Algunos ejemplos son $ZnCl_4^{2-}$ y el MnO_4^-. Si los cuatro ligandos son distintos se da otro tipo de estereoisomería, denominada enantiomería o isomería óptica, en la que las dos especies son imágenes especulares no superponibles.

Si dos ligandos son iguales no se da enantiomería, así, si se dibuja una línea como perfil de un espejo, dos imágenes especulares son:

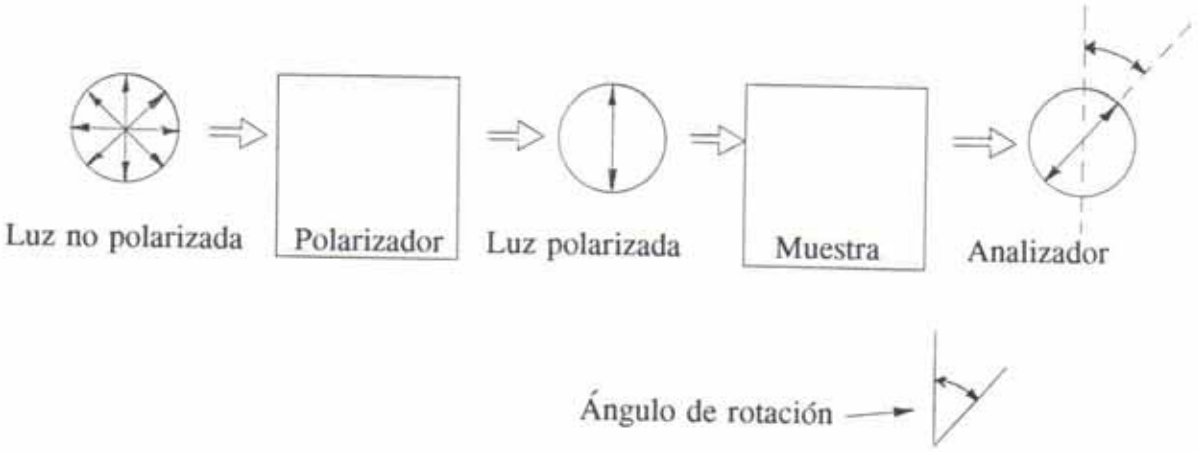
Pero se observa que, girando 180º en torno al eje del enlace con el ligando C, se obtiene la misma especie. Es decir, son superponibles, lo que quiere decir que son la misma molécula, no dos isómeros.

Sin embargo, cuando los cuatro ligandos son diferentes, por muchos giros que se realicen sobre la imagen especular, nunca se superpone con la otra, tratándose así de dos enantiómeros:

Cuando una especie no es superponible con su imagen especular, se dice que presenta quiralidad (del griego "mano" porque las manos efectivamente presentan esta propiedad).

Los complejos quirales, aparte de considerar que presentan enatiomería, dan actividad óptica, esto es, desvían el plano de la luz polarizada. Esta es en realidad la única propiedad que los distingue entre sí, puesto que otros tipos de propiedades físicas o químicas son idénticas para ellos.

La luz sin polarizar tiene campos eléctricos y magnéticos (perpendiculares entre sí) vibrando en todas las direcciones, en dirección perpendicular a la propagación de la luz. Cuando se polariza la luz, sólo vibran esos campos en una dirección, que cambiará cuando esa luz polarizada atraviese una muestra ópticamente activa, según se muestra esquemáticamente en el dibujo:



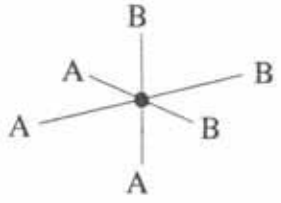
Cuando existe enantiomería, un isómero es dextro (gira el plano de vibración de campos a la derecha) y el otro levo. Obsérvese que estos isómeros no desvían la trayectoria de la luz, como se entiende a menudo, sino el plano de vibración de los campos eléctrico y magnético. Si los dos isómeros están mezclados al 50 % dan lugar a una mezcla racémica: no posee actividad óptica porque se compensan las dos rotaciones.

▪ Número de coordinación 6. Es el existente en complejos como $Fe(CN)_6^{3-}$ o $CoCl_6^{3-}$. Presentan geometría octaédrica y pueden tener, según la repetición de ligandos, distintos tipos de isomería:

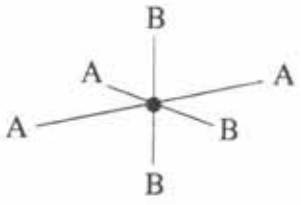
MA_6 o MA_5B Sólo es posible una estructura.

MA_4B_2 Presentan isomería cis - trans, como en el ion diclorotetraamín cobalto (III). $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$

MA_3B_3 Presentan isomería facial/meridional:

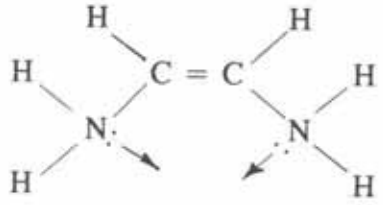


fac-

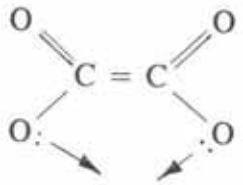


mer-

Algunos ligandos se unen al átomo central en varios lugares. Se denominan ligandos polidentados y al complejo, quelato (del griego "pinza de cangrejo"). Dos ligandos polidentados muy usuales, los dos bidentados, son:

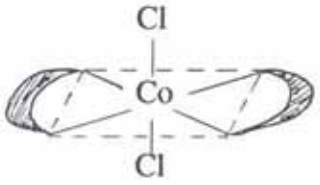


etilenodiamino: (en)



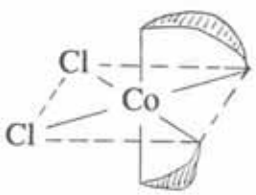
oxalato: $(C_2O_4)^{2-}$

A menudo los quelatos octaédricos presentan isomería cis-trans, como por ejemplo el ion diclorobisetilenodiamina cobalto (III) o $[CoCl_2(en)_2]^+$:



trans (verde)

+



cis (violeta)

+

13.6. Química descriptiva de algunos metales de transición: Fe, Cu, Ag, Hg, Cr.

A continuación se describen propiedades, obtención y/o aplicaciones, de cinco metales de transición seleccionados como ejemplo.

▣ Hierro

Es el más usado de todos los metales, dadas sus buenas propiedades mecánicas (sobre todo en aleaciones con carbono formando los aceros), por ser abundante (es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre, después de O, Si y Al), y por ser relativamente fácil de obtener a partir de sus minerales (sobre todo óxidos), dado que no se encuentra libre en la naturaleza. Dada su configuración electrónica [Ar] $4s^2$ $3d^6$, forma compuestos habitualmente con números de oxidación +2 y +3.

El hierro se obtiene por reducción del mineral de hierro (su principal mena, es decir, mineral del que se puede obtener de forma rentable, es la hematita, Fe_2O_3) en altos hornos (de unos 30 m de altura y 8 de anchura), donde se produce el proceso de fundición de modo continuo. Por la parte superior del alto horno se añaden la menas de hierro, coque (C) y caliza ($CaCO_3$), que se emplea como fundente (para reducir puntos de fusión). Desde el fondo asciende una corriente de aire caliente y el coque se quema, produciéndose CO que es el agente reductor. En función de la altura, se tienen distintas temperaturas. Así, la carga se calienta gradualmente a medida que desciende, dándose las reacciones:

en zonas frías: $3\ Fe_2O_3\ (s) + CO\ (g) \rightarrow 2\ Fe_3O_4\ (s) + CO_2\ (g)$

a temperaturas más altas: $Fe_3O_4\ (s) + CO\ (g) \rightarrow 3\ FeO\ (s) + CO_2\ (g)$

en la parte más caliente: $FeO\ (s) + CO\ (g) \rightarrow Fe\ (l) + CO_2\ (g)$

En la parte más caliente del horno, aparte de completarse la reducción del mineral a hierro metálico, la caliza pierde CO_2 y reacciona con las impurezas del metal (principalmente SiO_2, y óxidos de Mn y P), produciendo una escoria fundida que flota sobre el hierro fundido:

$CaCO_3\ (s) \rightarrow CaO\ (s) + CO_2\ (g)$ [descomposición térmica]

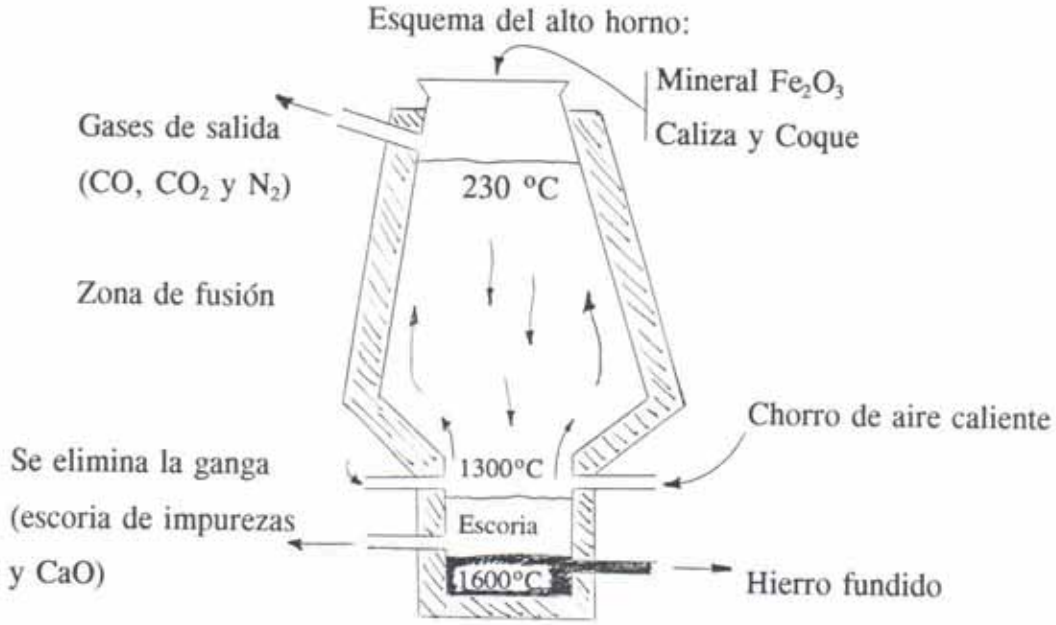
$CaO\ (s) + SiO_2\ (l) \rightarrow CaSiO_3\ (l)$ [ejemplo de formación de escoria]

Las reacciones de reducción descritas para obtener hierro son reversibles y la

reducción completa sólo tiene lugar si el dióxido de carbono que se forma se destruye en parte. Esto tiene lugar por reducción a monóxido de carbono con exceso de coque:

$$CO_2\ (g) + C\ (s) \rightarrow 2\ CO\ (g)$$

El gas que sale por la parte superior del horno está constituido, en su mayor parte, por CO, CO_2 y nitrógeno que se introduce con la corriente de aire.



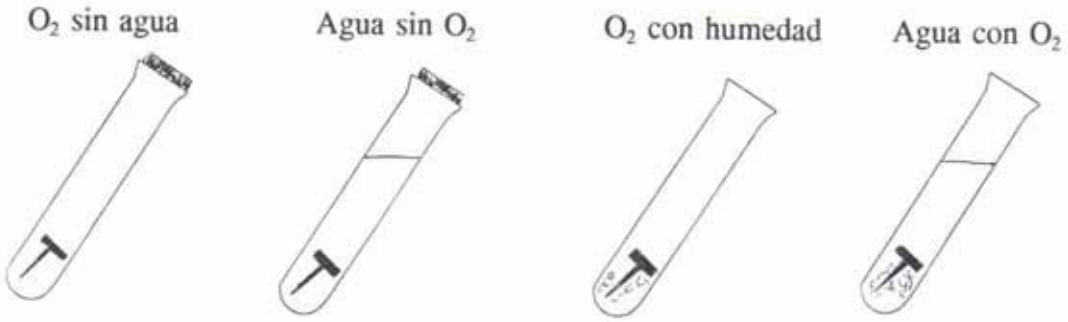
El hierro que se forma en un alto horno se denomina arrabio o hierro crudo. Contiene un 5 % de carbono y un 4 % de otras impurezas como S, P, Si y Mn. Es un hierro tan frágil que no resulta adecuado para casi ninguna utilidad, por lo que debe purificarse. Uno de los métodos más utilizados es someterlo a oxidación con aire y posterior reacción para que los óxidos formados formen una escoria que flota sobre el hierro fundido. De forma esquemática, las impurezas reaccionan:

$$\left.\begin{matrix} S \\ C \\ Mn \\ Si \\ P \end{matrix}\right\} \xrightarrow{O_2} \left\{\begin{matrix} SO_2\ (g) \\ CO_2\ (g) \\ MnO \\ SiO_2 \\ P_4O_{10} \end{matrix}\right\} \xrightarrow{CaO} \left\{\begin{matrix} MnSiO_3\ (l) \\ CaSiO_3\ (l) \\ Ca_3(PO_4)_2\ (l) \end{matrix}\right.$$

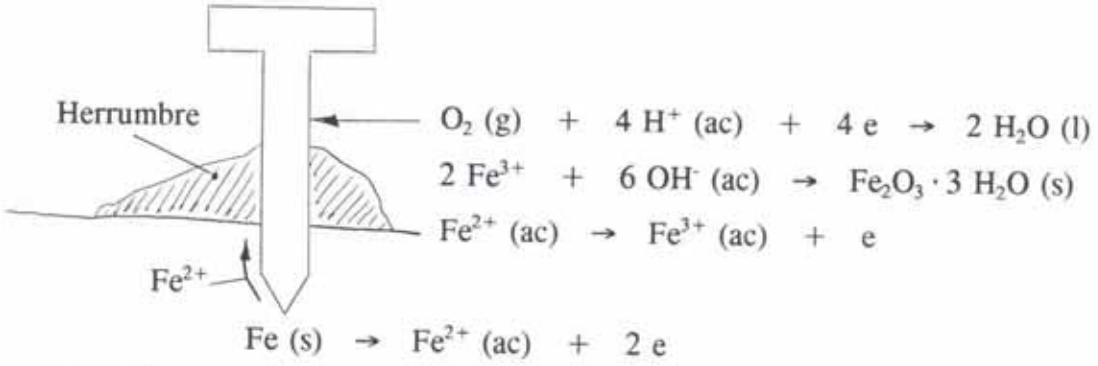
El hierro es relativamente blando. Para aumentar su resistencia y dureza, se preparan aleaciones con carbono en distintas proporciones (hasta un 1,5 %), formando así los aceros,

que son muy ampliamente utilizados. A menudo se añaden también cantidades controladas de metales de transición al acero para proporcionarle características específicas, tales como la resistencia a la corrosión en el caso del acero inoxidable (que contiene hasta un 14 % de cromo).

El hierro tiene alta tendencia a deteriorarse (volver a formas combinadas) por corrosión, al ser expuesto a la humedad del aire o estar en contacto con agua con oxígeno disuelto. Así, si se introduce un clavo de acero en diversos medios, se observa:



Mediante la corrosión, el hierro se oxida a herrumbre u orín, sólido marrón rojizo, que es óxido de hierro hidratado. De forma simplificada, se puede considerar, por ejemplo, la corrosión de un clavo de hierro húmedo, por el oxígeno atmosférico, debida a los siguientes procesos:



[El Fe^{2+} migra por la capa superficial acuosa]

Existen diversas formas de proteger el hierro frente a la corrosión. Uno de los métodos, aparte de la preparación del acero inoxidable, ya citado, consiste en recubrirlo con cinc, formando así el acero galvanizado. Para ello, bien se sumerge el hierro en Zn fundido, bien se recubre de este metal electrolíticamente. La oxidación de la superficie de Zn (más fácilmente oxidable que el Fe) en contacto con el aire impide, por pasivación, la oxidación posterior del Zn y del Fe.

▣ Cobre

El cobre presenta configuración electrónica [Ar] $4s^1\ 3d^{10}$, por lo que tiene propiedades similares en parte a las de los metales alcalinos (también s^1), entre otras, formar compuestos con número de oxidación +1. Sin embargo, su segundo potencial de ionización no es tan relativamente elevado como en éstos, dado que el nivel 3d está más próximo al 4s, pudiendo formar por ello también compuestos con número de oxidación +2.

Es muy buen conductor de la electricidad (aunque el oro y la plata son mejores, tienen un precio mucho más elevado) y poco reactivo, por lo que se emplea en cables eléctricos.

El catión cuproso no es estable en disolución acuosa, dando dismutación:

$$2\ Cu^+\ (ac) \rightarrow Cu^{2+}\ (ac) + Cu\ (s) \qquad \varepsilon^o = 0{,}37\ v\ (>0)$$

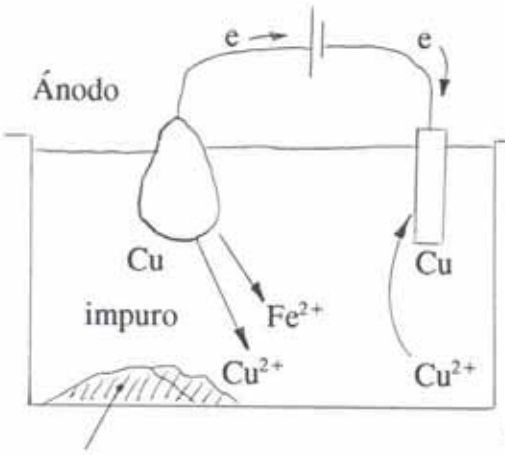
Aparte de muchas sales, el catión cúprico tiene gran facilidad para formar complejos, como $Cu(H_2O)_4^{2+}$ o $Cu(NH_3)_4^{2+}$, normalmente plano cuadrados.

El cobre, que se presenta como un metal rojizo, blando pero resistente, se emplea a menudo en aleaciones, como el latón (Cu + Zn) o el bronce (Cu + Sn).

Se obtiene principalmente a partir de sulfuro, por reducción con O_2 a temperatura elevada (tostación). Se obtiene como producto secundario SO_2 que se suele aprovechar para preparar ácido sulfúrico, con lo que se abaratan costes:

$$CuS\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow Cu\ (s) + SO_2\ (g)$$

Normalmente el cobre obtenido tiene impurezas, sobre todo de Fe y Ag, por lo que se purifica mediante refino electrolítico, ajustando el potencial de la pila electrolítica de forma adecuada para que se oxide Cu en el ánodo y se reduzca Cu^{2+} en el cátodo:



$$Cu^{2+}\ (ac) + 2\,e \rightarrow Cu\ (s) \qquad \varepsilon^o = 0{,}34\ v$$

$$Ag^{+}\ (ac) + e \rightarrow Ag\ (s) \qquad \varepsilon^o = 0{,}80\ v$$

$$Fe^{2+}\ (ac) + 2\,e \rightarrow Fe\ (s) \qquad \varepsilon^o = -\,0{,}44\ v$$

Los metales más fácilmente oxidables (Fe, Zn, etc.) se incorporan a la disolución y los más difíciles de oxidar (Ag, Au, etc.) caen al fondo y se tratan posteriormente por constituir un subproducto valioso.

▣ Plata

Forma como el cobre compuestos con número de oxidación +1 y +2, tendiendo gran facilidad para dar complejos como $AgCl_2^-$, $Ag(CN)_2^-$ ó $Ag(NH_3)_2^+$. Se analiza, como ejemplo de reacción fotoquímica (se requiere luz) el proceso fotográfico en blanco y negro, en el que intervienen compuestos de plata.

Inicialmente las películas fotográficas constaban de una lámina de vidrio, y posteriormente de acetato de celulosa u otros polímeros, transparentes, cubiertas de emulsión fotográfica (microcristales de AgBr en una gelatina). El fundamento químico de la fotografía consiste en que se reduce mejor el AgBr activado (si previamente ha incidido sobre él radiación de energía $h \cdot \nu_{vis}$) que sin activar. Los pasos que tienen lugar son:

1.- Fotosensibilización.

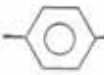
$$Br^- + h \cdot \nu \rightarrow Br + e$$

$$Ag^+ + e \rightarrow Ag$$

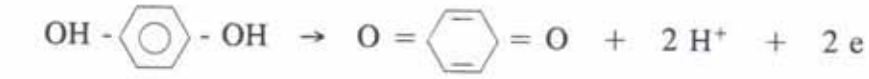
Se forma así la imagen latente.

2. Revelado.

Con un revelador, consistente en disolución de reductor suave, como hidroquinona

(1,4-dihidroxibenceno), OH  OH, se reduce el haluro activado, formándose Ag finamente dividida, que presenta color negro. Tiene que dejarse un tiempo determinado, dado que si se tiene mucho tiempo, se llegaría a reducir todo el haluro.

$$AgBr\ (s) + e \rightarrow Ag\ (s) + Br^-\ (ac)$$



Los cristales que previamente recibieron pocos fotones no se reducen. Mediante este proceso, la imagen latente anterior se hace visible.

3. Fijado

Se pasa la película a una disolución acuosa de tiosulfato sódico, $Na_2S_2O_3$, con la que se disuelven los cristales no sensibilizados por formación de complejo.

$$AgBr\ (s) + 2\ S_2O_3^{2-}\ (ac) \rightarrow Ag(S_2O_3)_2^{3-}\ (ac) + Br^-\ (ac)$$

4. Lavado.

Se elimina el líquido lavándolo con agua y quedando así el negativo (de color negro por la plata reducida donde más luz incidió).

5. Copia.

Se proyecta el negativo sobre papel recubierto con emulsión fotográfica en gelatina y se repiten los procesos. En este momento las zonas negras no dejan pasar luz y se formará el positivo.

▣ Mercurio

Es el único metal líquido a temperatura ambiente (presenta un punto de fusión de -39 °C). La justificación de dicha propiedad no es sencilla; para quien tenga curiosidad, puede consultarlo en un artículo de Lars J. Norrby publicado en el *Journal of Chemical Education* (Vol. 68, pág. 110-113, 1991). Forma compuestos de Hg^{2+} (mercúrico) y Hg_2^{2+} (mercurioso). Se utiliza en termómetros, aunque cada vez menos, dado que se sustituyen por otros líquidos o por cristales líquidos, y para preparar amalgamas (aleaciones de mercurio).

Se obtiene por tostación del cinabrio, siendo España el primer productor mundial (minas de Almadén en Ciudad Real).

$$HgS\ (s) + O_2\ (g) \xrightarrow{500\ ^\circ C} Hg\ (g) + SO_2\ (g)$$

El mercurio gas (punto de ebullición de 357 °C) se recoge por condensación.

Como se señaló anteriormente, uno de los usos principales del mercurio hasta hace unos años era en pilas electrolíticas para obtención de Cl_2, donde se perdían pequeñas gotas que suponían varios kilogramos de mercurio por semana. Este mercurio pasaba a lagos y ríos con las aguas residuales del proceso. En un principio se pensaba que por su gran densidad se hundiría y no sería peligroso, dado que, igual que casi todas sus sales, es poco peligroso. Pero se comprobó que forma compuestos organometálicos del tipo $(CH_3)_2Hg$ (dimetilmercurio) o CH_3Hg^+ (metilmercurio) debido a la acción de bacterias anaeróbicas de los fondos acuosos. Estos compuestos pasan a la cadena alimenticia de los peces, siendo finalmente venenosos para el ser humano. Por eso se redujo su empleo considerablemente.

El vapor de mercurio también es peligroso. Se considera un ambiente aceptable en este sentido si hay menos de 0,1 mg de Hg por m^3 de aire en condiciones normales. Afortunadamente se evapora lentamente, sobretodo porque se recubre rápidamente de una película de suciedad. No obstante, cuando se rompe un termómetro de mercurio, por ejemplo, debe limpiarse el Hg derramado por el riesgo que conlleva.

▣ Cromo

El cromo se encuentra principalmente en forma de cromita ($FeO \cdot Cr_2O_3$). Es un metal muy resistente a la corrosión y se emplea en aleaciones (especialmente en aceros) y en recubrimientos (cromado) formados por depósito electrolítico sobre otro metal.

Se obtiene, por ejemplo, por reducción del óxido con aluminio. Este proceso, basado en el alto poder reductor del aluminio frente a muchos óxidos metálicos, con el que se obtienen también otros metales, se conoce como aluminotermia, y en este caso es:

$$Cr_2O_3\ (s) + 2\ Al\ (s) \rightarrow 2\ Cr\ (s) + Al_2O_3\ (s) \qquad \Delta H^\circ = -126\ kcal$$

Aunque es un proceso exotérmico, necesita un aporte de calor inicial (normalmente con una mecha de magnesio en ignición) por motivos cinéticos.

En los compuestos del cromo más corrientes, muchos de los cuáles se utilizan como pigmentos, se encuentra con números de oxidación +2, +3 y +6, en forma de:

✓ Cationes: Cr^{2+} (cromoso) y Cr^{3+} (crómico)

✓ Aniones: CrO_4^{2-} (cromato) y $Cr_2O_7^{2-}$ (dicromato), que es un agente oxidante fuerte.

TEMA 14. QUÍMICA NUCLEAR

14.1. Introducción.

En las reacciones químicas se rompen unos enlaces y se forman otros, estando implicados los electrones de valencia, pero los núcleos de los átomos no se ven afectados. Los procesos en los que los núcleos experimentan algún cambio se denominan reacciones nucleares.

Algunos núcleos son inestables y se transforman espontáneamente en otros por emisión de electrones, positrones o núcleos de He (partículas α) principalmente. Esos núcleos se denominan radiactivos. Muchos núcleos estables se pueden transformar en radiactivos bombardeándolos por ejemplo con partículas α o neutrones.

El núcleo está formado por un número de protones (que es igual al de electrones en átomos neutros), que viene dado por el número atómico, Z, y un número de neutrones que es igual al número másico, A, menos el número atómico. Ambos tipos de partículas se llaman nucleones y están muy empaquetadas en el núcleo. En este sentido, el radio nuclear es de unos 10^{-14} m, es decir, unas diez mil veces más pequeños que los radios atómicos (que son del orden de 10^{-10} m ó Å). A principios de los años treinta parecía que los átomos estaban compuestos únicamente por tres tipos de partículas: protones, neutrones y electrones. Por estudios de la radiación cósmica y en aceleradores de partículas, se fueron descubriendo otras partículas: muón, pión, etc.. Hoy se conocen cientos, y se sabe además que los neutrones y protones están formados a su vez por quarks, que son partículas que nunca aparecen en solitario.

En función del número atómico y el número másico, cada núcleo X se indica:

$$^{A}_{Z}X$$

Átomos con el mismo número de protones y distinto de neutrones se denominan isótopos, y a cada isótopo en particular se le denomina nucleido. Casi todos los elementos se presentan en la naturaleza como mezcla de isótopos: sólo dos como el nitrógeno ($^{14}_{7}N$ y $^{15}_{7}N$) o muchos, como el estaño (tiene diez, entre $^{112}_{50}Sn$ y $^{124}_{50}Sn$).

La fuerza de atracción entre nucleones (p-p, p-n, n-n, donde p son protones y n

neutrones) o fuerza nuclear, cuya naturaleza exacta aún no es bien conocida, es más fuerte que las fuerzas de Coulomb p-e, donde e son los electrones.

La estabilidad de un núcleo está relacionada con la energía nuclear de enlace, que es la energía que se liberaría en la combinación de nucleones para formar el núcleo (o el término contrario: energía necesaria para separar los nucleones), dado que en cada núcleo:

$$\text{masa núcleo} < \text{masa p} + \text{n}$$

La equivalencia entre masa, m, y energía, E, viene formulada por la ecuación de Einstein:

$$E = m \cdot c^2$$

Donde c es la velocidad de la luz. Si c viene dado en m/s y m en kg, la energía resulta en J (N · m).

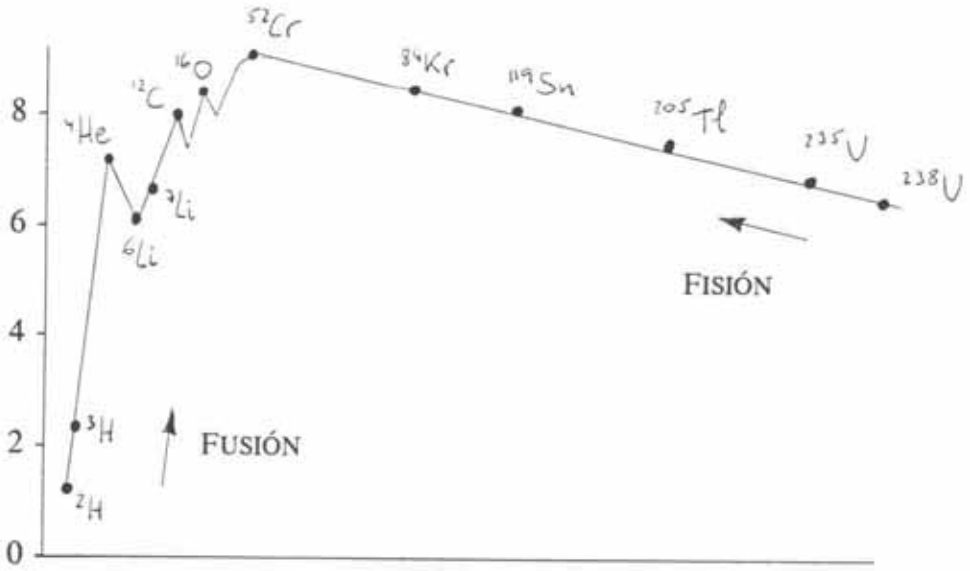
En reacciones nucleares la ley de conservación de la masa que se considera en las reacciones químicas se mantiene, pero considerándola de forma más amplia: la masa y su equivalente en energía se conservan.

La energía de unión por nucleón es la energía nuclear de enlace, dividida por el número de nucleones. Suele medirse, como la energía usualmente en reacciones nucleares, en MeV:

$$1 \text{ eV} = 1{,}602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 1 \text{ J/C} = 1{,}602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV} = 1{,}602 \cdot 10^{-13} \text{ J}$$

Para los diversos núcleos, la energía de unión por nucleón varía con el número másico de la forma:



Esta gráfica sirve para comparar la estabilidad de un núcleo con la de otro. Elementos posteriores al ^{12}C tienen energía de unión por nucleón entre 7,5 y 8,8 MeV. Al aumentar esa energía es más estable el nucleido. Los núcleos más estables son los de número másico entre 40 y 100 (los máximos son los correspondientes a Fe, Co, Ni). La conversión de elementos de número másico más pequeño o más grande en elementos de la mitad de la curva libera energía por pérdida de masa total de los núcleos. Estos procesos son:

✓ Fusión nuclear. Dos núcleos ligeros se combinan para dar uno más pesado.

✓ Fisión nuclear. Un núcleo pesado se divide en dos ligeros.

14.2. Radiactividad. Emisiones radiactivas.

La radiactividad fue descubierta por Becquerel en 1896 y consiste en la desintegración espontánea de un núcleo (isótopo radiactivo o radioisótopo), con emisión de partículas, radiación electromagnética, o ambas.

En 1897 Marie Curie empezó a investigar la radiactividad. Con los métodos de medida disponibles, encontró que sólo eran radiactivos el uranio (U) y el torio (Th). Un mineral que contiene U, la pechblenda, resultaba ser más radiactivo que todo el U y Th contenidos en él. Sospechó que debía haber otro elemento radiactivo no descubierto. Junto con su marido, aislaron a partir de varias toneladas de mineral, unos decigramos de dos elementos radiactivos, que hasta entonces no se conocían: polonio (Po) y radio (Ra).

La radiactividad natural es la descomposición de los radioisótopos que se encuentran en la naturaleza, y la artificial es la debida a radioisótopos obtenidos por el hombre. Los tres tipos de emanaciones de los elementos radiactivos naturales se designaron α, ß, y γ.

Los rayos α, con carga eléctrica +2 y masa relativamente grande comparada con los ß, son núcleos de He, es decir dos protones y dos neutrones, $^{4}_{2}He$. A veces se representan, para recalcar que son núcleos (sin electrones), de la forma $^{4}_{2}He^{2+}$, pero en realidad, toman del ambiente rápidamente dos electrones.

Los rayos ß son chorros de electrones de elevada energía. Se representan usualmente $^{0}_{-1}e$, destacando así que tienen masa muy pequeña comparada con neutrones y protones, y carga -1.

Los rayos γ son radiación electromagnética de elevada energía. Es radiación de longitud de onda corta (recuérdese que $E = h \cdot c / \lambda$).

Todos los isótopos de los elementos más pesados que el Bi ($Z > 83$) son radiactivos.

Casi todos éstos se descomponen lentamente desde que se formó la Tierra. Excepciones en cuanto a su formación son el $^{3}_{1}H$ (tritio) y el $^{14}_{6}C$, que se están formando de forma continua al ser bombardeados otros nucleidos con rayos cósmicos (partículas de alta energía procedentes del espacio exterior que, al chocar con átomos de la atmósfera, producen protones, electrones y otras partículas).

▣ Radiactividad natural

Muchos nucleidos sufren desintegración radiactiva. Así:

$$^{238}_{92}U \rightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^{4}_{2}He$$

nucleido inicial nucleido producto partículas α

No suelen incluirse cargas, en realidad, los nucleidos anteriores serían $^{234}_{90}Th^{2-}$ y $^{4}_{2}He^{2+}$, pero, como se indicó anteriormente, ceden y toman electrones del ambiente, de la forma:

$$Th^{2-} \rightarrow Th + 2e$$
$$He^{2+} + 2e \rightarrow He$$

Estas energías son despreciables frente a las de los procesos nucleares, lo que contribuye a que no se consideren las cargas.

Cuando un cuerpo radiactivo emite una partícula α, su número másico disminuye en 4 unidades y su número atómico en dos unidades, resultando otro elemento que está en el sistema periódico dos lugares a su izquierda:

$$^{219}_{86}Rn \rightarrow {}^{215}_{84}Po + {}^{4}_{2}He$$

Cuando se produce una emisión de partículas ß, se interpreta suponiendo que un neutrón se desdobla en un protón y un electrón (que es expulsado); es decir, se supone un proceso: $^{1}_{0}n \rightarrow {}^{1}_{1}H + {}^{0}_{-1}e$, de forma que el núcleo queda con un protón más y un neutrón menos. Se obtiene el elemento que está a la derecha del radiactivo en el sistema periódico:

$$^{234}_{90}Th \rightarrow {}^{234}_{91}Pa + {}^{0}_{-1}e$$
$$^{210}_{82}Pb \rightarrow {}^{210}_{83}Bi + {}^{0}_{-1}e$$

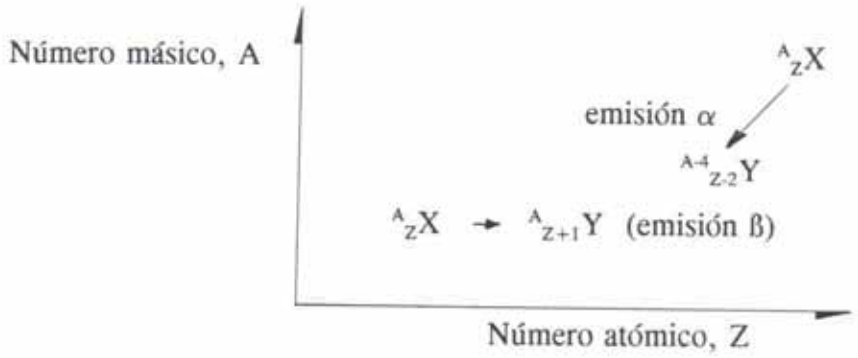
En la emisión γ no hay variación de masa o carga. Es un fenómeno que acompaña a otros procesos de emisión y representa pérdida de energía cuando un núcleo pasa de un estado de mayor energía a otro menor.

A veces el núcleo producto de una desintegración es inestable y también se desintegra.

Una serie de desintegración radiactiva está constituida por el conjunto de reacciones nucleares que conducen desde un núcleo inestable hasta otro estable. A veces presentan ramificaciones de secuencia porque existen diversas posibilidades de desintegración. Por ejemplo, el U-238 se va desintegrando hasta llegar al Pb-206:

$$^{238}_{92}U \xrightarrow{\alpha} {}^{234}_{90}Th \xrightarrow{ß} {}^{234}_{91}Pa \ \ldots \rightarrow \ {}^{206}_{82}Pb$$

Estas series se suelen representar en diagramas del tipo:



▣ Transmutación

La emisión natural de partículas α ó ß por un núcleo lo transforma en un nuevo núcleo de distinto número de protones, representando una transmutación de un elemento en otro. Se puede hacer de forma artificial. La primera transmutación artificial la realizó Rutherford en 1919, bombardeando N-14 con partículas α:

$$^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{18}_{9}F \text{ (muy inestable)} \rightarrow {}^{17}_{8}O + {}^{1}_{1}H$$

Los elementos transuránidos (van detrás del U en el sistema periódico) por ejemplo, se han sintetizado por bombardeo, en aceleradores de partícula de alta energía. Así, con bombardeo de U-238 por núcleos de deuterio, se obtiene un nucleido del neptunio:

$$^{238}_{92}U + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{238}_{93}Np + 2\,{}^{1}_{0}n$$

El proceso de transmutación consigue uno de los objetivos de los alquimistas: descubrir la piedra filosofal que permitiera la transmutación de los metales en oro. Su otro objetivo fundamental era encontrar el elixir filosofal, remedio contra cualquier enfermedad y que permitiría la eterna juventud.

▣ Radiactividad artificial

La radiactividad artificial es la descomposición de isótopos radiactivos obtenidos por el hombre, en reacciones de bombardeo nuclear. Su descubrimiento lo realizó Irène Curie (hija de Marie Curie), en colaboración con su marido Frédéric Joliot, en 1934.

Un ejemplo de radiactividad artificial es la que produce el Mn-56, que se forma por bombardeo con neutrones de Co-59:

$$^{59}_{27}Co + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{60}_{27}Co \text{ (inestable)} \rightarrow {}^{56}_{25}Mn + {}^{4}_{2}He$$

$$^{56}_{25}Mn \rightarrow {}^{56}_{26}Fe + {}^{0}_{-1}e \text{ (partícula ß)}$$

El N-13, obtenido artificialmente, emite positrones o partículas $ß^+$, de igual masa que los electrones pero carga positiva:

$$^{13}_{7}N \rightarrow {}^{13}_{6}C + {}^{0}_{1}e$$

Un positrón puede considerarse como la conversión de un protón en un neutrón:

$$^{1}_{1}H \rightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{0}_{1}e$$

La vida del positrón es breve (10^{-9} segundos), enseguida se combina con un electrón y se convierte en radiación γ.

Tanto la radiación inducida como la transmutación artificial no son sencillas de realizar. Son posibles gracias al desarrollo de aceleradores de partículas de elevada energía.

Otro proceso nuclear que no se ha citado todavía es el de captura electrónica, en el que un electrón interno (del nivel atómico K) se incorpora al núcleo y se transforma con un protón en un neutrón. Va acompañado de emisión de rayos X porque, a continuación, un electrón de la capa de valencia pasa a ese orbital interno.

En resumen, los procesos de desintegración radiactiva principales son:

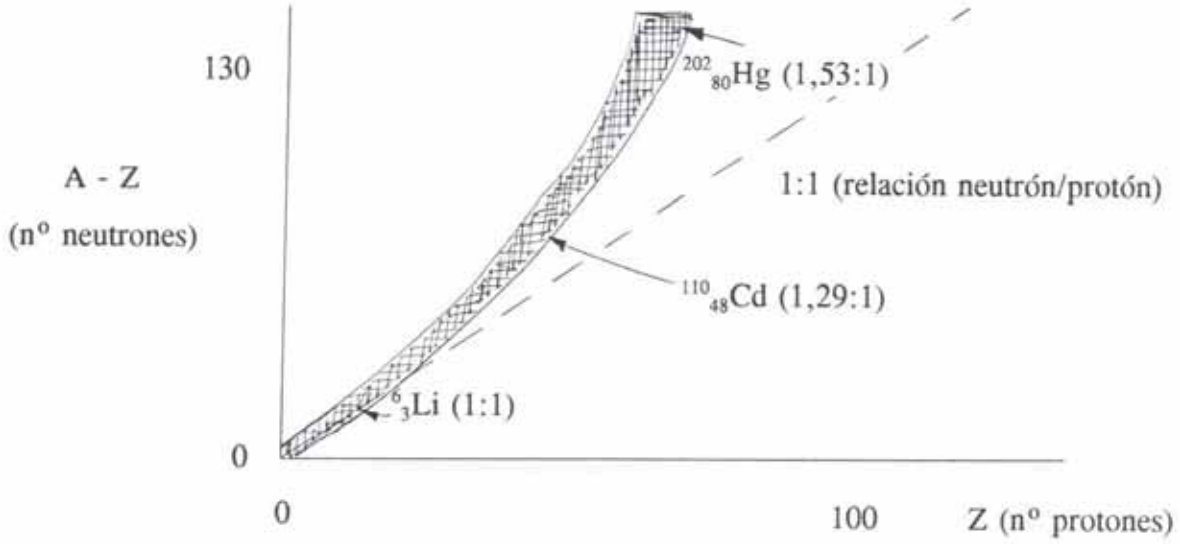
Partícula emitida	Cambio en A	Cambio en Z	Ejemplo
α, núcleos de He	disminuye 4	disminuye 2	$^{238}_{92}U \rightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^{4}_{2}He$
ß, electrones	no cambia	aumenta 1	$^{14}_{6}C \rightarrow {}^{14}_{7}N + {}^{0}_{-1}e$
$ß^+$, positrones	no cambia	disminuye 1	$^{64}_{29}Cu \rightarrow {}^{64}_{28}Ni + {}^{0}_{+1}e$
captura electrónica	no cambia	disminuye 1	$^{195}_{79}Au + {}^{0}_{-1}e \rightarrow {}^{195}_{78}Pt + R\text{-}X$
γ, fotones	no cambia	no cambia	$^{87}_{38}Sr^{*} \rightarrow {}^{87}_{38}Sr + \gamma$

En la tabla anterior, el término Sr* denota que el núcleo de Sr está en estado excitado y no en el fundamental.

14.3. Estabilidad nuclear. Fisión y fusión nucleares.

A medida que el número de protones aumenta es mayor el número de neutrones por protón en núcleos estables, dado que las repulsiones entre protones son intensas al ser de corta distancia y los neutrones contrarrestan esas repulsiones.

Cuando hay más de 83 protones en el núcleo ya ningún número de neutrones puede estabilizarlo. Así el Bi (Z=83) es el elemento de mayor número atómico con un isótopo estable. Si se representan los núcleos estables en una gráfica que represente número de neutrones (A-Z) frente al número de protones (Z), se observa que están en una estrecha franja, de forma que la relación neutrón/protón es próxima a 1 para átomos ligeros y cada vez es mayor al aumentar el número de protones.



Los núcleos inestables están encima , debajo o más allá de esa franja de estabilidad, por tener la relación neutrones/protones muy elevada, demasiado baja o con demasiados nucleones, respectivamente, para ser estables. Estos núcleos tienden a transformarse en núcleos próximos o incluidos en la franja, como se indica en los próximos casos.

- Núcleos por encima de la franja de estabilidad, tienden a formar protones a costa de electrones.

$$^{133}_{54}Xe \rightarrow {}^{133}_{55}Cs + {}^{0}_{-1}e$$

El núcleo de Xe pasa de la relación (133-54) / 54 = 79 / 54 = 1,46 , mayor que 1, a 78 / 55 = 1,42 (más próximo a 1).

$$^{14}_{6}C \rightarrow {}^{14}_{7}N + {}^{0}_{-1}e$$

En este caso, la variación en la relación es de (14-6) / 6 = 8 / 6 = 1,33 , mayor que la unidad, a 7 / 7 = 1 .

A veces se producen series de desintegración, como ya se ha comentado:

$$^{131}_{51}Sb \rightarrow {}^{131}_{52}Te + {}^{0}_{-1}e$$
$$\rightarrow {}^{131}_{53}I + {}^{0}_{-1}e$$
$$\rightarrow {}^{131}_{54}Xe + {}^{0}_{-1}e$$

▪ Núcleos por debajo de la franja de estabilidad, tienden a formar neutrones a costa de protones.

$$^{11}_{6}C \rightarrow {}^{11}_{5}B + {}^{0}_{1}e \quad \text{(positrón, } \beta^{+}\text{)}.$$

Se pasa de relación (11-6) / 6 = 5 / 6 = 0,83 a (11-5) / 5 = 6 / 5 = 1,2

$$^{105}_{48}Cd \rightarrow {}^{105}_{47}Ag + {}^{0}_{1}e \quad \text{(positrón, } \beta^{+}\text{)}$$

$$^{127}_{54}Xe + {}^{0}_{-1}e \rightarrow {}^{127}_{53}I \quad \text{(captura electrónica)}$$

▪ Más allá de la franja de estabilidad, tienden a perder neutrones y protones.

$$^{211}_{84}Po \rightarrow {}^{207}_{82}Pb + {}^{4}_{2}He$$

De tener 127 neutrones y 84 protones (relación 1,51) se pasa a tener 125 neutrones y 82 protones (relación 1,52).

▣ Fisión nuclear

Algunas veces un núcleo situado más allá de la franja de estabilidad puede dividirse en dos fragmentos, produciéndose así su fisión:

$$^{235}_{92}U \rightarrow {}^{140}_{56}Ba + {}^{92}_{36}Kr + 3\,{}^{1}_{0}n$$

(en este caso va acompañada de la emisión de tres neutrones)

La fisión del U-235 puede ser inducida si captura neutrones. Entre otros núcleos, puede fragmentarse por ejemplo en:

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{94}_{38}Sr + {}^{139}_{54}Xe + 3\,{}^{1}_{0}n$$

En el proceso de fisión se pierde masa. Así, en este último ejemplo hay una pérdida

de masa de:

$\Delta m = \Sigma$ masa productos - Σ masa reactivos = -0,1933 uma /átomo U

Esta cantidad equivale a $1{,}933 \cdot 10^{-4}$ kg / mol. En kJ / mol será, de acuerdo con la ecuación de Einstein:

$$E = m \cdot c^2 = (1{,}933 \cdot 10^{-4} \text{ kg/mol}) \cdot (2{,}989 \cdot 10^{8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})^2 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/J} =$$
$$= 1{,}737 \cdot 10^{10} \text{ kJ / mol}$$

Esta energía es del orden de un millón de veces superior a la liberada por procesos químicos altamente exotérmicos.

Cuando un núcleo de U se fisiona, se divide en dos fragmentos de masa considerable y varios neutrones, según se vio en el ejemplo anterior. Si cada neutrón es capturado por otro núcleo que pueda dar fisión, el proceso continúa, dando una reacción en cadena en la que se libera gran cantidad de energía. Se produce así una explosión nuclear. Este es el principio que permitió crear la bomba atómica.

Reacción en cadena ramificada por fisión nuclear de U-235:

Para que tenga lugar el proceso en cadena es necesario que la masa de uranio sea superior a cierto valor (masa crítica), que depende de la forma y pureza de la muestra, dado que si no, los neutrones pueden escaparse de la superficie sin tener opción a provocar otra fisión. En la bomba atómica, un explosivo convencional dispara una cantidad de material fisionable contra otra. En agosto de 1945 se utilizaron por primera vez las bombas nucleares, y con ellas el ejército norteamericano destruyó las ciudades de Hiroshima y Nagasaki, matando a unas doscientas mil personas.

En un reactor nuclear, la reacción se mantiene bajo control, produciéndose la reacción a menor velocidad porque sólo se permite que uno de los neutrones emitidos en la fisión de

un núcleo sea capturado por otro. El reactor es una fuente de calor que hierve agua y al accionar una turbina se produce electricidad. El mayor accidente nuclear se produjo el 26 de abril de 1986, en la central nuclear de Chernóbil (Ucrania), donde se libró unas cuarenta veces más material radiactivo que las dos bombas atómicas citadas. Murieron como consecuencia de este accidente unas cincuenta personas por irradiación, pero se evacuaron a miles y, desde entonces, aumentaron los casos de cáncer, así como de mutaciones de animales y plantas.

▣ Fusión nuclear

El proceso de fusión se produce cuando núcleos pequeños se unen para formar otros mayores, liberando gran cantidad de energía. Es el tipo de reacciones que se dan en las estrellas, entre ellas el Sol, donde se produce, mediante una serie de etapas, la reacción de fusión de protones:

$$4\ {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{4}_{2}He + 2\ {}^{0}_{1}e$$

Para que dos núcleos se fusionen, tienen que tener una elevada energía para vencer las fuerzas de repulsión electrostáticas de cargas del mismo signo. Se necesitan temperaturas del orden de 10^8 °C. A esa temperatura la materia se presenta en forma de plasma (mezcla de iones y electrones).

En la bomba de hidrógeno o termonuclear se usa una reacción de fisión para suministrar la elevada energía.

Se está estudiando la posibilidad de usar la fusión nuclear para producir energía a partir de deuterio (que se encuentra en cantidades ilimitadas). Se obtendría gran cantidad de energía y sin contaminación (no se emite CO_2 ni hidrocarburos ni otros gases, como en otros casos, y deja mucho menos residuo radiactivo que la fisión nuclear). Uno de los inconvenientes es que la temperatura debe ser demasiado elevada para que se pueda confinar la reacción en reactores sólidos. El plan de investigación europeo, que es el más avanzado, prevé que sobre el año 2040 podrá estar conectada a la red eléctrica la primera central de fusión.

En 1989, científicos norteamericanos (M. Fleischmann y S. Pons; *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 261, pág. 301) publicaron la producción de fusión nuclear por vía electroquímica a temperatura ambiente (fusión fría), pero los resultados no han sido reproducidos posteriormente.

14.4. Cinética de la desintegración nuclear.

La velocidad con la que se desintegran las sustancias radiactivas no depende ni de la presión ni de la temperatura, ni del estado de combinación en el que está el radioisótopo, sino del número de átomos del elemento radiactivo únicamente. La velocidad de desintegración nuclear, es decir, el número de desintegraciones por unidad de tiempo, es proporcional al número de nucleidos inestables (radiactivos) que contiene la muestra.

$$\text{velocidad desintegración} = -\frac{dN}{dt} = k \cdot N$$

Donde N es el número de nucleidos radiactivos, t el tiempo y k la constante de velocidad de desintegración. Se incluye el signo negativo para tener un valor de velocidad positiva (N disminuye en el proceso).

Se trata de una cinética de primer orden, de forma que la ecuación integrada queda:

$$\ln (N_0/N) = k \cdot t$$

La estabilidad de un nucleido se mide por su tiempo de vida media, $t_{1/2} = \ln 2 / k = 0{,}693/k$, que varía mucho de unos núcleos a otros. Así, algunos ejemplos de vida media son:

U-238	$4{,}51 \cdot 10^9$ años
Rn-222	3,8 días
Na-25	1,0 minutos

Una pregunta que se puede plantear en este punto es cómo puede medirse una vida media de por ejemplo 10^9 años si, incluso en diez años, la pérdida de masa sería prácticamente despreciable. Así, en el caso del U-238, el número de nucleidos que quedan al cabo de diez años es:

$$k = 0{,}693 / 4{,}51 \cdot 10^9 = 1{,}54 \cdot 10^{-10} \text{ años}^{-1}$$

$$\ln (N_0/N) = 1{,}54 \cdot 10^{-10} \text{ años}^{-1} \cdot 10 \text{ años} = 1{,}54 \cdot 10^{-9}$$

$$N = 0{,}999999998 \cdot N_0$$

Se puede hacer porque, con contadores Geiger, por ejemplo, se llegan a detectar partículas individuales. Así, 1,0 mg de U-238 supone una emisión de partículas de:

$$\frac{1{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{g}}{238\ \text{g/mol}} \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}\ \frac{\text{núcleos}}{\text{mol}} = 2{,}5 \cdot 10^{18}\ \text{núcleos}$$

$$k = \frac{0{,}693}{4{,}51 \cdot 10^{9} \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600} = 4{,}9 \cdot 10^{-18}\ \text{seg}^{-1}$$

$-dN/dt = k \cdot N = 4{,}9 \cdot 10^{-18}\ \text{seg}^{-1} \cdot 2{,}5 \cdot 10^{18}$ núcleos $= 12$ núcleos/seg

Estos 12 núcleos emitidos por segundo, pueden detectarse, determinándose así la velocidad con la que se emiten las partículas α, dado que el proceso es:

$$^{238}_{92}U \rightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^{4}_{2}He$$

Unidades que se suelen emplear en estudios de cinética de desintegración nuclear son:

Becquerel (Bq) = 1 desintegración / segundo

Curio (Ci) = $3{,}7 \cdot 10^{10}$ Bq

El fechado radioquímico es una aplicación de la radiactividad que permite establecer la edad de rocas, fósiles y otros objetos antiguos.

Para rocas y fósiles se utiliza, por ejemplo, el fechado mediante uranio, por la serie de desintegración del $^{238}_{92}U$. El número de átomos de Pb (producto final estable de la serie) es prácticamente igual al de átomos de U que han sufrido desintegración. Si se supone que el Pb comenzó a acumularse una vez que la roca se formó y solidificó, se tiene:

n^o átomos U + n^o átomos Pb $\approx$ n^o átomos U a tiempo $=0$ (al formarse la roca)

Por otra parte, el dato de tiempo de vida media del U-238 es bien conocido.

Aunque hay varios pasos en la desintegración, el primero es unas 10^4 veces más lento que cualquier otro y no hay que considerar así especies intermedias.

También se utiliza, en rocas con potasio, el proceso de captura electrónica:

$$^{40}_{19}K + {}^{0}_{-1}e \rightarrow {}^{40}_{18}Ar \qquad t_{1/2} = 1{,}3 \cdot 10^{9}\ \text{años}$$

Para objetos que formaron parte de seres vivos se utiliza normalmente el fechado con C-14. En la alta atmósfera, los neutrones de radiaciones cósmicas provocan la reacción:

$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}H$$

El C-14 es inestable y se desintegra:

$$^{14}_{6}C \rightarrow {}^{14}_{7}N + {}^{0}_{-1}e \qquad t_{1/2} = 5730\ \text{años}$$

De esta forma, la relación de $^{14}_{6}C$: $^{12}_{6}C$ es constante. El C-14 es absorbido por las

plantas, al consumir el CO_2 de la atmósfera por la fotosíntesis, y a través de éstas lo asimilan los animales. Durante la vida, la relación de los dos isótopos es constante, pero después de la muerte, el C-14 se sigue desintegrando en el organismo y ya no es reemplazado. Hay tan poco C-14 en la materia viva que sería difícil medir con precisión lo que queda. Se mide mejor el número de desintegraciones en unidad de tiempo, que es proporcional al número de partículas radiactivas en una muestra.

14.5. Aplicaciones de la radiactividad.

Ya se han indicado algunas aplicaciones, como fuente de energía y como método de fechado. A continuación se comentan brevemente otras.

En Medicina, debido a la facilidad con la que se detecta la radiación emitida por un radioisótopo, se puede seguir con sencillez el movimiento de un elemento a través del organismo. La radiación emitida por el radioisótopo puede dar la imagen de cualquier órgano en el que se concentre. Así, el Na-24 se utiliza para seguir la circulación sanguínea.

Radiaciones de alta energía pueden producir cambios estructurales en la materia. De esta forma, los rayos α, ß ó γ poseen energías mucho mayores que las necesarias para romper enlaces químicos, y al atravesar la materia pueden formar radicales libres o iones muy reactivos , de manera que en un sistema biológico se puede interrumpir el funcionamiento normal de las células y provocar la muerte. Marie Curie y su hija Irene, que también estudió estos fenómenos radiactivos, murieron de leucemia (cáncer de sangre), probablemente causada por las radiaciones.

No obstante, todos los seres vivos están sometidos continuamente a radiación, dado que existen minerales radiactivos desde que se formó la Tierra y los rayos cósmicos producen también reacciones nucleares en la atmósfera. Los propios seres vivos generamos radiación ß por la desintegración del C-14. El bajo nivel normal de radiación al que se está expuesto de forma continua se denomina radiación de fondo. Sería peligroso superarla en varios órdenes de magnitud.

El Co-60 se utiliza para el tratamiento del cáncer, dado que el $^{60}_{27}Co$ es emisor ß y γ, radiaciones que se dirigen hacia el tejido maligno para destruirlo.

En Química, la radiactividad se emplea por ejemplo para determinar mecanismos de reacción. Así, el investigador Calvin, entre 1949 y 1957, utilizando CO_2 marcado con C-14 (emisor ß), determinó el mecanismo, mediante complicadas etapas, de fotosíntesis de las

plantas, que permite convertir el CO_2 y H_2O en hidratos de carbono, en presencia de luz:

$$6\ H_2O\ (g) + 6\ CO_2\ (g) + h \cdot \nu \rightarrow C_6H_{12}O_6\ (s) + 6\ O_2\ (g)$$

Esto es posible porque las propiedades químicas de un isótopo radiactivo son las mismas que las de los isótopos estables y se puede utilizar la radiación de un elemento marcado para detectar el movimiento de ciertos compuestos a través de una serie complicada de reacciones.

TEMA 15. INTRODUCCIÓN AL ESTUDIO DE LA QUÍMICA ORGÁNICA

15.1. Los compuestos orgánicos.

El carbono está ampliamente distribuido en la naturaleza, existiendo millones de compuestos que lo contienen. Hasta principios del siglo pasado se consideraban compuestos orgánicos los que constituían y producían los seres vivos, considerándose que poseían una fuerza vital, de naturaleza misteriosa. En 1828 Wöhler sintetizó urea (compuesto constituyente de la orina) a partir de cianato amónico (compuesto inorgánico):

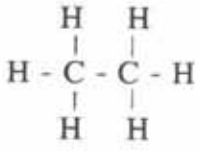
$$(NH_4)_2SO_4 + Pb(CNO)_2 \rightarrow PbSO_4 + 2\ NH_4CNO$$

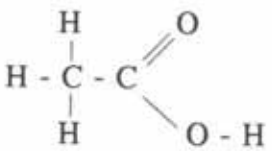
$$NH_4CNO \xrightarrow{\text{calor}} O{=}C(NH_2)_2 \quad \text{(urea)}$$

Esta síntesis y la de otros compuestos orgánicos, determinaron el rechazo de la fuerza vital, pero la división entre Química Orgánica e Inorgánica se ha mantenido por las características peculiares de los compuestos orgánicos, que son los formados por carbono (excepto CO, CO_2 y carbonatos), hidrógeno, y unos cuantos elementos más (halógenos, N, S y O son los más frecuentes). La abundancia existente de compuestos orgánicos se justifica por la facilidad de los átomos de carbono para enlazarse y formar cadenas y ciclos.

A diferencia de lo que ocurre con los compuestos inorgánicos, en los orgánicos no suele utilizarse su fórmula empírica ni molecular, sino las estructurales, que indican cómo se ordenan los átomos en la molécula. Las fórmulas estructurales pueden ser de diversos tipos:

▣ Desarrolladas. Se representan en un plano todos los enlaces entre átomos con rayas.





▣ Condensadas. Se representa la molécula en una línea, suprimiendo algunos enlaces.

$CH_3 - CH_3$ $CH_3 - COOH$

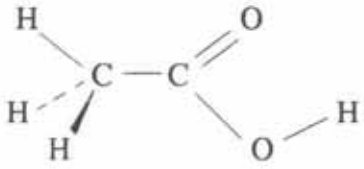
▣ Tridimensionales. Se representan los enlaces en el espacio, de diversas maneras:

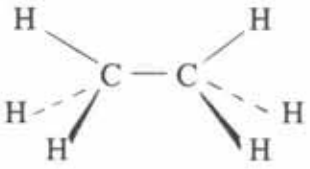
- Considerando para los enlaces el convenio:

—— en el plano de representación

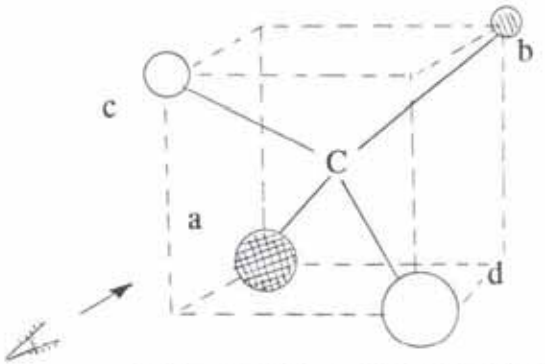
▬ hacia afuera del plano

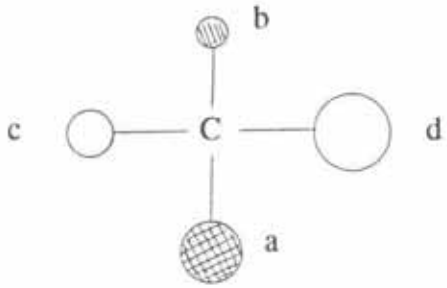
- - - hacia dentro del plano



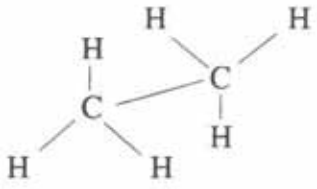


- Proyección de Fisher. A partir de un carbono con cuatro enlaces sencillos, se representan verticalmente los enlaces de detrás y horizontalmente los de delante, con respecto al plano de representación.

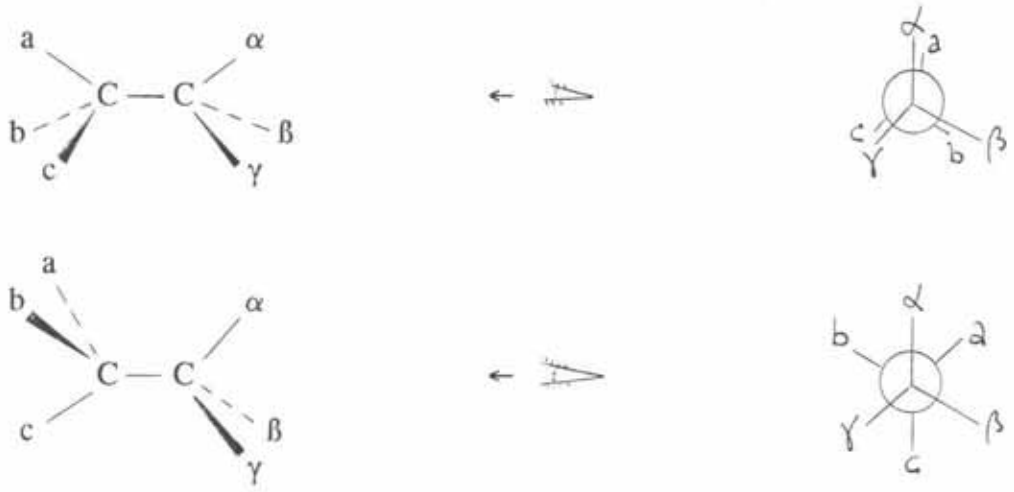




- Proyección de caballete. Se dibuja la molécula en perspectiva.



- Proyección de Newman. Se proyecta la molécula como se muestra en los siguientes ejemplos:



Los compuestos orgánicos están formados por un esqueleto hidrocarbonado (enlaces C-C y C-H) y grupos funcionales (agrupaciones de átomos como: -OH, $-NH_2$, -COOH, etc.). Se denomina serie homóloga al conjunto de compuestos con un mismo grupo funcional, que varían sólo en el número de eslabones $-CH_2-$ y tienen un comportamiento químico similar.

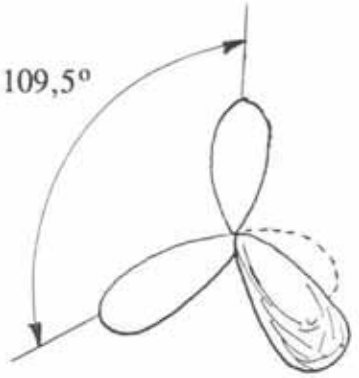
El comportamiento químico de los productos orgánicos se estudia agrupándolos en familias (alcoholes, aminas, ácidos carboxílicos, etc.) .

15.2. Enlaces en los compuestos orgánicos.

Casi todos los enlaces de los compuestos orgánicos son covalentes, comentándose seguidamente los más importantes.

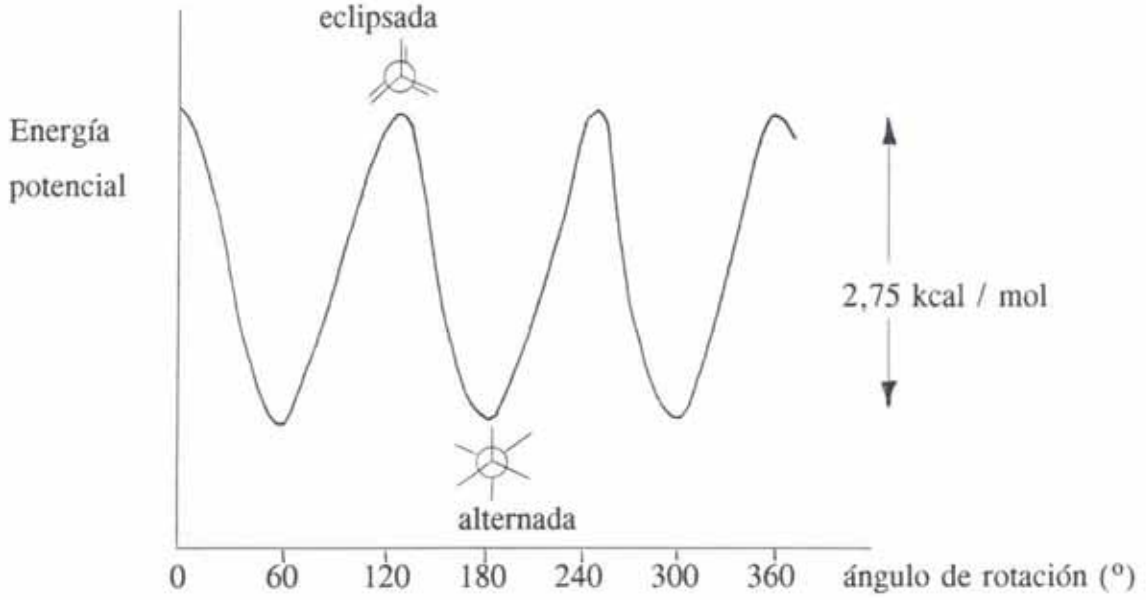
▶ Enlaces C - C y C - H

La configuración electrónica del átomo H es $1s^1$. En el caso del átomo de C, la configuración es $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$, pero al formar enlaces únicamente sencillos forma hibridación sp^3, teniendo cada orbital híbrido un electrón. Se forman enlaces σ:



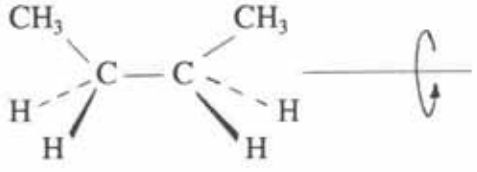
hibridación sp^3

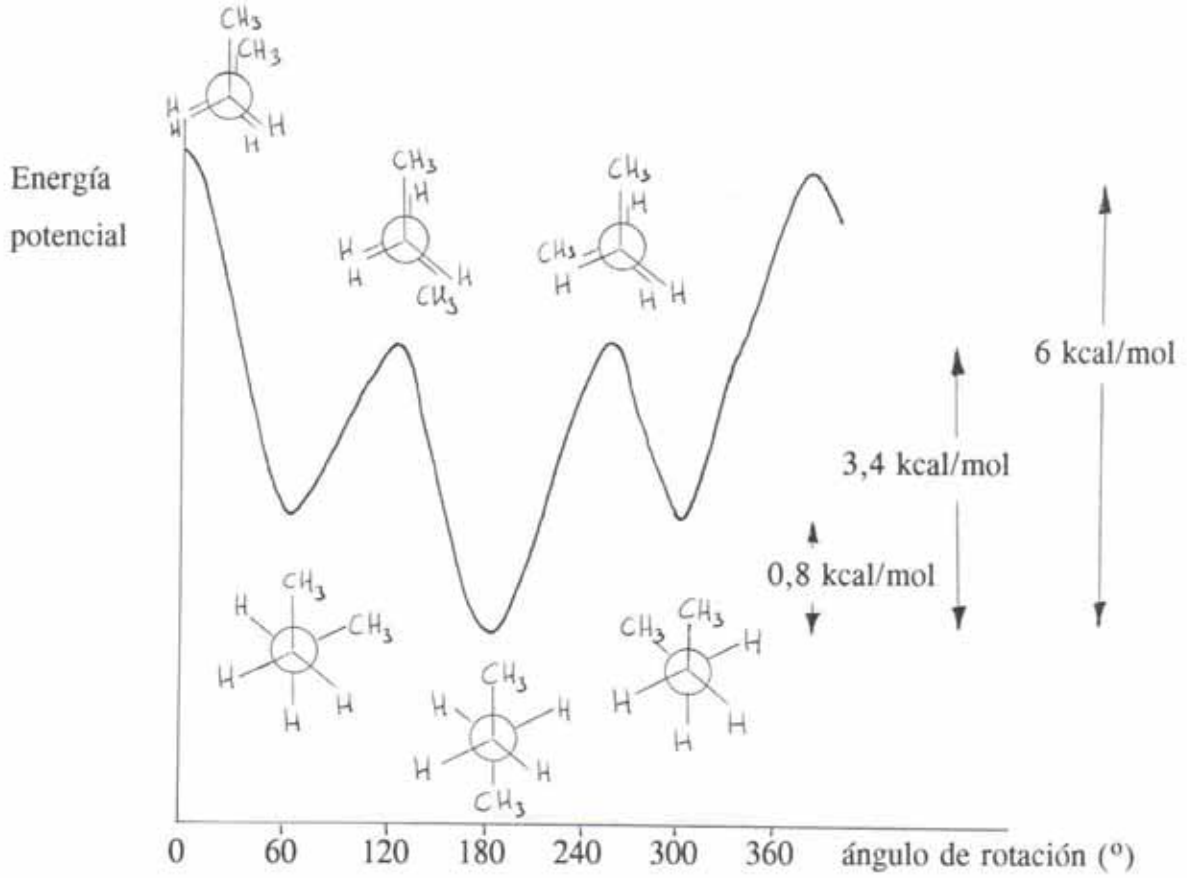
Los ordenamientos atómicos diferentes que pueden formarse por rotación en torno a enlaces sencillos C - C se denominan conformaciones. Así, en el etano (CH_3 - CH_3) hay dos conformaciones extremas: eclipsada, que supone un estado de mayor energía por la repulsión existente entre las nubes electrónicas de los átomos de H, y alternada. Existen infinitas conformaciones intermedias, que son interconvertibles entre sí sin rotura de enlace. Durante la rotación en torno a un enlace sencillo C - C del etano, se producen cambios en la energía potencial del tipo:



La rotación no es enteramente libre, dado que se requiere cierta energía, pero es suficiente con la propia energía térmica que posee la molécula.

En el caso de la molécula de butano (CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3), las conformaciones posibles en trono al enlace central C - C, presentan las energías:



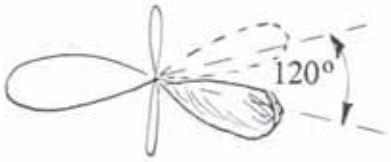


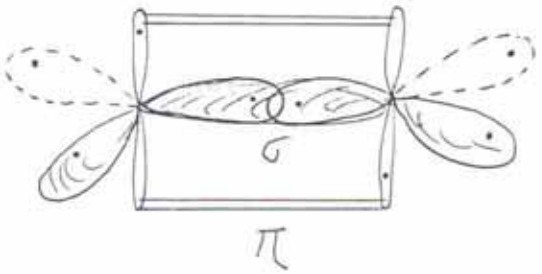
Predominan en cualquier caso las conformaciones más estables.

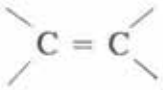
▣ Enlaces C = C y C ≡C

Para formar enlaces dobles y triples, los átomos de carbono forman hibridación del tipo sp^2 y sp, respectivamente. Cada orbital híbrido tendrá un electrón, así como el orbital (o los orbitales en el segundo caso) p que quedan sin hibridar. En el caso de dos dobles enlaces seguidos la hibridación también es del tipo sp:

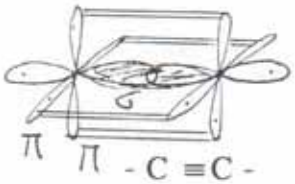
✓ hibridación sp^2:

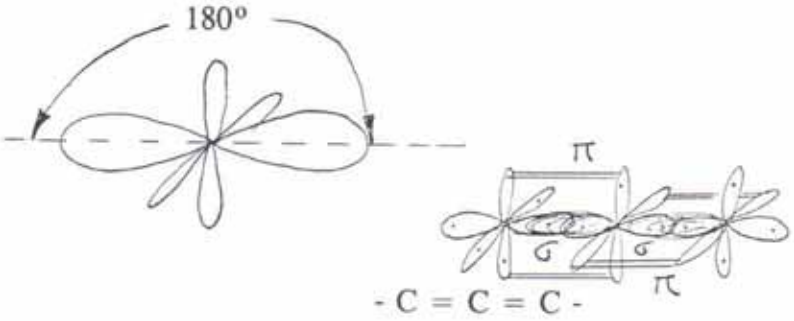






✓ hibridación sp:





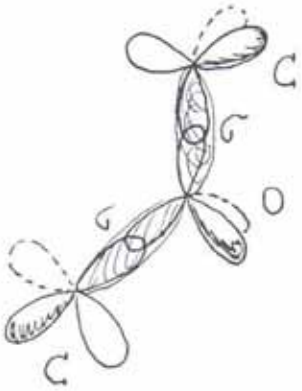
En ninguno de estos enlaces es posible la libre rotación.

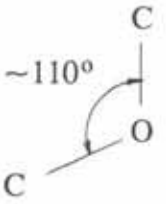
Las energías de los enlaces carbono - carbono son, en kcal/mol:

88 (C - C) 163 (C = C) 198 (C ≡C)

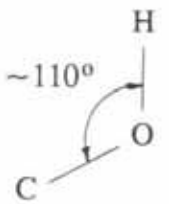
▣ Enlaces carbono - oxígeno y carbono - nitrógeno

El oxígeno, de configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$, forma híbridos sp^3 (dos llenos y dos semiocupados) cuando presenta dos enlaces sencillos e híbridos sp^2 (dos llenos y uno, como el p sin hibridar, semiocupado) si forma un enlace doble:

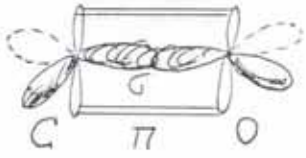


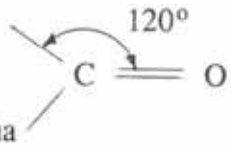


éter



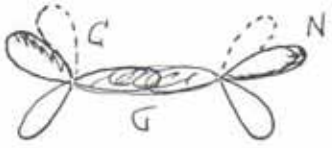
alcohol

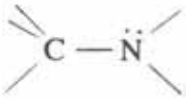


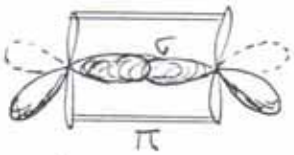


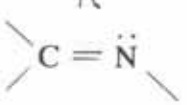
cetona

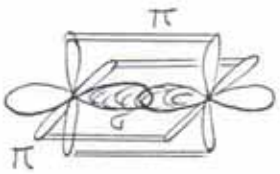
El nitrógeno, de configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$, presenta hibridación sp^3, sp^2 ó sp, según forme tres enlaces sencillos, uno doble o triple, respectivamente:





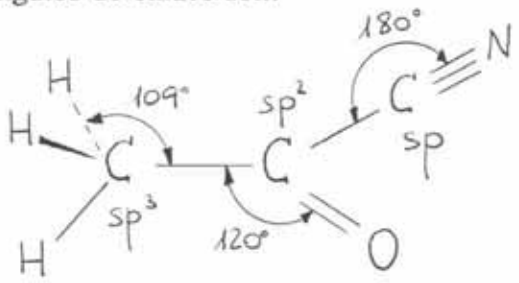






—C ≡ N:

Así, según los enlaces analizados, en la molécula $CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - C \equiv N$ las hibridaciones y ángulos de enlace son:



15.3. Isomería.

Los compuestos diferentes que presentan una misma fórmula molecular se denominan isómeros (de los vocablos griegos "isos", igual, y "meros", parte). Contienen el mismo número de cada tipo de átomos, pero están unidos entre sí de forma distinta. Al tratarse de estructuras diferentes, se generan propiedades físicas y/o químicas distintas. Se suele dividir la isomería en :

- estructural o plana
  - de cadena
  - de posición
  - de función
- estereoisomería o espacial
  - enantiomería (óptica)
  - diastereomería (geométrica)

▣ Isomería estructural. Varía la ordenación relativa de los átomos y enlaces en la molécula. También se denomina plana porque basta la representación en un plano para apreciar las diferentes distribuciones atómicas de los isómeros.

▪ De cadena. Existen distintas ramificaciones en el esqueleto hidrocarbonado. Se diferencian sobre todo en propiedades físicas:

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ butano

$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_3$ isobutano ó metilpropano

Ambos son C_4H_{10}

▪ De posición. Varía la situación en la cadena de un grupo funcional:

$CH_3 - CH_2 - CH_2OH$ $\qquad$ $CH_3 - CHOH - CH_3$ $\qquad$ (C_3H_8O)

1-propanol $\qquad$ 2-propanol

▪ De función. Varían los grupos funcionales:

$CH_3 - CH_2 - CH_2OH$ $\qquad$ $CH_3 - O - CH_2 - CH_3$

1-propanol $\qquad$ metiletil éter

Los dos son C_3H_8O.

Se dice que existe tautomería si los dos isómeros funcionales (tautómeros) están en equilibrio (aunque está desplazado hacia una de las formas). Destaca la tautomería cetoenólica:

$$R - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2 - R' \quad \rightleftharpoons \quad R - \underset{\underset{OH}{|}}{C} = CH - R'$$

▣ Isomería espacial o estereoisomería. Con la misma disposición relativa de átomos y enlaces, sólo existe variación en la ordenación espacial de los átomos. Tiene por tanto este tipo de isómeros la misma fórmula desarrollada, por lo que se tienen que considerar las fórmulas observando los enlaces en el espacio. Cada posible disposición se denomina configuración.

▪ Isomería óptica o enantiomería. Se produce cuando los dos isómeros son imágenes especulares no superponibles (presentan quiralidad). Presentan iguales puntos de fusión, puntos de ebullición, índice de refracción, solubilidad, etc., pero difieren en que uno de los isómeros (dextro ó D-) gira hacia la derecha el plano de la luz polarizada y el otro (levo ó L-) lo gira hacia la izquierda. Es conveniente que se repase aquí lo analizado al respecto en el tema 13.

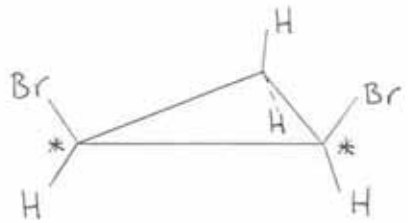
Las moléculas aquirales (imágenes especulares superponibles) no presentan estereoisomería. Se caracterizan por poseer plano de simetría (divide la molécula en dos mitades especulares), mientras que las quirales no lo poseen.

El ácido láctico por ejemplo es quiral, no presentando plano de simetría. Se observa considerando dos tipos de representación: $CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - COOH$

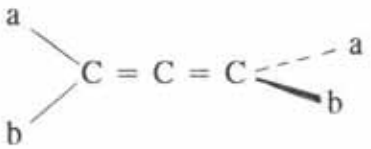
o bien:

Aparte de comprobar que una molécula no es superponible con su imagen especular o que no posee plano de simetría, hay otras formas auxiliares de determinar la quiralidad (enantiomería) de compuestos. Así, muchas moléculas con carbonos asimétricos, que se representan C*, son quirales. Un carbono asimétrico es el que está unido a cuatro sustituyentes distintos. Si una molécula tiene sólo un C* es quiral, pero si tiene más, depende de los casos.

Por ejemplo, el cis-1,2-dibromociclopropano tiene dos C* y es aquiral, presenta plano de simetría, y por lo tanto no posee enantiomería:



Hay algunas moléculas sin carbonos asimétricos, que son ópticamente activas (presentan quiralidad y no poseen plano de simetría), como algunos alenos (dos dobles enlaces seguidos):

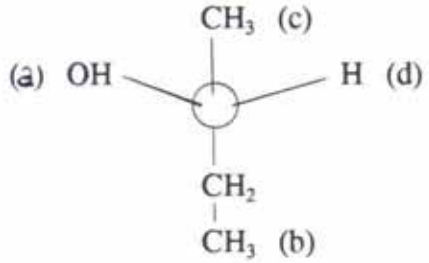


La molécula de cloruro de isopropilo, CH_3 - CHCl - CH_3 , por ejemplo, que no posee ningún carbono asimétrico, no presenta quiralidad (son superponibles sus imágenes especulares):

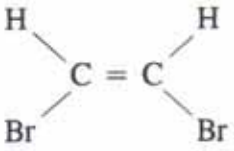
Brevemente, porque no se incluye en los objetivos del curso, se indica que para nombrar los enantiómeros se suele seguir la nomenclatura R-S , que recibe el nombre de los vocablos "rectus" (a derecha) y "sinester" (a izquierda), respectivamente. Se asigna una preferencia a los cuatro grupos unidos al C*. Se da menor preferencia al grupo con menor número atómico del átomo unido al carbono y, en caso de igualdad, se considera el siguiente átomo:

preferencia: a > b > c > d

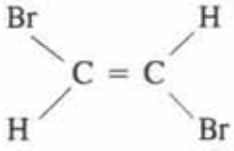
ejemplo:



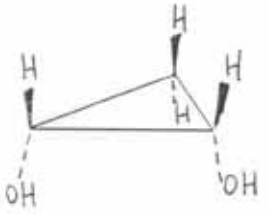
■ Diastereomería. Los estereoisómeros que no son imágenes especulares entre sí se denominan diastereómeros. Dentro de este tipo de hibridación, la más usual es la que se conoce como geométrica o cis-trans, que se debe a la rotación impedida en torno a enlaces dobles (o sencillos de ciclos):



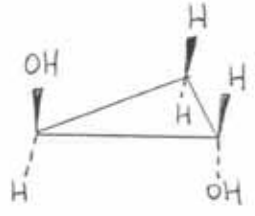
cis-dibromoeteno



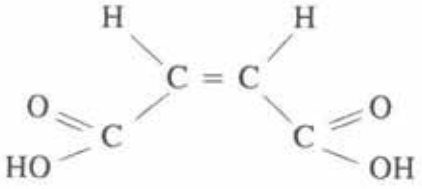
trans-dibromoeteno



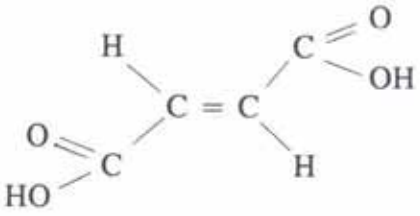
cis-1,2-dihidroxiciclopropano



trans-1,2-dihidroxiciclopropano



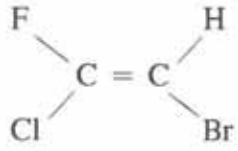
ácido cis-2-butenodioico
ó ácido maleico



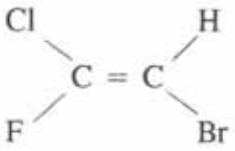
ácido trans-2-butenodioico
ó ácido fumárico

La nomenclatura cis-trans puede presentar ambigüedades si hay, por ejemplo, un alqueno tri o tatrasustituido. Se evita con la nomenclatura Z-E, que recibe ese nombre de los vocables alemanes "zusammen" (juntos) y "entgegen" (opuestos), respectivamente. En este caso, se sigue el mismo orden de prioridad que se describió para la nomenclatura R-S de enantiómeros.

Ejemplo:



(Z)

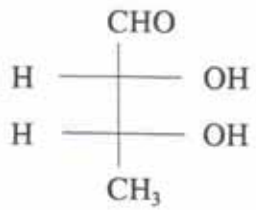


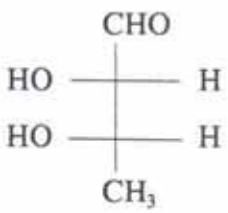
(E)

El número total de estereoisómeros que puede tener una molécula con n carbonos asimétricos es 2^n . En este curso, no se consideran moléculas con más de dos carbonos asimétricos.

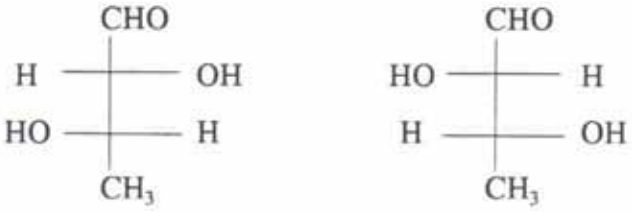
Por ejemplo, la molécula el 2,3-dihidroxibutanal, que posee dos C*, presenta cuatro estereoisómeros, que se corresponden con las siguientes configuraciones:

2 enantiómeros del tipo:





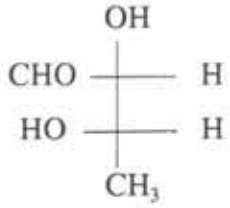
2 enantiómeros del tipo:



Cada uno de estos dos últimos es un diastereómero con respecto a los dos anteriores.

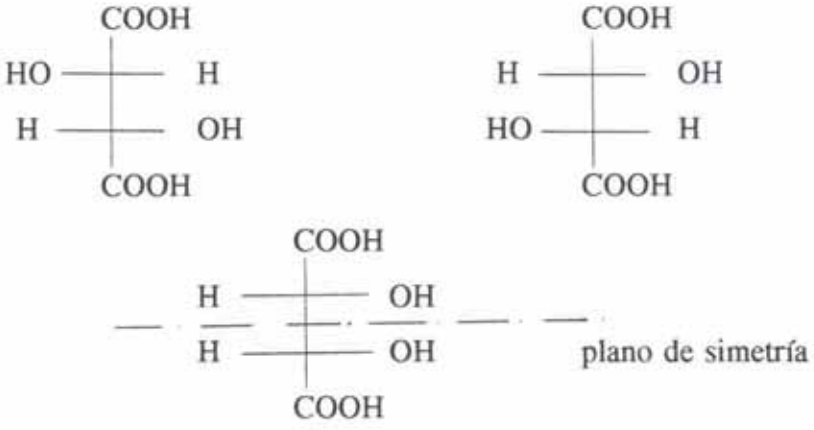
En este tipo de representaciones es muy importante no confundir los distintos estereoisómeros con conformación (libre rotación en torno a un enlace sencillo):

La estructura



es una conformación de la anterior (por libre rotación en torno al enlace C - C), pero no es una configuración o isómero.

El ácido 2,3-dihidroxibutanodioico, por ejemplo, presenta tres configuraciones: dos enantiómeros entre sí y otro estereoisómero (que posee plano de simetría) sin enantiomería:



Es un ejemplo este último isómero de compuesto meso. Son meso las moléculas que a pesar de tener centros quirales, son superponibles con su imagen especular y no presentan

por tanto enantiomería.

15.4. Resonancia de moléculas orgánicas.

El concepto de resonancia ya se estudió en el tema 1, no obstante, conviene repasarlo al iniciar el estudio de la Química Orgánica, puesto que adquiere una importancia notable en la explicación de muchos efectos de las moléculas orgánicas.

Cuando una molécula se puede representar por dos o más estructuras que sólo difieren en la distribución de electrones, es decir, tienen el mismo ordenamiento de los núcleos atómicos, hay resonancia, y la molécula es un híbrido de todas esas estructuras (canónicas o resonantes). La contribución de cada estructura al híbrido depende de su estabilidad relativa, que depende del número de enlaces y cargas formales, como ya se estudió. El híbrido de resonancia es más estable que cualquiera de las estructuras contribuyentes. Ese aumento de estabilidad viene dado por la energía de resonancia, que es tanto mayor cuanto más aproximadamente iguales sean las estabilidades de las estructuras contribuyentes.

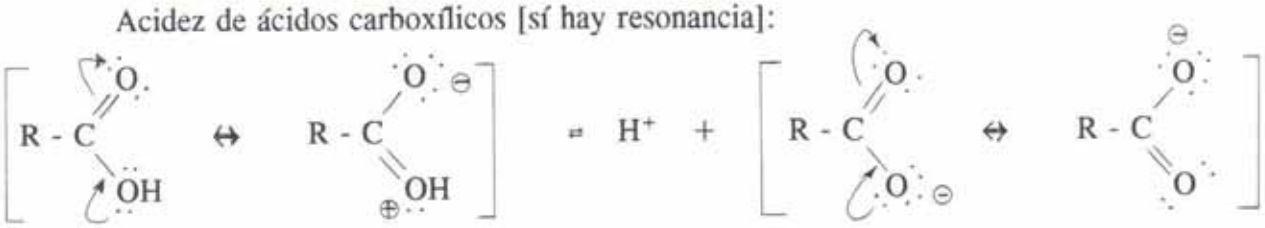
Por ejemplo, la molécula de propanona se considera un híbrido de resonancia entre dos estructuras. La primera contribuye más a la consideración de distribución de los electrones, pero gracias a la contribución de la segunda se pueden explicar ciertas propiedades de reactividad química:

Otro ejemplo de aplicación del concepto de resonancia es la justificación de la mayor acidez de los ácidos carboxílicos frente a la de los alcoholes. El alcohol y su anión correspondiente (alcóxido) al ceder un protón, quedan satisfactoriamente representados por una sola estructura. En cambio, tanto el ácido carboxílico como el anión carboxilato son híbridos de resonancia. Es decir, tanto el ácido como su anión se estabilizan por resonancia, pero la estabilización es mucho mayor en el segundo caso por tratarse de dos estructuras totalmente equivalentes, mientras que para el ácido, la primera estructura contribuye mucho más que la segunda (más cargas formales). Así, el equilibrio de disociación se desplaza hacia la derecha:

Acidez de alcoholes [no hay resonancia]:

$$R - O - H \quad \rightleftharpoons \quad H^+ \; + \; R - O^-$$

Acidez de ácidos carboxílicos [sí hay resonancia]:



15.5. Factores que afectan a la disponibilidad electrónica en las moléculas.

La reactividad de los compuestos orgánicos depende, entre otros factores, como impedimentos estéricos por geometría y tamaños, de la disponibilidad de electrones que presenten los átomos y los enlaces, lo que a su vez depende, principalmente, de las electronegatividades de los átomos en cada molécula. Existen dos efectos en este sentido, el inductivo y el mesómero, como se trata seguidamente.

▣ Efecto inductivo

El efecto inductivo o de polarización se produce cuando hay enlaces covalentes polares (dos átomos de distinta electronegatividad unidos por enlace covalente). Se da fundamentalmente en compuestos saturados (de enlaces sencillos). Se representa por una flecha (→) que se dirige del extremo positivo al negativo, y se propaga por "inducción" a lo largo de la molécula, perdiendo importancia a partir del tercer enlace. Los pares de electrones permanecen en los orbitales atómicos correspondientes. Por ejemplo, cuando un átomo de Cl ejerce un efecto inductivo del tipo:

$$\begin{array}{cccccc} & \delta_{+,1} & & \delta_{+,2} & & \delta_{+,3} \quad \delta_- \\ C & \rightarrow & C & \rightarrow & C & \rightarrow \; Cl \end{array}$$

donde: $\delta_{+,1} < \delta_{+,2} < \delta_{+,3}$

$\delta_{+,1} + \delta_{+,2} + \delta_{+,3} = \delta_-$

El efecto inductivo puede ser:

✓ Aceptor ó -I, si un sustituyente G atrae electrones con más intensidad que el hidrógeno: $G^{\delta-} \leftarrow C$

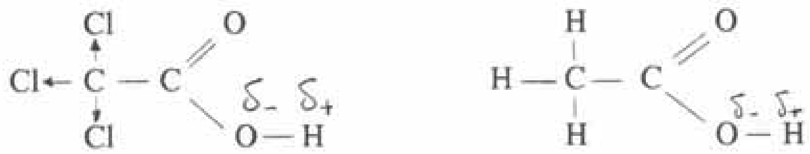
La mayoría de los elementos que pueden sustituir hidrógeno en una molécula orgánica son más electronegativos que él, de forma que atraen electrones. Ejemplos de sustituyentes -I son: -F, -Cl, -Br, -I, -OH, $-NH_2$, $-NO_2$, -CN, -COOH, $-C_6H_5$.

✓ Dador ó +I, si el sustituyente atrae electrones con menos intensidad que el hidrógeno: $G^{\delta+} \rightarrow C$ ~~~

Este efecto es típico de grupos alquilo, variando de intensidad en el sentido:

$$-CH_3 < -CH_2-CH_3 < -CH_2-CH_2-CH_3 < -CH(CH_3)_2 < -C(CH_3)_2-CH_3$$

El efecto inductivo justifica, por ejemplo, la mayor acidez del ácido tricloroacético ($pK_a = 0{,}6$) que la del ácido acético ($pK_a = 4{,}8$):



▣ Efecto de resonancia

Este efecto, que también se conoce como conjugativo o mesómero, involucra la deslocalización de electrones, por lo que es característico de orbitales moleculares π. Se produce en los casos en los que la estructura molecular se explica como un híbrido de resonancia, como por ejemplo:

✓ Dobles enlaces conjugados, como en el 1,3-butadieno:

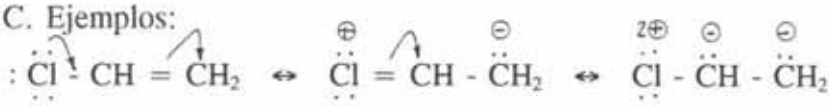
$$CH_2 = CH - CH = CH_2 \leftrightarrow \ddot{C}H_2^{\ominus} - CH^{\oplus} - CH = CH_2 \leftrightarrow \ddot{C}H_2^{\ominus} - CH = CH - CH_2^{\oplus}$$

(la más importante) (la segunda más importante)

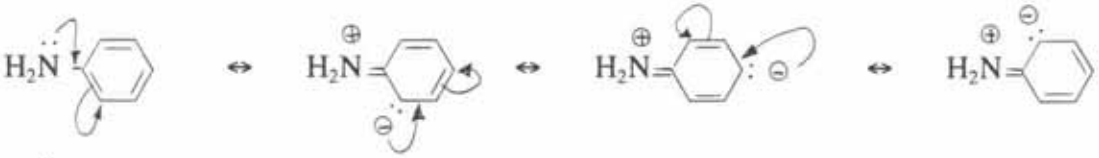
$$\leftrightarrow \dot{C}H_2 - CH = CH - \dot{C}H_2 \leftrightarrow \ldots$$

Se justifican así distancias y energías de enlace similares y la mayor reactividad de los carbonos laterales.

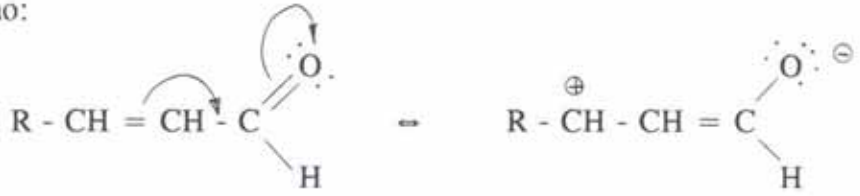
✓ Sustituyentes con algún par de electrones no compartido al lado de un doble enlace C = C. Ejemplos:

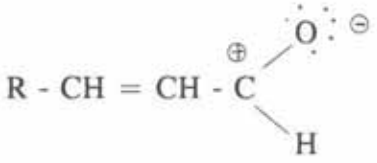


(ésta participa poco)



- Átomos que pueden recibir un par de electrones, unidos por doble enlace a un carbono:



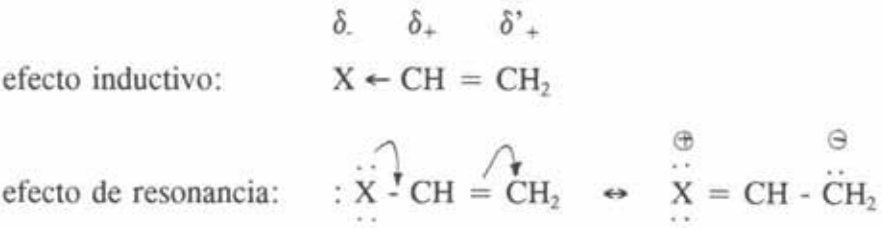
La forma  contribuye poco (cargas próximas y C sin octeto)

El efecto de resonancia se propaga si hay dobles enlaces conjugados, sin debilitarse con la distancia como se vio para el efecto inductivo. En este caso también se distingue efecto de resonancia de dos tipos:

+M, si se alejan pares de electrones de enlaces π. Lo son por ejemplo grupos como -halógeno (se suelen indicar -X), -OH, ó $-NH_2$.

-M, si atraen hacia sí pares de electrones, como los grupos $-NO_2$, -COOH , -CN ó -CO:

A veces, el efecto inductivo y el de resonancia pueden ser contrapuestos, como en el caso de los halógenos, X:



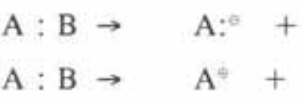
Los dos efectos son aditivos y, según el tipo de sustituyente prevalece uno u otro. Por ejemplo, en el caso anterior prevalece el efecto +M frente al -I. En todo caso, estos efectos justifican propiedades experimentales y no hay suficientes elementos de juicio como para predecir comportamientos de este tipo con absoluta garantía.

15.6. Reacciones orgánicas: intermedios y mecanismos de reacción.

Como todas las reacciones químicas, las orgánicas se deben a ruptura y formación de enlaces (en este caso enlaces covalentes). Existen dos casos límite de ruptura de enlaces:

✓ Homolítica (o radicalaria), en enlaces poco polarizados. Se producen como intermedios de reacción radicales, que son especies que poseen un electrón solitario (no apareado). No presentan carga formal.

✓ Heterolítica (o polar), en enlaces polares. Se obtienen iones como intermedios de reacción.



Las reacciones homolíticas suelen darse en fase gas o en disoluciones con disolventes no polares. Requieren gran energía de activación para formar radicales (R·), siendo a veces provocadas por calor o radiación. Suelen ser catalizadas por sustancias que se descomponen fácilmente formando radicales, como los peróxidos orgánicos (moléculas con grupo -O-O-). A veces son autocatalíticas (reacciones en cadena). Una vez iniciadas no influye la temperatura. Se inhiben si hay sustancias que se combinan con los radicales.

En las reacciones heterolíticas se forman iones carbonio (o carbocationes), $R^{\oplus}$, o carbaniones, $R^{\ominus}$. Se producen normalmente en disolventes polares y pocas veces en fase gas.

Suelen ser catalizadas por ácidos o bases y, en general, aumenta su velocidad con la temperatura. Sobre este tipo de reacciones no suele afectar la radiación.

Un mecanismo de reacción, como se analizó en el tema de cinética química, es el conjunto de pasos que se suceden desde los reactivos hasta la formación de los productos. Las reacciones orgánicas no suelen transcurrir en un único paso, sino en varios, que justifican la cinética y los intermedios de reacción identificados.

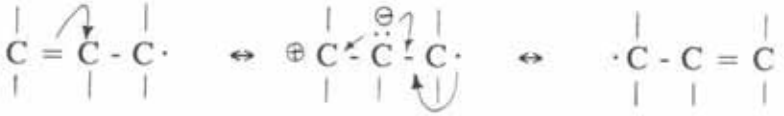
Los intermedios de reacción son especies muy reactivas, por lo que su vida media es muy pequeña, del orden de picosegundos ($\sim 10^{-12}$ s). Al reaccionar de forma prácticamente instantánea, su presencia sólo puede ser deducida, salvo algunas excepciones, de forma indirecta. En reacciones orgánicas, los intermedios más importantes son:

► Radicales libres.

Por ser el grupo alquilo donante de electrones por inducción (efecto +I), se justifica el orden de estabilidad relativa:

metilo < primario < secundario < terciario

También se estabilizan los radicales si hay un doble enlace cercano, por efecto mesómero:



La segunda forma contribuye muy poco a la explicación de la distribución de electrones, dado que se tienen cargas formales próximas y menos enlaces covalentes que en las otras dos.

Se propone hibridación sp^2 para los tres átomos, estando el electrón desapareado en el orbital p que queda sin hibridar en el átomo correspondiente.

Así, el radical alilo es un híbrido de resonacia de las dos estructuras:

$$CH_2 = CH - CH_2\cdot \quad \leftrightarrow \quad \cdot CH_2 - CH = CH_2$$

▸ Iones carbonio o carbocationes.

Son también muy reactivos, por su alta tendencia a captar electrones. George Olah fue galardonado con el Nobel de Química en 1994, por su decisiva contribución al estudio de estos intermedios de reacción. Se supone hibridación sp^2, con un orbital p vacío. La estabilidad relativa es también:

metilo < primario < secundario < terciario

También en este caso se estabilizan los carbocationes si hay un doble enlace cercano, por resonancia:

▸ Carbaniones.

Carbaniones del tipo - C:$^{\ominus}$ son poco habituales. Suponen hibridación sp^3 del carbono y un par de electrones solitario. Únicamente se produce si el carbono está unido a un grupo muy dador de electrones , en medio básico y sin agua. La estabilidad va en sentido contrario a los dos casos anteriores.

Sin embargo, puede haber otro tipo de carbaniones, como por ejemplo el que se produce cuando un grupo carbonílico (- C - C -) pierde el hidrógeno, dando un híbrido de resonancia de dos estructuras:

Los reactivos orgánicos, en función de que posean una alta densidad electrónica en ciertos centros o bien tengan centros deficitarios de electrones, se denominan nucleófilos (o dadores de electrones) y electrófilos (o aceptadores electrónicos), respectivamente.

Los reactivos nucleófilos buscan puntos de otras especies con baja densidad electrónica. Normalmente son especies químicas que poseen pares de electrones solitarios, comportándose como bases de Lewis. Lo son, entre otros:

$H^{\ominus}$, $X^{\ominus}$, $CN^{\ominus}$, $OH^{\ominus}$

Los reactivos electrófilos son ácidos de Lewis, bien cationes, bien especies con orbitales atómicos vacíos. Reaccionan con puntos de otras moléculas con alta densidad electrónica, siendo el reactivo sobre el que actúan nucleófilo frente a ellos. Algunos ejemplos son:

$H^{\oplus}$, $R_3C^{\oplus}$, $>C=O$ (por ser $>C=\ddot{O}: \leftrightarrow >\overset{\oplus}{C}-\ddot{O}:^{\ominus}$)

Independientemente del tipo de ruptura de enlaces y de la naturaleza del reactivo atacante, las reacciones orgánicas pueden clasificarse, según la relación estructural entre los compuestos de partida y los finales, en:

▣ De adición

Se rompe un enlace múltiple (doble o triple) de la molécula y quedan enlazados nuevos átomos sobre los que formaban ese enlace, sin que se pierdan átomos de la molécula:

$$>C=C< \; + \; A-B \; \rightarrow \; -\overset{A}{\underset{|}{C}}-\overset{B}{\underset{|}{C}}-$$

Sólo algunas son homolíticas. La mayoría son heterolíticas, pudiendo ser:

▪ De adición electrófila. Se produce sobre dobles enlaces poco polares, como $C=C$, mediante un mecanismo en dos etapas:

1ª etapa (lenta), de ataque electrófilo

$$>C=C< \; + \; A^{\oplus}-B^{\ominus} \; \rightarrow \; \left[-\overset{A}{\underset{|}{C}}-\overset{\oplus}{\underset{|}{C}}- \right] \; + \; B^{\ominus}$$

ion carbonio

2ª etapa (rápida), de ataque nucleófilo

$$\left[-\overset{A}{\underset{|}{C}}-\overset{\ominus}{\underset{|}{C}}- \right] \; + \; B^{\ominus} \; \rightarrow \; -\overset{A}{\underset{|}{C}}-\overset{B}{\underset{|}{C}}-$$

Aunque hay un ataque electrófilo y otro nucleófilo, esta adición recibe el nombre del primero porque es el que determina la velocidad de reacción. Un ejemplo es:

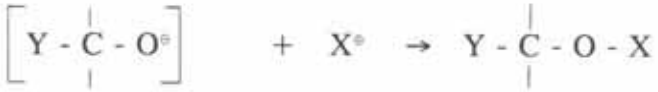
$$CH_2=CH_2 \; + \; HCl \; \rightarrow \; CH_2Cl-CH_3$$

▪ De adición nucleófila. Es característica de enlaces múltiples muy polares, como el C = O. El mecanismo es:

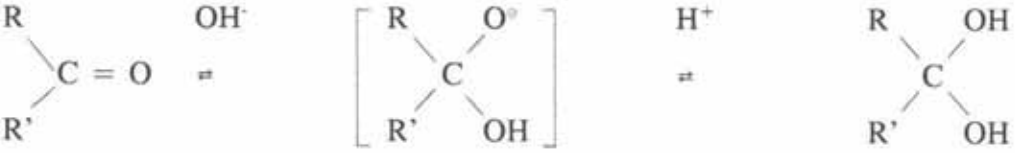
1ª etapa (lenta)

ataque nucleófilo

2ª etapa (rápida)

ataque electrófilo 

Un ejemplo es la hidratación de cetonas y aldehídos:



▣ De eliminación

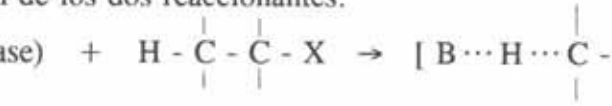
Se separan dos átomos o grupos atómicos de las moléculas sin que pasen a ellas nuevos átomos. Son opuestas a las de adición.

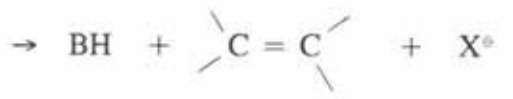
Un ejemplo es:

$$CH_2Br - CH_2Br + Zn \rightarrow ZnBr_2 + CH_2 = CH_2$$

Pueden ser de dos tipos:

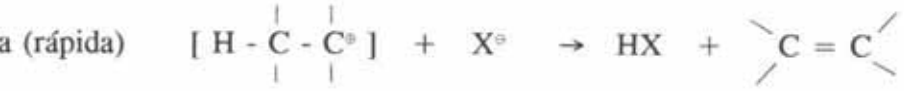
▪ De orden 2, que se indican E2, si la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de los dos reaccionantes.





▪ De primer orden (E1), si la velocidad es proporcional sólo a la concentración de sustrato:

1ª etapa (lenta)

2ª etapa (rápida) 

Las reacciones de eliminación con bases débiles suelen ser del tipo E1 y las que se realizan con base fuerte suelen ser E2.

▣ De sustitución

Un átomo o grupos de átomos se separa de la molécula reaccionante y es sustituido por otro, procedente del reactivo atacante:

Pueden ser homolíticas o heterolíticas. Las primeras suelen producirse cuando los enlaces a romper son poco polares (C - C o C - H), siendo un ejemplo la cloración del metano:

$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$

Reacción en cadena que se produce mediante el mecanismo:

Iniciación: $Cl_2 + h\nu \rightarrow 2\ Cl\cdot$

Propagación:
$Cl\cdot + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3\cdot$
$CH_3\cdot + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$

Terminación:
$2\ Cl\cdot \rightarrow Cl_2$
$2\ CH_3\cdot \rightarrow CH_3 - CH_3$
$Cl\cdot + CH_3\cdot \rightarrow CH_3Cl$

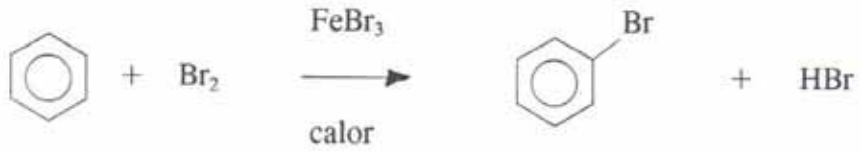
Las sustituciones heterolíticas, características de enlaces polares (C–O, C - Cl y otros), pueden ser, según el reactivo atacante, de dos tipos:

▪ Sustitución nucleófila, que se indica S_N. Es característica de reacciones entre grupos ó (donde X es un halógeno) y reactivos nucleófilos (OH^-, X^-, etc.), como por ejemplo:

$CH_3I + OH^- \rightarrow CH_3OH + I^-$

Pueden ser de primer o segundo orden (S_N1 y S_N2 respectivamente).

▪ Sustitución electrófila o electrofílica. Es característica de sustituciones de H en anillos bencénicos, como por ejemplo:

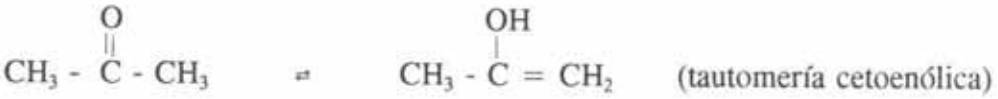


▣ De redistribución

Se rompen unos enlaces y se forman otros en la propia molécula.

A → B

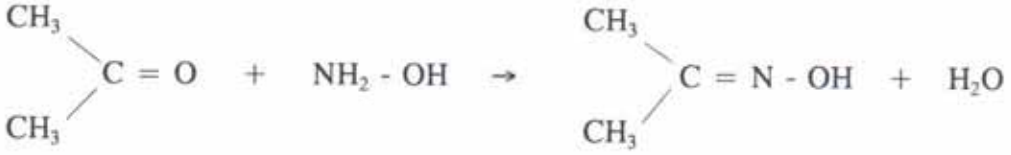
Ejemplos:



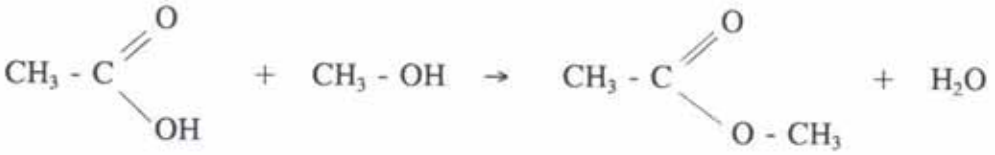
▣ De condensación

Dos moléculas se unen para formar otra mayor y otra pequeña, que suele ser H_2O.

A + B → D



propanona hidroxilamina una cetoxima



(acetato o etanoato de metilo)

▣ Oxidación o reducción

Aunque pueden englobarse a veces dentro de algunas de las anteriores, también se dan dentro de las reaccionas orgánicas, procesos en los que alguna sustancia orgánica se oxida o

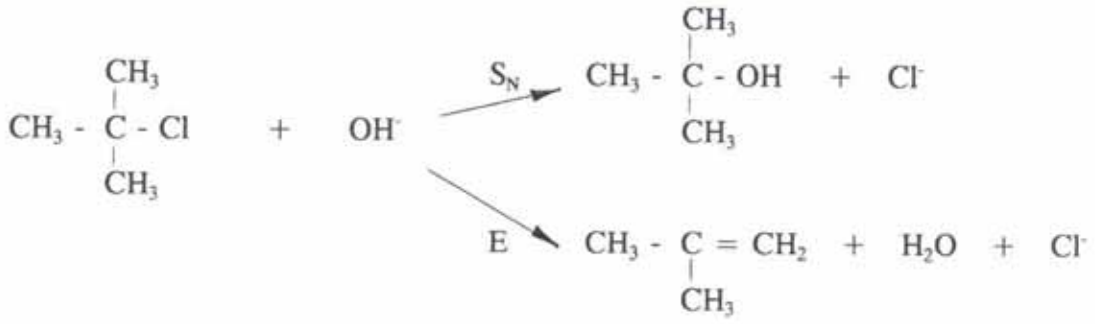
se reduce:

- Oxidación: alcohol (R - CH_2OH) con $K_2Cr_2O_7$ se oxida a aldehído (R - CHO)
- Reducción: aldehído con H_2/Pt se reduce a alcohol

15.7. Control termodinámico y cinético en algunas reacciones químicas.

Si en una reacción pueden darse varios productos, su proporción viene dada por la velocidad de los posibles procesos y por la estabilidad relativa de los distintos productos. A baja temperatura se produce el control cinético, es decir, se obtiene mayor proporción del producto que se forma más rápido. Si la reacción tiene lugar a alta temperatura, sin embargo, hay mayor proporción del compuesto más estable; se produce el control termodinámico.

Se analiza con un ejemplo. Así, el cloruro de terbutilo, al reaccionar en medio básico, puede dar una sustitución nucleofílica que produce un alcohol, o una reacción de eliminación que da lugar a un alqueno:

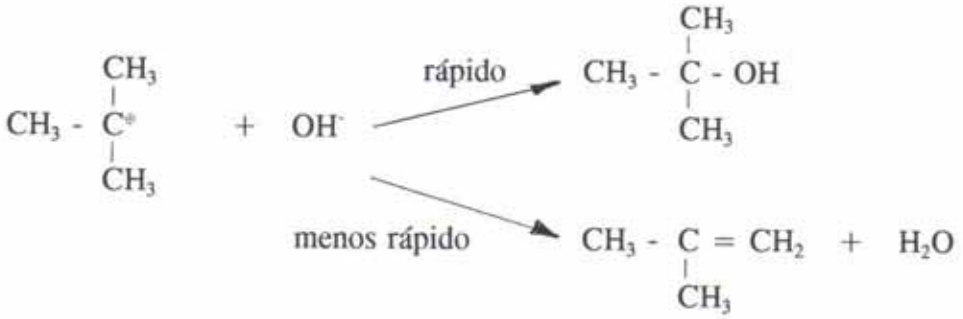


El mecanismo de reacción es:

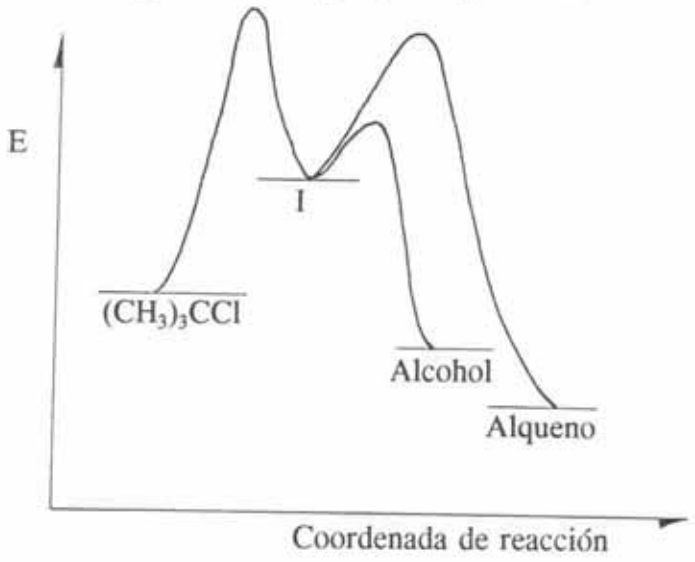
1ª etapa (lenta)

intermedio de reacción

2ª etapa (rápida)



En un diagrama de energías, se representa:



El alcohol se forma más rápido (requiere menor energía de activación), por eso es el producto que predomina si hay control cinético. El alqueno es sin embargo más estable, por lo que predomina si hay control termodinámico.

TEMA 16. LOS HIDROCARBUROS

16.1. Clases de hidrocarburos.

Los hidrocarburos son compuestos formados únicamente por carbono e hidrógeno. Según su estructura pueden ser (incluyéndose ejemplos):

▣ De cadena abierta:

▪ Saturados, parafinas o alcanos, formados por enlaces sencillos C - C. Responden a la estequiometría C_nH_{2n+2} . $CH_3 - CH_3$ (etano).

▪ Insaturados. Con algún enlace múltiple:

▸ Alquenos, olefínicos o etilénicos, si hay enlace C = C, como el etileno, $CH_2 = CH_2$.

▸ Alquinos o acetilénicos, si hay enlace C ≡ C, como en el acetileno, CH ≡ CH.

▣ De cadena cerrada:

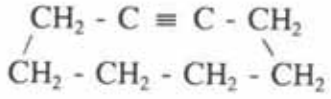
▪ Alicíclicos:

▸ Monocíclicos. Si sólo hay una cadena cerrada:

◊ Cicloalcanos. Con fórmula general C_nH_{2n}, lo es por ejemplo el ciclobutano,

◊ Cicloalquenos, como el ciclopenteno

◊ Cicloalquinos, como el ciclooctino



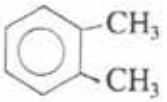
▸ Policíclicos, como el ciclobutilciclopentano

▪ Aromáticos. Contienen algún anillo de benceno. A todos los compuestos anteriores, que no son aromáticos, se los denomina alifáticos.

▸ Benceno y derivados:

benceno

tolueno

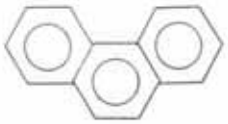


o-xileno

▸ Varios anillos aromáticos:

naftaleno

antraceno

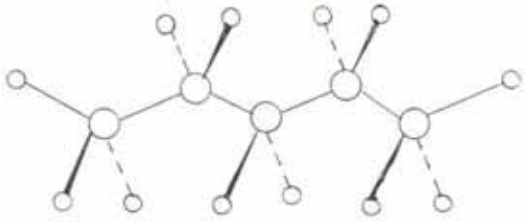


fenantreno

16.2. Nomenclatura de alcanos y cicloalcanos.

▣ Nomenclatura de alcanos

En los alcanos, los átomos de carbono se unen tetraédricamente a otros de carbono o de hidrógeno. Puede ser una cadena lineal (cada C unido a dos C o sólo a uno en el extremo) o ramificados. Se llaman de cadena lineal por no estar ramificados, pero debe tenerse en cuenta que los átomos de C no están alineados, sino en zig-zag:



→ $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$.

Según el número de átomos de C en la cadena, se llaman met(1), et(2), prop(3), but(4), pent(5), hex(6), hept(7), oct(8), non(9), dec(10), undec(11), dodec(12), ..., icos (20), con la terminación -ano. Si son de cadena ramificada, se consideran las ramificaciones como sustituciones de algún H de la cadena principal por radicales hidrocarburo, nombrándose:

localizadores (separados por comas)-alquilalcano

cadena principal

ramificaciones

Algunos grupos alquilo, que se nombran cambiando el sufijo ano por ilo ó il, son:

	IUPAC	Vulgar (admitidos)
CH_3 -	metilo	

$CH_3 - CH_2 -$	etilo	
$CH_3 - CH_2 - CH_2 -$	propilo	n-propilo [con n de "normal"]
$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle \vert}{CH}} -$	metiletilo	isopropilo
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$	butilo	n-butilo
$CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle \vert}{CH}} -$	1-metilpropilo	secbutilo [en carbono secundario]
$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle \vert}{CH}} - CH_2 -$	2-metilpropilo	isobutilo
$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle \vert}{\overset{\displaystyle \vert}{C}}}} -$	dimetiletilo	tercbutilo [en carbono terciario]

Para formular los alcanos se siguen las reglas:

1.- La cadena principal es la más larga. Si hay dos iguales, se considera la más sustituida (con mayor número de ramificaciones).

2.- Se asignan los números más bajos posibles a los localizadores, siguiendo el orden:

a.- Mínima suma de localizadores.

b.- Mínimos números individuales.

c.- Mínimos números para la cadenas que se nombran primero.

3.- Se nombran por orden alfabético o bien por orden de complejidad creciente.

4.- Si no aportan nada de información, no se utilizan los localizadores.

5.- Se utilizan los prefijos di, tri, tetra, etc. para indicar 2, 3, 4, etc. sustituyentes iguales.

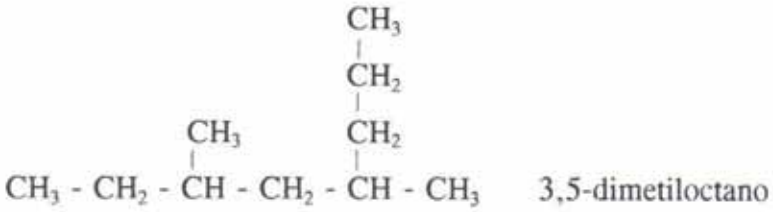
Ejemplos:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_2 - CH_2 - CH_3}{\overset{\displaystyle \vert}{CH}} - CH_3$$

4-metiloctano

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle \vert}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle \vert}{C}}}} - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_2 - CH_3}{\overset{\displaystyle \vert}{CH}} - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

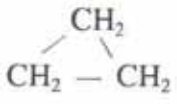
2,2,4-trimetil-5-etiloctano



3,5-dimetiloctano

▣ Nomenclatura de cicloalcanos

Los cicloalcanos son hidrocarburos saturados que forman anillos C_nH_{2n} y se nombran con el prefijo ciclo:

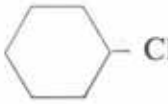


ciclopropano. La fórmula estructural simplificada es

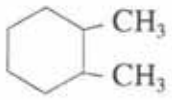
ciclobutano

ciclopentano

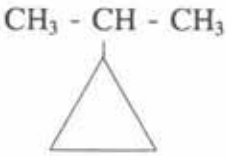
ciclohexano (no confundir con benceno)



etilciclohexano



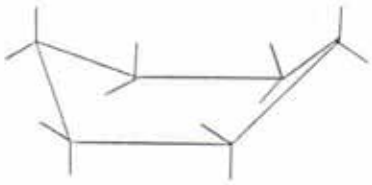
1,2-dimetilciclohexano



2-ciclopropilpropano o isopropilciclopropano

Excepto en el ciclopropano, los C no se encuentran en un plano. Algunos cicloalcanos, como el ciclopropano y el ciclobutano, tienen un exceso de energía por restricciones impuestas por distorsión de la hibridación sp^3, que se denominan tensión de anillo. En el ciclohexano se da un equilibrio entre dos conformaciones tipo silla:

Otra posible conformación del ciclohexano, de mayor energía por repulsiones entre grupos CH_2, es la de tipo bote:



16.3. Propiedades de alcanos y cicloalcanos.

Estos compuestos son poco densos (menos que el agua), aumentando su densidad al hacerlo el número de átomos de C. Son incoloros.

Dado que son apolares (por ser los enlaces C - H poco polares y por geometría), son insolubles en agua y muy solubles en disolventes apolares como el CCl_4. Se utilizan precisamente como disolventes apolares.

Tienen bajos puntos de fusión y ebullición, dado que las fuerzas intermoleculares son débiles (de tipo London, dentro de las de Van der Waals). En los lineales aumenta el punto de fusión y ebullición al hacerlo el peso molecular, dado que en ese sentido aumentan las fuerzas intermoleculares. Así, en condiciones normales, los hidrocarburos lineales de C_1 a C_4 son gases, de C_5 a C_{17} son líquidos y los de mayor número de átomos de C son sólidos. En los ramificados con igual número de átomos de C, a mayor ramificación son más volátiles (menores fuerzas de interacción), pero el punto de fusión depende de la estructura, como se observa en los siguientes datos:

		Pto. fusión (°C)	Pto. ebullición (°C)
n-pentano	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	-130	36
2-metilbutano	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$	-160	28
dimetilpropano	$CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$	-20 *	9,5

* Este compuesto tiene mayor punto de fusión que los anteriores porque, debido a su geometría, es más fácil su ordenación en una red cristalina.

Los cicloalcanos tienen mayores puntos de fusión y ebullición que sus correspondientes alcanos por sus mayores fuerzas intermoleculares y por su geometría.

16.4. Obtención de alcanos y cicloalcanos.

Estos compuestos se obtienen a partir del petróleo y del gas natural (formado por un ~80% de metano y el resto de alcanos de dos a ocho átomos de C). La Petroquímica es la industria que utiliza el petróleo y el gas natural para la obtención de productos químicos. El petróleo es un líquido oscuro, viscoso, que se encuentra a grandes profundidades bajo tierra o en el fondo del mar, que se ha ido formando a lo largo de millones de años por descomposición de animales y plantas sometidos a presión. El refinado del petróleo es una serie de procesos de separación y transformación que lo convierten en productos más útiles. Consta de dos procesos principales: destilación y reformado (que incluye el craqueo y otras transformaciones).

Por destilación fraccionada se obtienen las distintas "fracciones" del petróleo, desde ligeras o volátiles que se recogen en la parte superior de la columna de destilación, hasta las denominadas pesadas, más viscosas, de punto de ebullición alto y cadenas más largas. Un resumen de las fracciones más importantes del petróleo se muestra en la siguiente tabla:

Producto	Intervalo ebullición (°C)	Número átomos C	Aplicaciones
Gas	inferior a ambiente	C_1 - C_4	Combustibles, síntesis de compuestos
Éter de petróleo	20 - 60	C_5 - C_7	Disolvente
Gasolina	50 - 200	C_6 - C_{10}	Combustible motores, disolvente
Queroseno	180 - 320	C_{11} - C_{16}	Combustible aviones a reacción
Gasoil	300 - 400	C_{15} - C_{18}	Combustible en motores Diesel y obtención de gasolinas por craqueo
Aceites lubricantes	destilación a vacío del residuo	C_{18} - C_{20}	Lubricante
Ceras de parafina	"	C_{20} - C_{30}	Velas, abrillantadores, impermeabilizantes
Alquitrán	residuo	C_{30} - C_{40}	Pavimentación, cauchos
Coque de petróleo	residuo	C casi puro	Combustible, electrodos, reductor

Estas fracciones se tratan, según se desee, mediante operaciones de reformado, como son:

- Craqueo (de "cracking") o pirólisis. Son reacciones que rompen alcanos largos en

otros más pequeños y alquenos. Se produce a altas temperaturas (unos 400 °C) y presiones (20 a 70 atm), denominándose craqueo térmico, o en condiciones menos rigurosas con catalizadores (craqueo catalítico). Desde el crecimiento del uso de automóviles ha sido necesario convertir algunas fracciones pesadas del petróleo en gasolinas.

C_9H_{20}	→	C_7H_{16}	+	C_2H_4
nonano		heptano		etileno

► Isomerización. Se ramifican los hidrocarburos. Así, el n-pentano, con HCl y $AlCl_3$ de catalizadores se tansforma en un mezcla de dos compuestos:

► Alquilación. Un alqueno se combina con un alcano, en presencia de H_2SO_4 (catalizador), dando un alcano mayor.

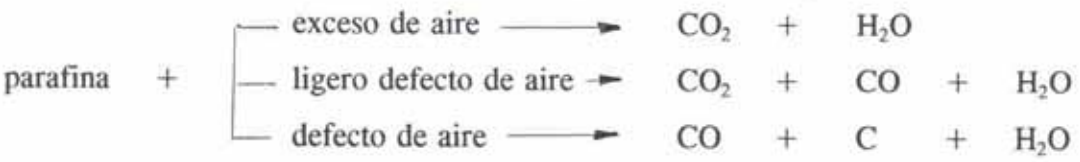
► Polimerización. Alquenos de bajo peso molecular obtenidos en el craqueo, se transforman en alcanos mayores ramificados por tratamiento a alta presión y temperatura con diversos catalizadores.

16.5. Reacciones de alcanos y cicloalcanos.

Las reacciones de los cicloalcanos son similares a las de los alcanos, si bien en los anillos pequeños, con frecuencia reaccionan abriéndose, dado que los ángulos de enlace (distintos de 109,5°) dan cierta inestabilidad, como se comoentó anteriormente.

Los alcanos también se denominan parafinas porque no reaccionan con los reactivos químicos usuales ("parum" es poco y "afinidad" es reactividad). Pero en condiciones adecuadas sí que pueden reaccionar, siendo algunas reacciones importantes:

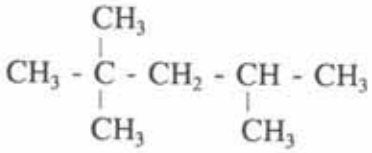
▣ Combustión. En presencia de oxígeno, se dan los procesos:



Estas reacciones son fuertemente exotérmicas, si bien requieren cierta energía de activación.

Presentan un gran interés práctico por la energía mecánica o calorífica que se produce, por lo que se utilizan los alcanos como combustibles para obtener calor (metano en el gas natural, butano, etc.) y para motores de combustión (gasolinas y gasoil). Se denomina calor de combustión al liberado por mol de hidrocarburo.

De gran importancia como combustibles son las gasolinas (C_6 a C_{10}), que son de mayor eficiencia (más uniformidad, no más energía) en la combustión si son de cadena ramificada. En este caso la combustión es más lenta, menos explosiva, menos detonante. Una medida de la detonancia (pérdida de potencia por combustión demasiado rápida) es el índice de octano (I.O.), que se define en función de dos especies:



2,2,4-trimetilpentano ó isoctano

I.O. = 100

n-heptano

I.O. = 0

El índice de octano de una gasolina es el porcentaje de isoctano que, mezclado con n-heptano, da una mezcla con las mismas propiedades detonantes en un motor, que la gasolina en cuestión. Se mejora el índice de octano con operaciones de reformado o agregando aditivos inhibidores de la detonación, como el plomotetraetilo, $Pb(C_2H_5)_4$, que contribuye a la polución del entorno por emisión de Pb por el tubo de escape de los automóviles. Interesa eliminar el Pb no sólo por su contaminación sino porque envenena los convertidores catalíticos (normalmente de Pt), que se utilizan (como se indicó en el tema 4) para evitar la emisión a la atmósfera de hidrocarburos no quemados, CO y óxidos de nitrógeno, también formados en la combustión de gasolina, que son contaminantes. Gracias al catalizador, los hidrocarburos no quemados y el CO son oxidados, y los óxidos de nitrógeno se descomponene en oxígeno y nitrógeno. Por eso hoy día se tiende a sustituir el plomotetraetilo, en la gasolina "sin plomo", por éteres y otros aditivos antidetonantes.

▣ Reacciones de sustitución.

▪ Nitración.

$$R - H + HNO_3 \xrightarrow{400\ ^\circ C} R - NO_2 + H_2O$$

Se obtiene una mezcla de nitroalcanos, siendo mayoritario el mononitro. Se nombran con localizadores (para indicar en qué C está el grupo nitro) y nitroalcano. Así, el compuesto $CH_2 - CHNO_2 - CH_3$, es el 2-nitropropano.

▪ Halogenación. Consiste en la sustitución de uno o más H por un halógeno, para formar el derivado halogenado de alcano o halogenuro de alquilo correspondiente:

$$R - H + X_2 \xrightarrow[\text{ó } \sim 300^\circ C]{h \cdot \nu} R - X + HX$$

La reactividad disminuye en el sentido: F_2 (violenta), Cl_2 (bien con luz ultravioleta o visible, bien en oscuridad a unos 300°C), Br_2 (igual que el anterior) y I_2 (necesita agentes oxidantes). En la reacción de formación, predomina el hidrocarburo monohalogenado, pero se obtiene una mezcla. Se nombran con localizadores y halogenoalcano, o bien, si son derivados monosustituidos, como halogenuro de alquilo:

H_3CCl clorometano o cloruro de metilo

$HCCl_3$ triclorometano o cloroformo

$CH_3 - CHCl - CH_3$ 2-cloropropano o cloruro de isopropilo

Industrialmente se emplean los halogenuros de alquilo para obtención de alcoholes y como disolventes. Algunos se emplean como anestésicos, es el caso del cloroformo (triclorometano) y del halotano (1-bromo-1-cloro-2,2,2-trifluoretano).

La halogenación de alcanos es una reacción en cadena:

$$X_2 \xrightarrow{h \cdot \nu} 2\,X\cdot$$ Iniciación (se supera la energía de activación para formar radicales)

$$X\cdot + R - H \rightarrow HX + R\cdot$$
$$R\cdot + X_2 \rightarrow RX + X\cdot$$ Propagación (se regenera X ·)

$X\cdot + X\cdot \rightarrow X_2$

$X\cdot + R\cdot \rightarrow RX$

$R\cdot + R\cdot \rightarrow R - R$

Terminación (desaparecen radicales libres)

Los H unidos a C terciarios son los más fácilmente sustituidos, dado que, como se analizó anteriormente, la estabilidad de los radicales es: terciario > secundario > primario > metilo. De otra forma, se llega a la misma conclusión si se comparan las energías de disociación (en kcal/mol, a 25°C):

$CH_3 - H$ (100), $CH_3 - CH_2 - H$ (97), $(CH_3)_2 - CH - H$ (95), $(CH_3)_3 - C - H$ (90)

Ejemplo:

$$CH_3 - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{Cl_2 \,/\, h\cdot\nu} \underset{\text{1-cloropropano (48\%)}}{CH_3 - CH_2 - CH_2Cl} + \underset{\text{2-cloropropano (52\%)}}{CH_3 - CHCl - CH_3}$$

Si fueran igual de reactivos todos los hidrógenos, la proporción de los dos cloruros de alquilo, por probabilidad, sería 75% y 25% respectivamente, dado que hay 6 H en C primarios y sólo 2 en C secundarios.

16.6. Nomenclatura de alquenos y alquinos.

Los hidrocarburos insaturados, es decir, alquenos, olefínicos o etilénicos (con doble enlace C = C) y los alquinos o acetilénicos (con triple enlace C ≡ C) se nombran siguiendo las reglas:

1.- Se elige como cadena principal la más larga que contenga más enlaces dobles o triples (tiene preferencia el doble enlace).

2.- Se dan los números más bajos a estos enlaces, de forma que se dé:

a.- Mínima suma de localizadores.

b.- Mínimos números individuales para los localizadores.

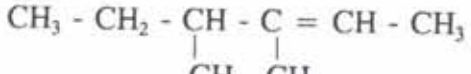
3.- Las ramificaciones se nombran incluyendo -en o -in antes de -il, si fuera necesario.

4.- La cadena principal termina en -eno o -ino, según haya doble o triple enlace, respectivamente, pudiendo ir precedidos de di, tri, etc., si hay más de uno.

$CH_2 = CH_2$ eteno o etileno (vulgar)

$CH \equiv CH$ etino o acetileno (vulgar)

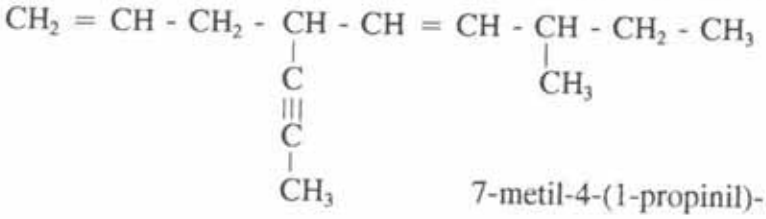
4-metil-2-etil-1-hexeno



3,4-dimetil-2-hexeno

$CH_2 = CH - CH_3$ propeno o propileno (vulgar)

$CH_3 - C \equiv C - CH_2 - C \equiv C - CH_3$ 2,5-heptadiino



7-metil-4-(1-propinil)-1,5-nonadieno.

16.7. Propiedades y obtención de alquenos y alquinos.

Son compuestos incoloros y apolares, no solubles en disolventes polares como el agua y sí en disolventes no polares como el benceno. No existen fuentes naturales de estos productos. Los alquenos se obtienen principalmente en el craqueo del petróleo.

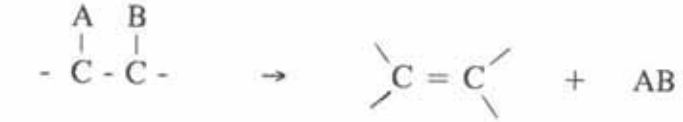
Su punto de fusión y ebullición aumenta generalmente con el peso molecular. Algunos puntos de ebullición normal, en °C, son:

etano (-89)	eteno (-102)	etino (-75)
propano (-42)	propeno (-48)	propino (-23)

A diferencia de los alcanos, son muy reactivos, debido a los enlaces múltiples. Se estudiarán especialmente los alquenos, de mayor importancia que los alquinos.

● Obtención de alquenos.

Los alquenos de C_2 a C_5 se obtienen por destilación fraccionada de la mezcla obtenida en el craqueo en la industria petroquímica. En general, los alquenos se pueden preparar por reacciones de eliminación:



La facilidad de eliminación de H en C terciarios es mayor que en C secundarios y en éstos mayor que para C primarios. Algunas de las reacciones de eliminación que permiten obtener alquenos son:

▣ Deshidrogenación de alcanos.

Es un proceso esencialmente industrial:

$$R - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{\text{calor}} R - CH = CH_2 + H_2$$

▣ Deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo.

$$-\overset{|}{\underset{H}{C}}-\overset{|}{\underset{X}{C}}- + KOH \xrightarrow{EtOH\ (disolución\ alcohólica)} >C = C< + KX + H_2O$$

Siguiendo la regla de Saytzeff, si se puede obtener más de una olefina, se presenta como producto mayoritario el alqueno más sustituido. Esta ley se obtuvo empíricamente, antes de conocerse acerca de los mecanismos de reacción, que la justifican bien.

$$CH_3 - \underset{Cl}{CH} - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{OH^- / EtOH} \underset{80\ \%}{CH_3 - CH = CH - CH_3} + \underset{20\ \%}{CH_2 = CH - CH_2 - CH_3}$$

En halogenuros de alquilo secundarios y terciarios en general es reacción del tipo E1, con el mecanismo:

$$R - CH_2 - \overset{R'}{\underset{R''}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - X \rightarrow \left[R - CH_2 - \overset{R'}{\underset{R''}{\overset{|}{\underset{|}{C^{\oplus}}}}} \right] + X^{\ominus} \quad \text{lenta}$$

(se forma un carbocatión o ion carbonio)

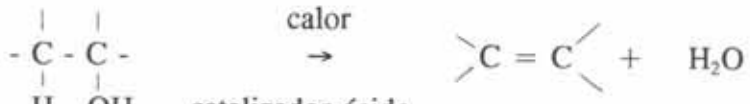
$$\left[\begin{matrix} R' \\ \diagdown \\ \quad C^{\oplus} - CH - R \\ \diagup \quad\quad | \\ R'' \quad\quad H \end{matrix} \right] \rightarrow \begin{matrix} R' \\ \diagdown \\ \quad C = CH - R \\ \diagup \\ R'' \end{matrix} \quad \text{rápida}$$

Este mecanismo justifica la cinética del tipo: $v = k \cdot [RX]$.

En los halogenuros de alquilo primarios suele ser un mecanismo E2 (es decir, la

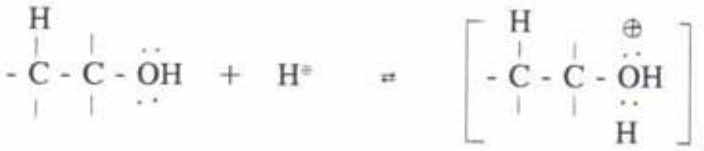
velocidad es de orden dos, por ser $v = k \cdot [RX] \cdot [OH^-]$):

▣ Deshidratación de alcoholes. La reacción general es:



Es una reacción reversible: ácidos fuertes y altas temperaturas favorecen la formación de alqueno y ácidos débiles y bajas temperaturas favorecen la formación del alcohol. A nivel industrial tiene más importancia la formación de alcoholes a partir de las olefinas obtenidas en el craqueo del petróleo.

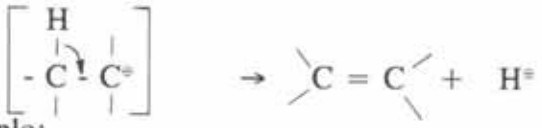
La facilidad de deshidratación en alcoholes terciarios (grupo alcohol sobre C terciario) es mayor que en secundarios y en éstos que en primarios, de forma que los alcoholes primarios necesitan mayores temperaturas. Se sigue la regla de Saytzeff, admitiéndose un mecanismo del tipo:



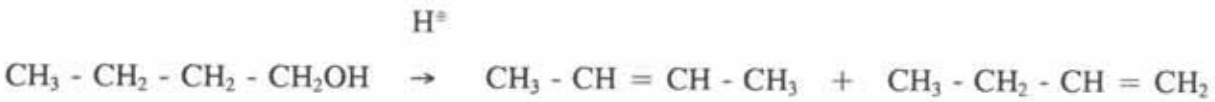
lento

rápido

puede haber transposición de los iones carbonio para formar otros más estables



Ejemplo:



producto principal

Se justifica el producto principal por transposición del carbocatión formado como intermedio de reacción.

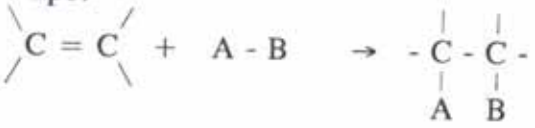
● Obtención de alquinos.

En general, se genera un triple enlace C≡C también por reacciones de eliminación, similares a las de los alquenos. El alquino industrialmente más importante, que es el acetileno, se prepara por adición de agua al carburo cálcico, CaC_2, que se prepara a su vez por reacción entre el CaO (procedente de la caliza) y el coque, a altas temperaturas (unos 2000 °C) en hornos eléctricos. También se obtiene por oxidación (con oxígeno) de metano a unos 1500 °C, junto con CO y H_2 .

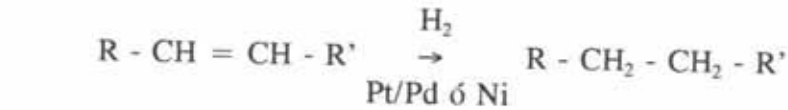
16.8. Reacciones químicas de alquenos y alquinos.

Los alquenos son muy reactivos, debido a la facilidad de ruptura del enlace π. Dan sobre todo reacciones de adición y, también entre otras, de sustitución.

▣ Reacciones de adición. Se adicionan con más facilidad reactivos electrófilos, siendo reacciones del tipo:

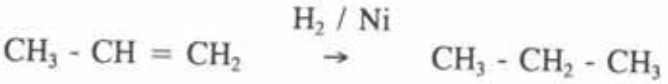


▪ Adición de H_2. Es una hidrogenación catalítica (si no se daría a una velocidad muy lenta).



El Pt/Pd es un catalizador más activo, pero se suele utilizar el Ni por ser más económico.

Ejemplo:

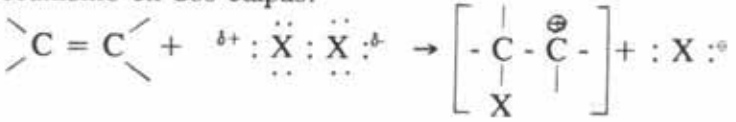


▪ Adición de halógenos (Br_2 ó Cl_2 a temperatura ambiente, en disolvente apolar como el CCl_4).

$$R - CH = CH - R' \quad + X_2 \xrightarrow{CCl_4} R - \underset{X}{CH} - \underset{X}{CH} - R' \quad \text{(dihalogenuro)}$$

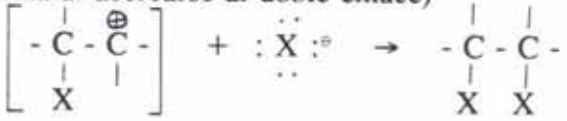
Se produce mediante un mecanismo en dos etapas:

Ataque electrófilo (lento)



(la molécula X - X se polariza al acercarse al doble enlace)

Ataque nucleófilo (rápido)



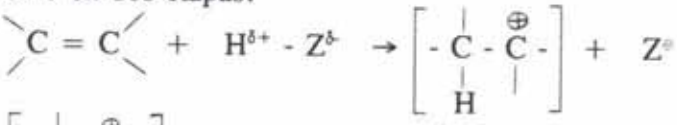
Ejemplo:

$$CH_3 - CH = CH_2 \xrightarrow{Br_2 \,/\, CCl_4} CH_3 - CHBr - CH_2Br$$

▪ Adición de ácidos, especialmente halogenuros de hidrógeno. Si se adiciona un ácido débil es necesario otro fuerte de catalizador.

Se cumple la regla de Markovnikov, según la cuál, la parte positiva de la molécula ($H^{\oplus}$ al tratarse de HZ) se adiciona al átomo más hidrogenado de los del doble enlace. Se justifica dicha regla por un mecanismo en dos etapas:

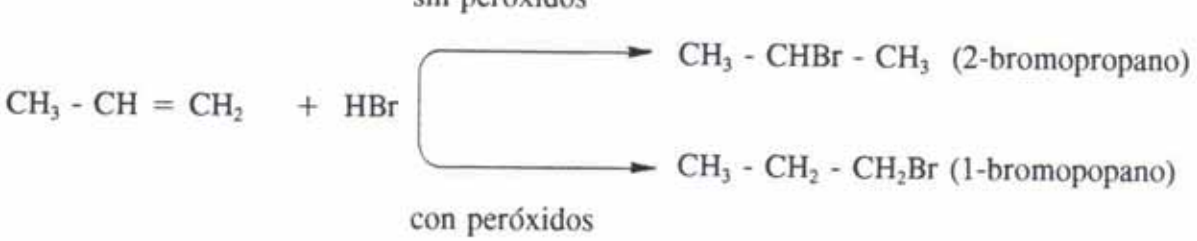
Ataque electrófilo (lento)



Ataque nucleófilo (rápido)

Se obtienen isómeros por transposición del carbocatión.

En presencia de peróxidos orgánicos (R - O - O - R') se da un mecanismo distinto, por reacción en cadena mediante radicales (iniciado por la especie RO·), dándose una adición anti-Markovnikov. Así, por ejemplo:



En el primer caso, se justifica la adición Markovnikov por ser el carbocatión

$\overset{\oplus}{CH}$: $CH_3 - \overset{\oplus}{C}H - CH_3$ más estable que el $CH_3 - CH_2 - \overset{\oplus}{C}H_2$

$CH_3 - CH_2 - CH = CH - CH_3 \; + \; HI \rightarrow$ 3-yodopentano + 2-yodopentano
(en cantidades similares)

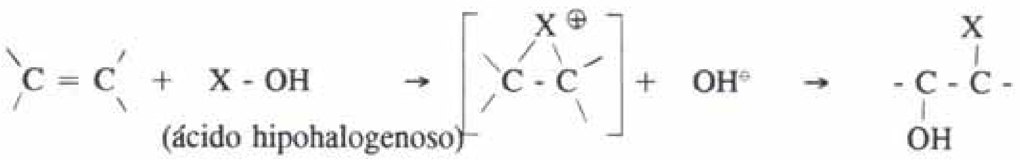
▪ Hidratación.

El agua se adiciona a los alquenos, en presencia de ácido, para dar alcoholes, siguiendo la regla de Markovnikov. Es la principal fuente industrial de alcoholes sencillos.

$$CH_3 - \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C} = CH_3 \xrightarrow{H_2O,\; H^+} CH_3 - \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}OH - CH_3$$

isobutileno (metilpropeno) → alcohol t-butílico

▪ Formación de halohidrinas (átomo de halógeno y grupo OH en carbonos contiguos).



El ácido hipohalogenoso se prepara con halógeno (Cl_2 ó Br_2) y agua.

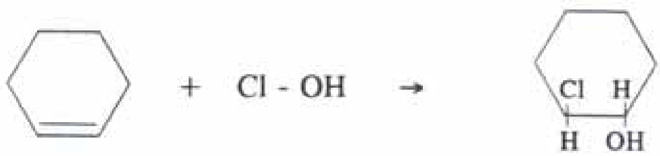
Esta reacción también sigue la regla de Markovnikov.

Ejemplo:

$$CH_3 - CH = CH_2 \xrightarrow{Cl_2,\; H_2O} CH_3 - \underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{C}H - \underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{C}H_2$$

1-cloro-2-propanol

Si se trata de anillos, se produce el isómero trans:



▪ Adiciones conjugadas.

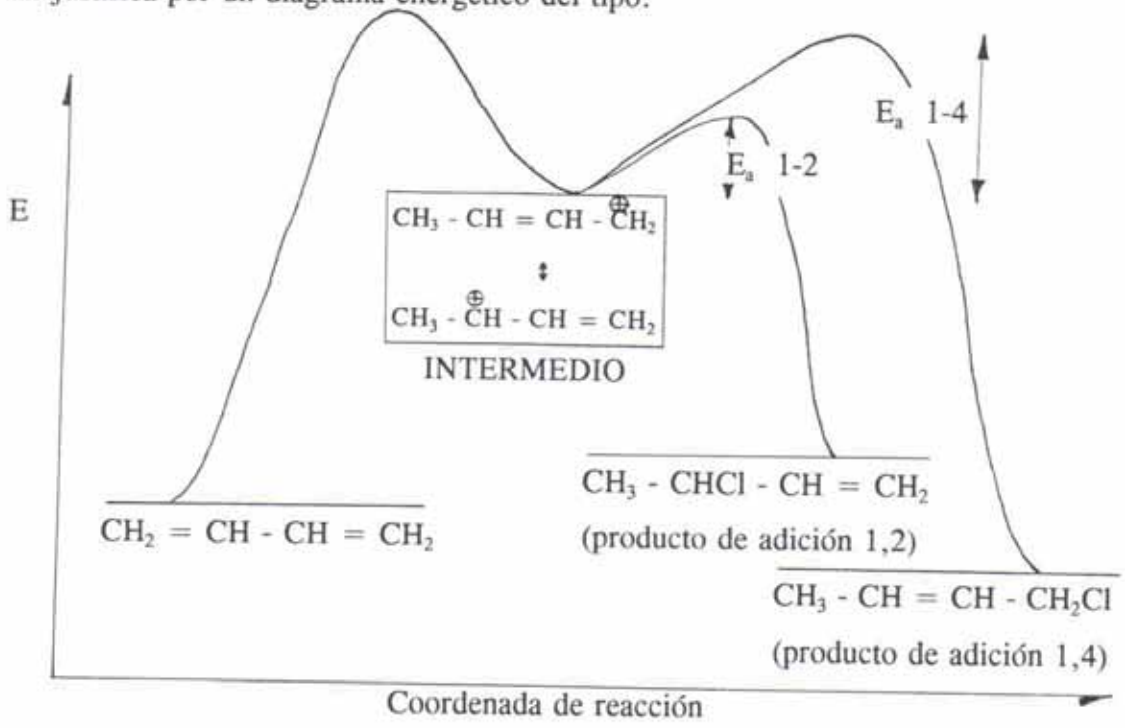
Se denominan así a las adiciones del tipo de las analizadas, cuando se producen sobre dienos conjugados, que son los que presentan dos dobles enlaces C = C separados por uno sencillo. Su facilidad de reacción es mayor que en los alquenos sencillos, obteniéndose para el 1,3-butadieno (único que se analiza) adición 1,2 ó 1,4, como se muestra en el ejemplo:

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 \xrightarrow{HCl} \underset{\text{bajas temperaturas (-60°C)}}{CH_3 - CHCl - CH = CH_2} + \underset{\text{altas temperaturas}}{CH_3 - CH = CH - CH_2Cl}$$

control cinético — control termodinámico

predomina la adición: 1,2 — 1,4

Se justifica por un diagrama energético del tipo:

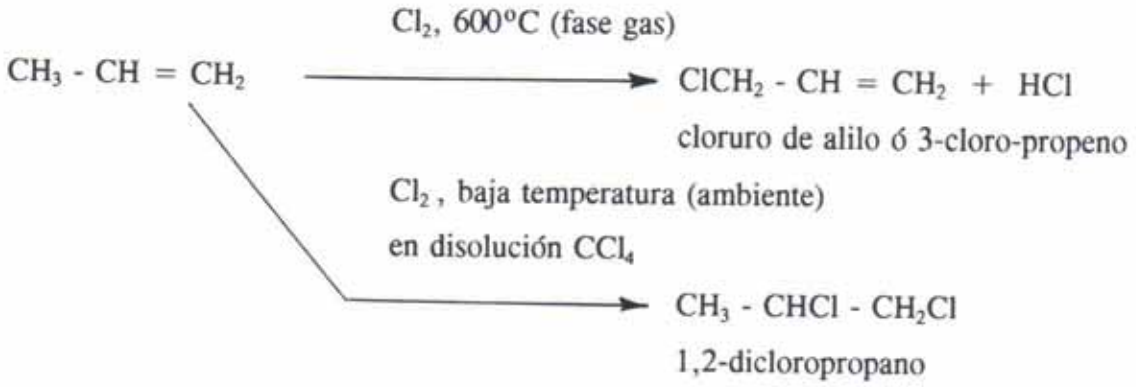


▣ Reacciones de sustitución. A altas temperaturas o por radiación ultravioleta y, usualmente en fase gas, los alquenos sufren sustitución en posición alílica, de forma similar a los alcanos. En un alqueno, se denominan C vinílicos a los que tienen el doble enlace y C alílicos a los que sólo presentan enlaces sencillos:

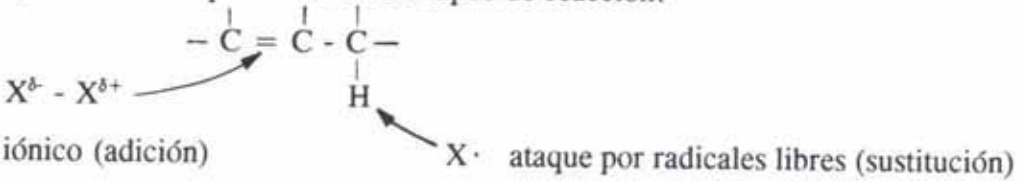
$$H - \underset{|}{C} - \underset{|}{C} = \underset{|}{C} - + X_2 \xrightarrow{\text{calor}} X - \underset{|}{C} - \underset{|}{C} = C - + HX$$

Se produce así halogenación (con Br_2 ó Cl_2).

Ejemplo:



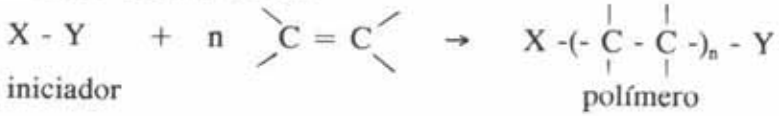
Es decir, en este caso puede haber dos tipos de reacción:



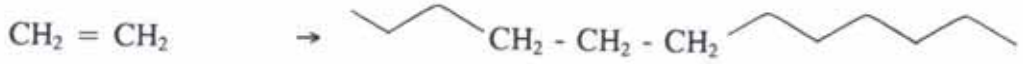
▣ Reacciones de polimerización.

Los polímeros son moléculas de muy alto peso molecular (miles de gramos por mol), llamadas por eso también macromoléculas, formadas por repetición de unidades químicas simples llamadas monómeros. Monómero quiere decir una parte y polímero muchas partes.

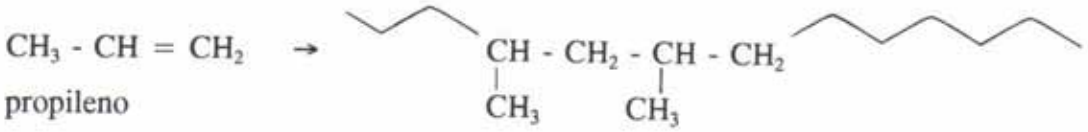
Los alquenos actúan de monómeros, dando polimerización por adición, en presencia de un iniciador de la reacción:



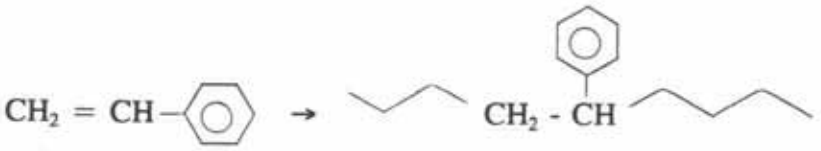
Los polímeros sintéticos tienen buenas propiedades físicas y químicas, son fáciles de trabajar, baratos y sustituyen a otros naturales (seda, algodón, madera, etc.). Tienen la desventaja de ser muy indestructibles. Algunos polímeros y aplicaciones son:



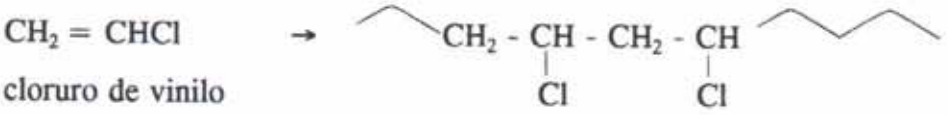
P.E., polietileno (bolsas,barreños)



P.P., polipropileno (bolsas)



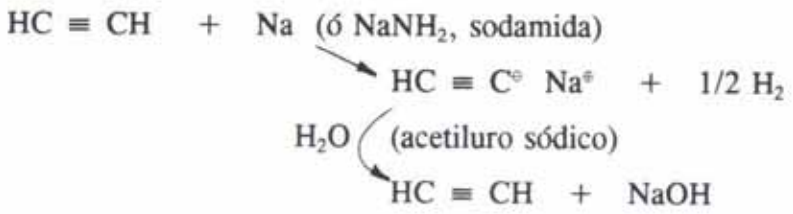
estireno — P.S., poliestireno (bolígrafos, cubiertos desechables)



cloruro de vinilo — P.V.C., policloruro de vinilo (discos, mangueras)

En cuanto a los alquinos, también son muy reactivos químicamente, siendo el más importante el acetileno. Una aplicación importante de este gas es en sopletes de soldadura, dado que arde con una llama muy caliente. Algunas reacciones del acetileno son:

- Formación de sales.



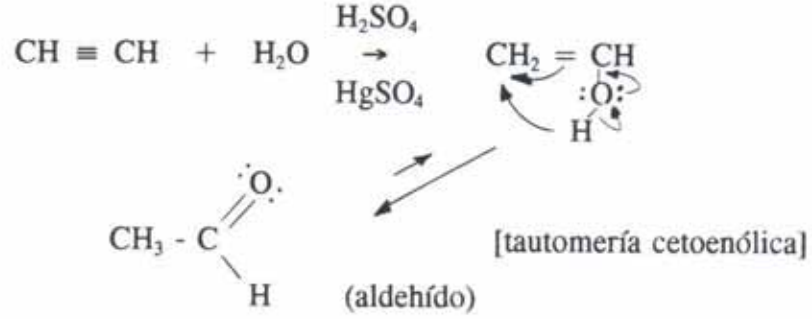
El acetiluro sódico reacciona con halogenuros de alquilo primarios (R-X), para dar alquinos mayores (R - C≡CH + NaX).

- Reacciones de adición:

Hidrogenación catalítica: $CH \equiv CH \xrightarrow{H_2/Pt} CH_2 = CH_2 \xrightarrow{H_2/Pt} CH_3 - CH_3$

Adición de halógeno: $CH \equiv CH \xrightarrow{Cl_2/CCl_4} CHCl = CHCl \xrightarrow{Cl_2/CCl_4} Cl_2CH - CHCl_2$

Hidratación:



[tautomería cetoenólica]

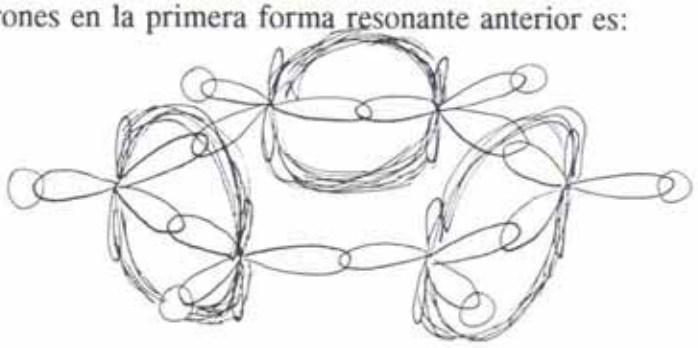
(aldehído)

16.9. Nomenclatura de hidrocarburos aromáticos.

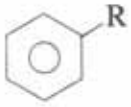
Se denominan aromáticos a los hidrocarburos que contienen algún anillo de tipo benceno, porque muchos de ellos poseen un olor agradable característico. El benceno, de fórmula C_6H_6, es un híbrido de resonancia entre diversas formas:

La molécula de benceno es plana (cada C presenta hibridación sp^2), con seis electrones deslocalizados, que se suele representar usualmente como .

La distribución de electrones en la primera forma resonante anterior es:

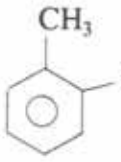


Otros hidrocarburos aromáticos y su formulación son:

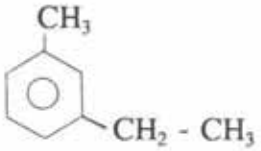


Alquilbenceno. Si hay varios sustituyentes se les da los localizadores más bajos. Si sólo hay dos se utilizan los prefijos orto (o-), meta (m-) y para (p-), para designar los localizadores 1,2; 1,3 y 1,4, respectivamente .

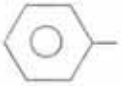
tolueno o metilbenceno



1,2-dimetilbenceno u o-xileno

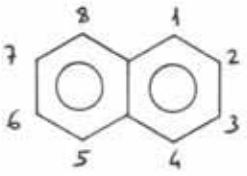


1-metil-3-etil-benceno

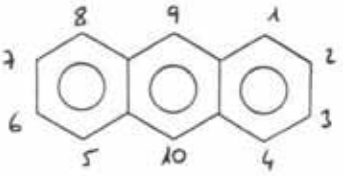


Radical fenilo

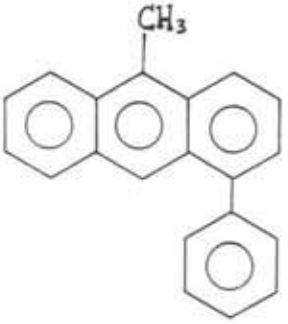
Radical bencilo



Naftaleno



Antraceno



9-metil-4-fenilantraceno

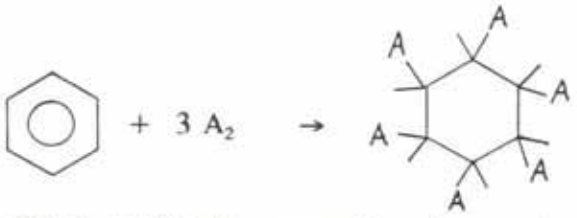
Los hidrocarburos aromáticos son compuestos apolares, no solubles en agua y buenos disolventes de muchas sustancias orgánicas. Son líquidos (como el benceno) o sólidos a temperatura ambiente, menos densos que el agua y fuertemente inflamables y tóxicos (cancerígenos).

Se obtienen principalmente del alquitrán de hulla (que se prepara por calefacción del carbón en ausencia de aire) y del petróleo con fracciones ricas en aromáticos.

16.10. Reacciones de hidrocarburos aromáticos.

Algunas reacciones químicas de hidrocarburos aromáticos son:

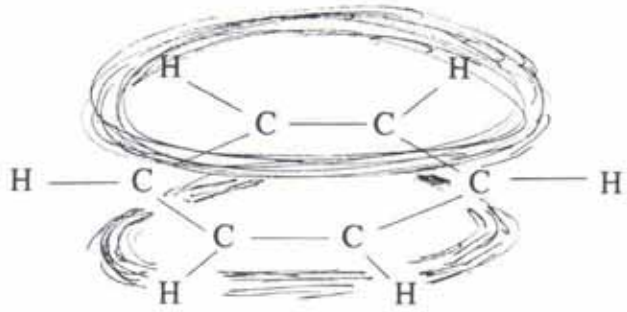
▣ De adición.



Siendo A_2: H_2 (con Ni de catalizador, a presión y temperatura), o bien Br_2 o Cl_2 (necesitándose radiación ultravioleta y calor). Se obtiene así, por ejemplo, el ciclohexano, por hidrogenación de benceno, o insecticidas como el lindano ($C_6H_6Cl_6$), cuyo uso está hoy día prohibido por los riesgos que conlleva para la vida humana.

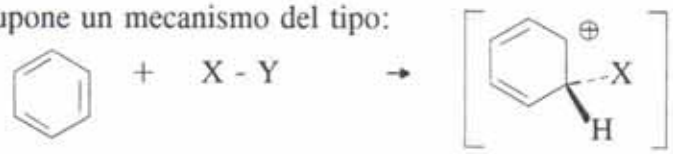
▣ De sustitución.

Las reacciones principales del benceno y compuestos similares son de sustitución electrófila, S_E, dado que, por tener tres enlaces deslocalizados, presenta dos nubes electrónicas del tipo:



Estas reacciones se producen por ataque del anillo por un reactivo electrólfilo:

Se supone un mecanismo del tipo:



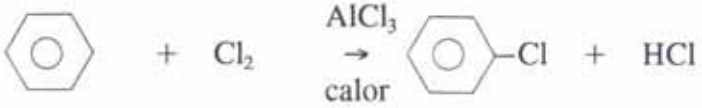
Lento

Rápido

Normalmente se requiere un catalizador ($AlCl_3$, $FeBr_3$, $GaCl_3$ o similares son frecuentes).

Dentro de las reacciones de sustitución, destacan:

- Halogenación.



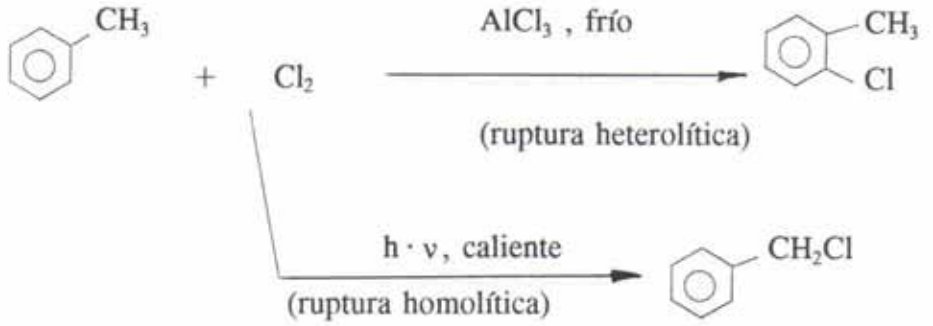
Se obtiene desde el mono hasta el hexaclorobenceno.

Durante el proceso, se forma el reactivo electrófilo $Cl^{\oplus}$:

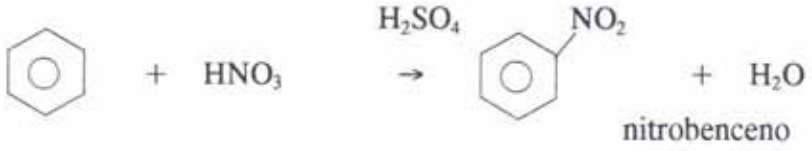
$$Cl - Cl + AlCl_3 \rightarrow (AlCl_4)^{\ominus} + Cl^{\oplus}$$

Aplicaciones de estos derivados son la obtención de anilina (- NH_2) y fenol (- OH), así como su uso de disolvente.

Ejemplo:



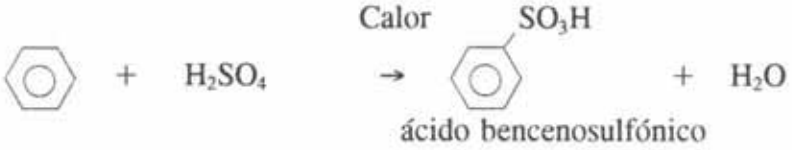
- Nitración.



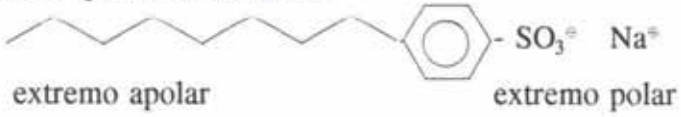
La mezcla sulfonítrica genera la especie electrófila NO_2^+, como se analizó en el tema 11.

También a partir de este compuesto se prepara la anilina.

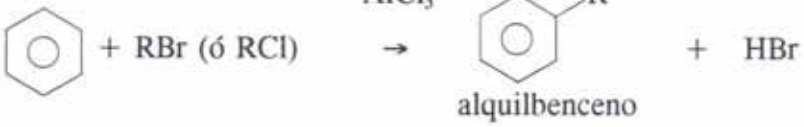
- Sulfonación.



La aplicación principal de este compuesto es la obtención de detergentes, que consisten esencialmente en alquilbencenosulfatos:



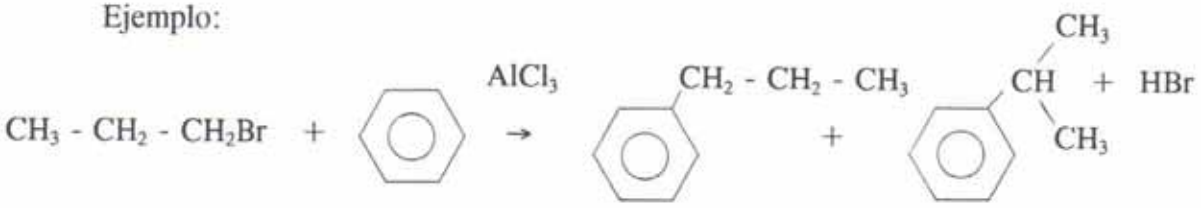
- Reacciones de Friedel-Crafts:

✓ Alquilación: 

Se genera un carbocatión como agente electrófilo, que puede dar transposición y entonces se obtiene una mezcla de productos:

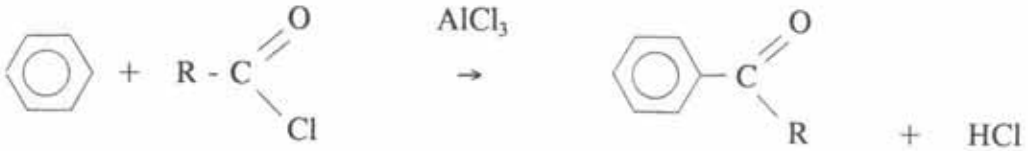
$$R - Br + AlCl_3 \rightarrow R^+ + AlCl_3Br^-$$

Ejemplo:

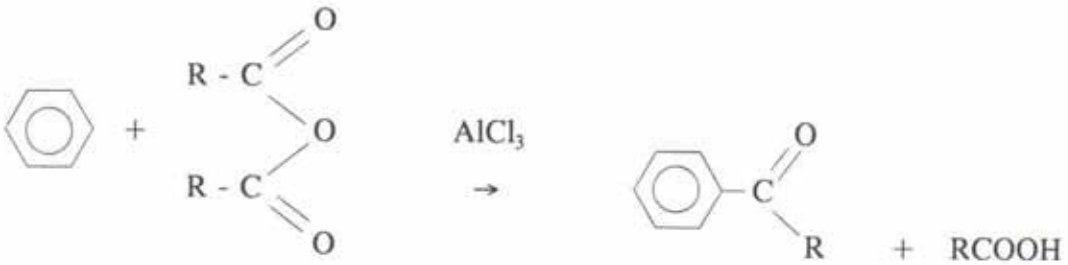


(El isopropilbenceno es mayoritario).

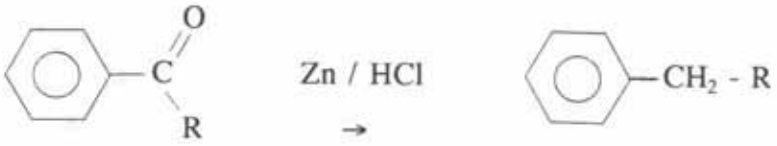
✓ Acilación:



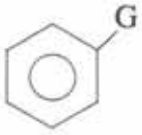
cloruro de ácido



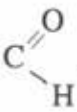
Por posterior reducción de las cetonas aromáticas, se obtienen hidrocarburos aromáticos:



Si en el benceno hay previamente un sustituyente (G), éste ejerce cierto efecto sobre la reactividad y orientación en la sustitución electrófila. Así, si el sustituyente G libera electrones, aumenta la reactividad del anillo, diciéndose que lo activa, y si atrae electrones, disminuye la reactividad (desactiva el anillo).

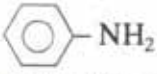


G que activan: -OH, -OR, $-NH_2$, , -R.

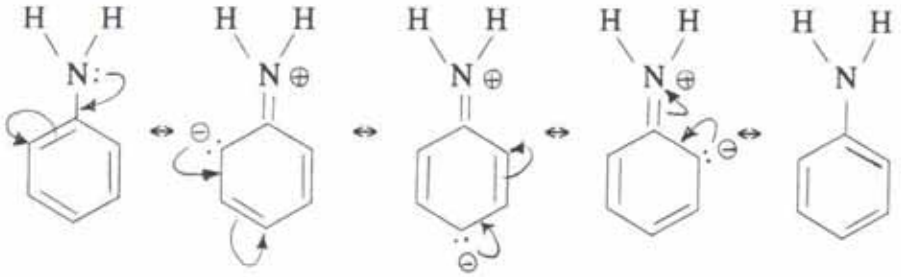
G que desactivan: $-NO_2$, -CN, -COOH, $-SO_3H$,  , - COR, -X.

Un grupo activa o desactiva todas las posiciones del anillo, pero unas más que otras. Los que activan, lo hacen más intensamente en las posiciones orto y para, como se analiza

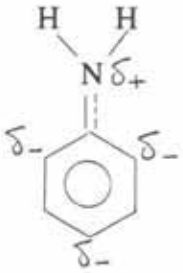
en el ejemplo para la anilina:



El grupo $-NH_2$ tiene efecto inductivo (de atracción de electrones) débil, y por efecto mesómero se produce una deslocalización de electrones:

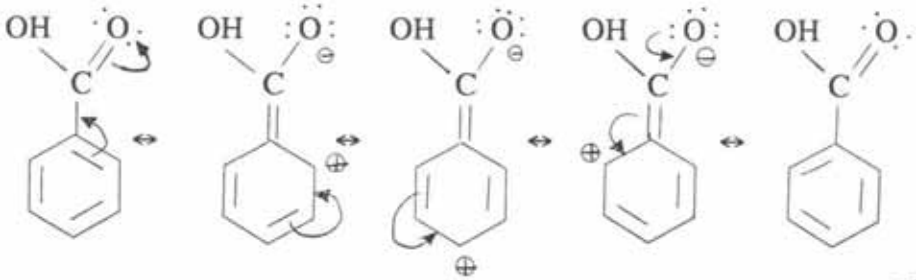


Es decir, la anilina posee una distribución de electrones del tipo:

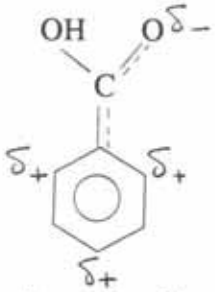


El par de electrones no compartido del N está parcialmente deslocalizado por el anillo aromático, activando con más intensidad las posiciones orto y para en la sustitución electrófila.

Un ejemplo de desactivación es el grupo ácido carboxílico, con leve efecto desactivante por efecto inductivo y dando, por efecto mesómero:



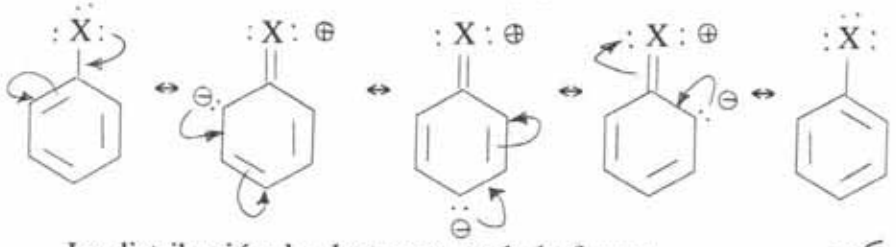
Esta especie se puede describir de la forma:



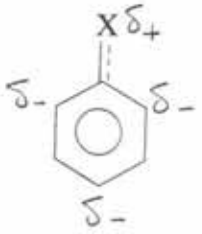
Se desactivan más las posiciones orto y para, por lo que la sustitución electrófila se orienta en este caso a meta.

Los halógenos, aún siendo grupos desactivantes, favorecen la sustitución en posiciones

orto y para, lo que se debe a que, por efecto inductivo, que supera al mesómero, se desactiva el anillo, pero menos en posiciones orto y para debido a este último efecto:



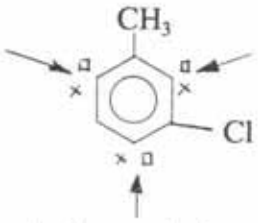
La distribución de electrones es de la forma:



Ejemplos:

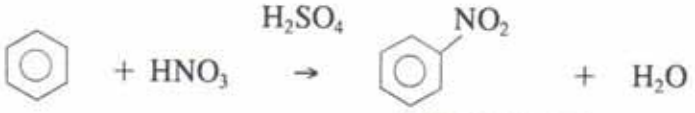
⊠ ¿Qué posiciones se favorecen en reacciones de sustitución del m-clorotolueno?

El grupo CH_3 orienta a orto y para con activación (x) y el grupo Cl orienta también a orto y para, aunque es desactivante (□), con lo que los dos efectos favorecen las mismas posiciones en este caso (→).



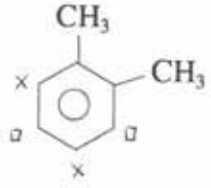
⊠ ¿Qué xileno de los tres isómeros se nitra con más facilidad?

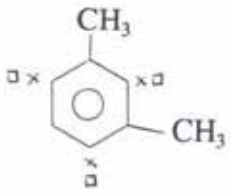
La reacción de nitración, según se ha estudiado anteriormente, es:

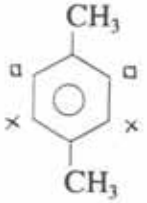


(nitrobenceno)

Cada grupo CH_3 orienta a las posiciones orto y para con activación, con lo que se favorecen las posiciones:



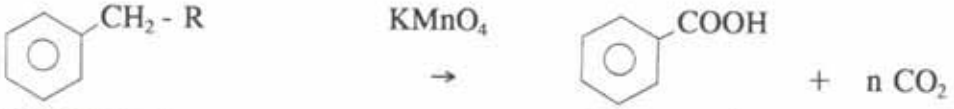




Es decir, el meta es el que se nitra más fácilmente porque se refuerza la sustitución en tres posiciones.

▣ Oxidación de la cadena lateral.

El anillo aromático es muy resistente a la oxidación, pero pueden darse en ciertos casos oxidaciones de las cadenas laterales con oxidantes fuertes; así:



alquilbenceno ácido benzoico

Ejemplo:

o-xileno (ejemplo de dialquilbenceno) ácido ftálico

También puede obtenerse el ácido ftálico por oxidación con $KMnO_4$ del naftaleno, que es:

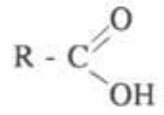
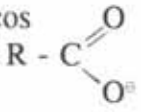
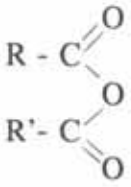
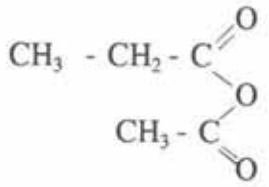
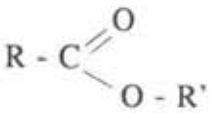
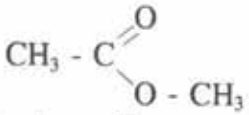
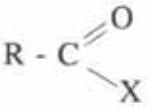
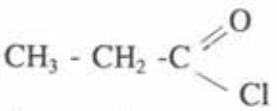
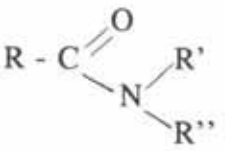
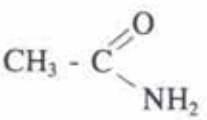
16.11. Grupos funcionales.

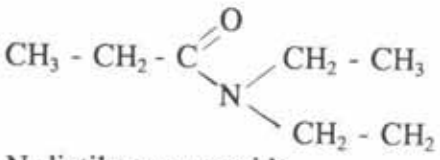
Casi todos los compuestos orgánicos pueden considerarse derivados de los hidrocarburos, en los que algún H se reemplaza por un átomo o grupo de átomos, que constituyen un grupo funcional, confiriendo una serie de propiedades características.

Según el grupo funcional, se estudian los compuestos orgánicos por familias. Algunos ya se han tratado en este tema, como los halogenuros de alquilo, otros (los oxigenados y nitrogenados) se analizan en los próximos. A continuación, se indican en una tabla los grupos funcionales más habituales, con algún ejemplo para señalar cómo se nombran, si bien la nomenclatura se irá analizando más detenidamente a medida que se vayan tratando en los próximos temas.

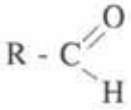
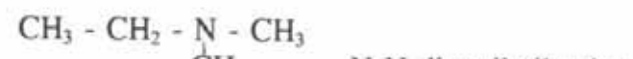
La cadena principal se considera a la que tiene mayor número de grupos funcionales importantes, siendo el orden de importancia (de mayor a menor) el seguido en la tabla. Entre paréntesis se indica el prefijo utilizado si el grupo funcional no es el principal y se considera

como sustituyente.

Familia	Fórmula general	Ejemplo y nombre
Ácidos carboxílicos		$CH_3 - COOH$ ácido etanoico ó acético
		$HOOC - CH_2 - \underset{\displaystyle COOH}{\underset{\vert}{CH}} - CH_2 - COOH$ (carboxi) ácido 3-carboxipentanodioico
Sales de ácidos carboxílicos		$CH_3 - COO^- Na^+$ etanoato sódico
Anhídridos de ácido		 anhídrido de ácido propanoico y etanoico
Ésteres		 etanoato de metilo
Ácidos sulfónicos	$R - SO_3H$	$CH_3 - CH_2 - SO_3H$ ácido etanosulfónico
Haluros de ácido		 cloruro de propanoílo ó cloruro del ácido propanoico
Amidas		 etanoamida



N,N-dietilpropanoamida

Aldehídos		$CH_3 - COH$ etanal ó acetaldehído
Cetonas		$CH_3 - CH_2 - CO - CH_2 - CH_3$ 3-pentanona (oxo u ona)
Nitrilos	$R - C \equiv N$	$CH_3 - CH_2 - CN$ propanonitrilo
Alcoholes	$R - OH$	$CH_3 - CH_2 - CH_2OH$ 1-propanol (hidroxi)
Éteres	$R - O - R'$	$CH_3 - O - CH_2 - CH_2 - CH_3$ metilpropiléter ó metoxipropano
Aminas		 N,N-dimetiletilamina
Haluros de alquilo	R - F, R - Cl, R - Br ó R - I	$CH_3 - CH_2Cl$ cloruro de etilo ó cloroetano
Nitrocompuestos	$R - NO_2$	$CH_3 - CH_2 - NO_2$ nitroetano

TEMA 17. COMPUESTOS ORGÁNICOS OXIGENADOS

17.1. Nomenclatura y propiedades de alcoholes y fenoles.

El grupo funcional de estos compuestos es el - OH (hidroxilo u oxhidrilo). Si este grupo está unido a un C alifático se llama alcohol, y si se trata de un C aromático, se denomina fenol.

R - OH alcohol Ar - OH ó fenol

Si hay más de un grupo -OH en la molécula se dice que es un poliol (dioles, trioles, etc.). También se habla de alcoholes primarios, secundarios y terciarios:

primario secundario terciario

La nomenclatura para estos compuestos, de forma breve, es:

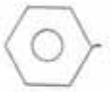
▸ Nombres comunes. Si sólo hay un grupo hidroxilo, se puede nombrar como alcohol alquílico:

CH_3OH alcohol metílico

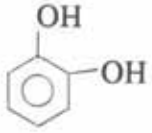
$CH_3 - CHOH - CH_3$ alcohol isopropílico

▸ Según el sistema IUPAC. Si se trata del grupo funcional principal, se nombran con localizadores (para indicar la posición del grupo funcional) y el nombre del alcano correspondiente, terminado en -ol. Si no es el grupo funcional, se indica con el prefijo hidroxi:

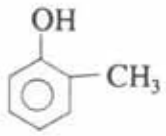
$CH_3 - CHOH - CH_3$	2-propanol
$CH_2OH - CH_2OH$	1,2-etanodiol o etilenglicol
$CH_2OH - CHOH - CH_2OH$	1,2,3-propanotriol o glicerina
$CH_3 - CHOH - COOH$	ácido 2-hidroxi-propanoico

 CH_2OH fenilmetanol (siguiendo la nomenclatura vulgar es alcohol bencílico)

OH fenol (el nombre vulgar es alcohol fenílico, que no se suele utilizar)

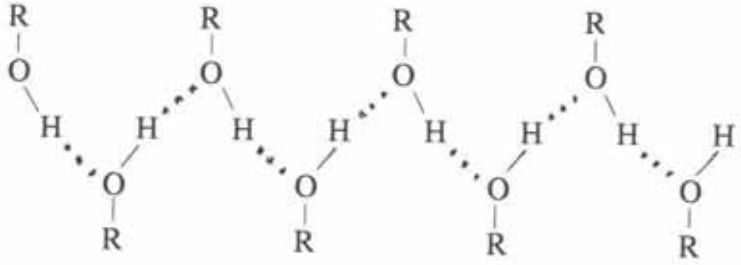


o-difenol, o-hidroxifenol o pirocatequina



o-metilfenol, o-hidroxitolueno u o-cresol

Los alcoholes tienen mayores puntos de fusión y ebullición que los correspondientes alcanos, debido al carácter muy polar del grupo OH y la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares del tipo:



Por este motivo, ningún alcohol es gas en condiciones normales. La temperatura de ebullición aumenta al hacerlo el número de átomos de C, aunque depende de las ramificaciones.

La solubilidad en agua disminuye al aumentar la longitud de la cadena, pasando de ser muy solubles a prácticamente insolubles. Este comportamiento se justifica por poseer un extremo hidrófilo y otro hidrófobo.

Los fenoles son más polares que los alcoholes, con temperaturas de ebullición más elevadas. Se presentan como sólidos incoloros sólo ligeramente solubles en agua.

17.2. Obtención de alcoholes y fenoles.

▣ Obtención de alcoholes.

Los alcoholes son materias primas muy importantes en Química Orgánica. Algunas de sus aplicaciones directas son: etanol como disolvente, en bebidas alcohólicas y productos de perfumería, etilenglicol como anticongelante, y glicerina para fabricación de explosivos.

Se pueden obtener de diversas maneras:

- Por hidratación (con orientación Markovnikov como se analizó anteriormente) de alquenos (obtenidos en la Petroquímica):

$$R - CH = CH - R' + H_2O \xrightarrow{H^+} R - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - R'$$

De los primarios, sólo se puede obtener así el etílico.

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3 - CH_2OH$$

$$CH_3 - CH = CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH_3$$

- Fermentación de hidratos de carbono (azúcares) con levadura, que contiene la enzima zimasa para catalizar la reacción:

$$\underset{\text{glucosa}}{C_6H_{12}O_6\ (ac)} \xrightarrow{\text{catálisis encimática}} 2\ CO_2\ (g) + 2\ CH_3 - CH_2OH\ (ac)$$

Es el proceso químico sintético más antiguo empleado por el hombre. Así se obtiene el etanol (y otros alcoholes en menor magnitud) de las bebidas alcohólicas. En estas bebidas, se retienen los sabores y aromas característicos de la materia prima: uva (vino), trigo, maíz o cebada (güisqui), patatas y maíz (vodka), arroz (sake), cactus (tequila), cebada y lúpulo (cerveza), entre otras. Después de la fermentación, la disolución contiene hasta un 14% de etanol. Excepto para los vinos y la cerveza, la disolución se destila para eliminar parte del agua y aumentar el contenido de alcohol. Para impedir que el etanol industrial o medicinal se emplee para la confección de bebidas (con elevados impuestos), se mezcla con sustancias indeseables o tóxicas para la bebida (como el metanol), formando el alcohol desnaturalizado.

- Obtención de metanol por reducción de CO.

El metanol, uno de los compuestos orgánicos sintéticos que se obtiene en mayor cantidad, se prepara a partir de CO y H_2. La mayor parte de ese metanol se convierte en

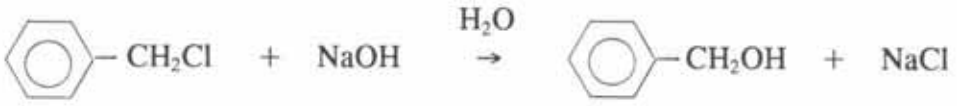
formaldehído. Es tóxico y produce ceguera o muerte cuando se ingiere.

$$CO + 2\,H_2 \xrightarrow[300^\circ C,\ 300\ atm]{CrO_3\ /\ ZnO} CH_3OH$$

(del "gas de síntesis")

- Por hidrólisis, mediante sustitución nucleófila, de halogenuros de alquilo:

$$R - X + OH^- \xrightarrow{H_2O} R - OH + X^-$$



cloruro de bencilo — alcohol bencílico

- Síntesis de Grignard.

Los reactivos de Grignard o haluros de alquilmagnesio, son un ejemplo de compuestos organometálicos. Se preparan por reacción del metal magnesio y el halogenuro de alquilo apropiado:

$$CH_3I + Mg \xrightarrow{\text{éter}} CH_3 - MgI$$

(ioduro de metilmagnesio)

El enlace C - Mg es covalente (aunque muy polar), y el Mg - I es esencialmente iónico.

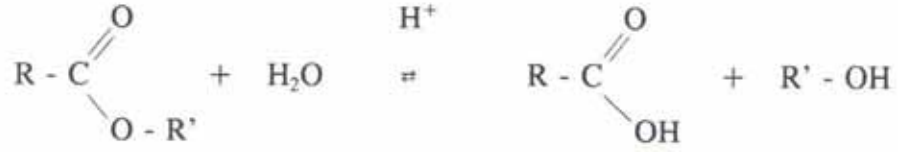
Estos reactivos, RMgX, reaccionan con aldehídos o cetonas, y los productos intermedios se hidrolizan para dar alcoholes. Además de generar un alcohol, se aumenta el esqueleto carbonado.

Según sea el compuesto carbonílico (aldehído o cetona) que reaccione con el reactivo de Grignard, se obtienen:

formaldehído	→	alcohol primario
otros aldehídos	→	alcohol secundario
cetonas	→	alcohol terciario

▪ Hidrólisis de ésteres.

Una reacción muy conocida en Química Orgánica es: ácido + alcohol, para dar éster + agua. Esta reacción se puede invertir, de forma que:



éster agua ácido alcohol

El medio ácido cataliza la reacción directa e inversa. Se favorece el proceso eliminando uno de los productos a medida que se forma.

Ejemplo:

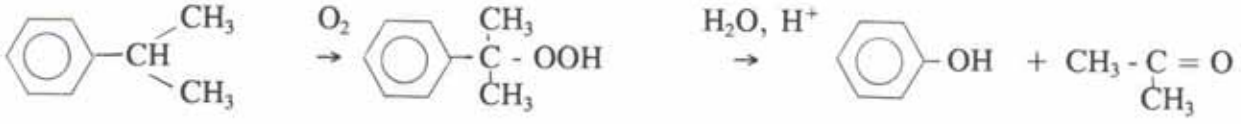
▪ Saponificación de ésteres. Por reacción parecida a la anterior:

éster base sal de ácido alcohol

Así se forman los jabones, como se estudia más adelante.

▣ Obtención de fenoles

Muchos fenoles se obtienen a partir del carbón, la madera y otros productos naturales. Algunos métodos para obtener el propio fenol son:



En este último caso, el producto de partida es el isopropilbenceno (cumeno), de gran

importancia por su utilización en esta reacción industrial. Se oxida a hidroperóxido de cumeno y finalmente se convierte en fenol y acetona al reaccionar con ácido en disolución acuosa.

Los fenoles se utilizan como materia prima para la preparación de desinfectantes, medicinas, colorantes, insecticidas, reveladores fotográficos, adhesivos, y una gran variedad de otros productos. El uso principal del fenol es la formación de resinas fenol-formaldehído (conocidas como baquelitas).

17.3. Reacciones de los alcoholes.

Entre otras reacciones, se destacan:

▣ Reacciones como ácido o como base.

▪ Como ácido débil R - O ┼ H :

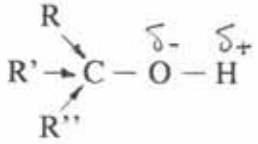
$$R-\ddot{\underset{..}{O}}-H \quad + \quad Z:^{\ominus} \quad \rightarrow \quad R-\ddot{\underset{..}{O}}:^{\ominus} \quad + \quad Z-H$$

ácido base (alcóxido)

Por efecto inductivo +I de los grupos alquilo varía la acidez relativa en el sentido:

terciario < secundario < primario < metanol < H_2O

Así, en un alcohol terciario el enlace O - H está menos polarizado que en los otros:



Los alcoholes son ácidos débiles, por lo que reaccionan con bases fuertes o con metales muy reductores:

$$2\ CH_3-CH_2OH \quad + \quad 2\ Na \quad \rightarrow \quad 2\ CH_3-CH_2O^{\ominus}\ Na^{\oplus} \quad + \quad H_2$$

etóxido sódico

Algunos alcóxidos se utilizan como catalizadores.

Una vez formado el alcóxido, por tratamiento con agua (dado que es más ácido que el alcohol), se puede recuperar el alcohol:

$$CH_3-CH_2O^{\ominus}\ Na^{\oplus} \quad + \quad H_2O \quad \rightarrow \quad CH_3-CH_2OH \quad + \quad NaOH$$

■ Como base débil R ┼ O - H :

$$R-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-H + HA \rightarrow R-\overset{\oplus}{\underset{H}{\overset{\cdot\cdot}{O}}}-H + A^{\ominus}$$

base ácido sal de oxonio

De esta forma, los alcoholes reaccionan con ácidos fuertes, dando sales de oxonio, como en el ejemplo:

$$CH_3-CH_2-OH + HCl \rightarrow CH_3-CH_2-\overset{H}{\underset{\cdot\cdot\oplus}{O}}-H + Cl^{\ominus}$$

cloruro de etiloxonio

Estas sales también regeneran el alcohol de partida con agua:

$$CH_3-CH_2-\overset{H}{\underset{\cdot\cdot\oplus}{O}}-H + H_2O \rightarrow CH_3-CH_2-OH + H_3O^{\oplus}$$

El orden de basicidad en cuanto a alcoholes terciarios, secundarios o primarios es el inverso que en el caso anterior.

■ Formación de ésteres.

La reacción general es:

$$\text{alcohol} + \begin{cases}\text{ácido inorgánico}\\ \text{ácido orgánico}\\ \text{halogenuro de ácido}\end{cases} \rightarrow \text{éster} + \begin{cases}H_2O\\ H_2O\\ HX\end{cases}$$

Se analizan los diversos casos con una serie de ejemplos:

✓ Con ácidos inorgánicos.

$$2\,CH_3OH + H_2SO_4 \rightarrow CH_3-O-SO_2-O-CH_3 + 2\,H_2O$$

metanol sulfato de metilo

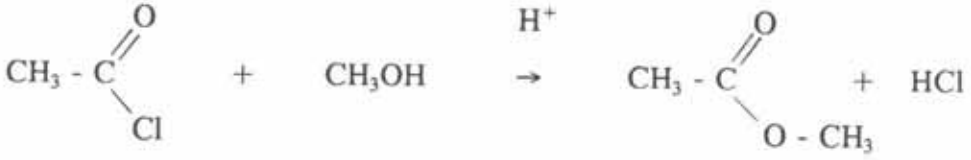
$$\begin{matrix}CH_2OH\\ |\\ CHOH\\ |\\ CH_2OH\end{matrix} + 3\,HNO_3 \rightarrow \begin{matrix}CH_2O-NO_2\\ |\\ CHO-NO_2\\ |\\ CH_2O-NO_2\end{matrix} + 3\,H_2O$$

1,2,3-propanotriol (glicerina) nitroglicerina o nitrato de glicerina

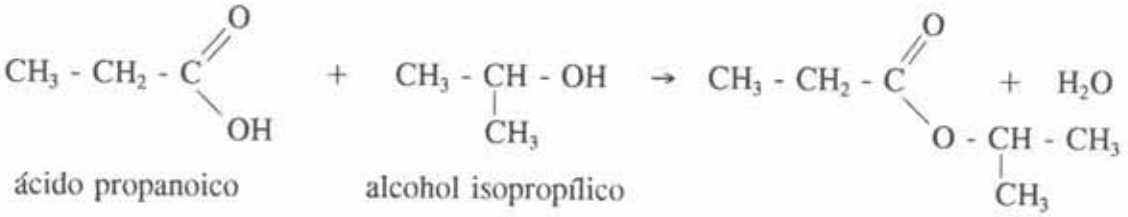
Esta reacción ya se estudió anteriormente como ejemplo de aplicación del ácido nítrico en la preparación de explosivos.

✓ Con ácido orgánico o halogenuro de ácido.

Se favorece el proceso utilizando uno de los reactivos en exceso.



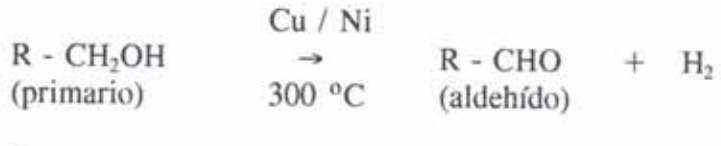
cloruro de etanoílo o de acetilo — acetato de metilo



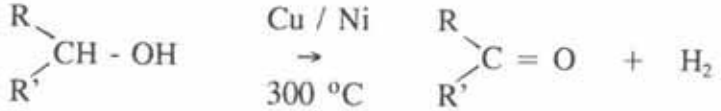
ácido propanoico — alcohol isopropílico — propanoato de isopropilo

■ Reacciones de deshidrogenación y oxidación.

Los alcoholes terciarios no se deshidrogenan y los demás pueden hacerlo, de la forma:

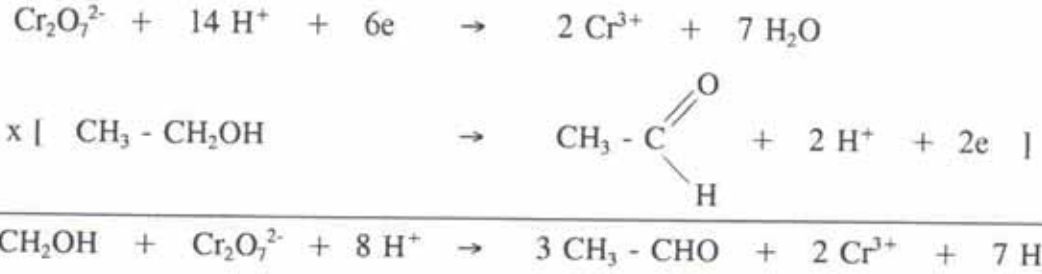


(primario) — (aldehído)



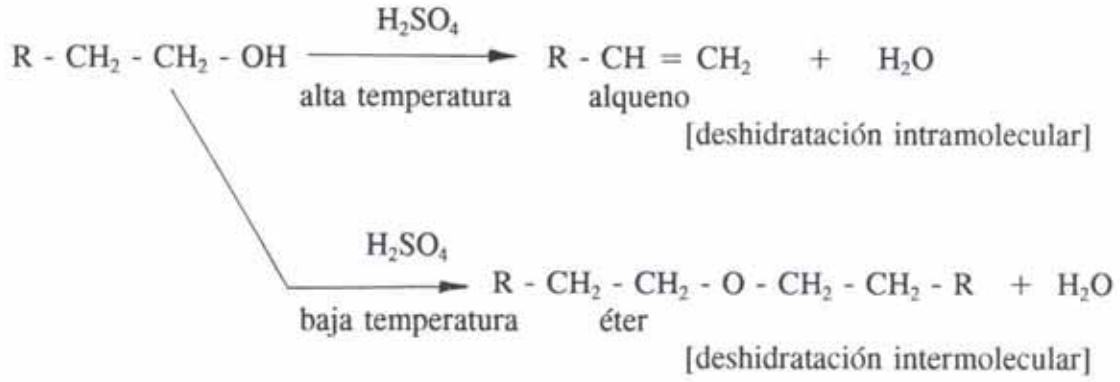
(secundario) — cetona

Puede producirse también la oxidación con agentes oxidantes, como $K_2Cr_2O_7$ en medio ácido. Para ajustar estas reacciones, es necesario considerar que son del tipo redox. Así, por ejemplo, la oxidación del etanol con dicromato es:

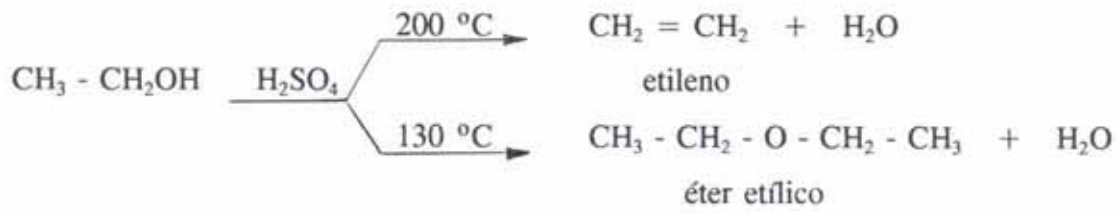


■ Reacciones de deshidratación.

Por tratamiento con ácido fuerte y según la temperatura, se producen las deshidrataciones:

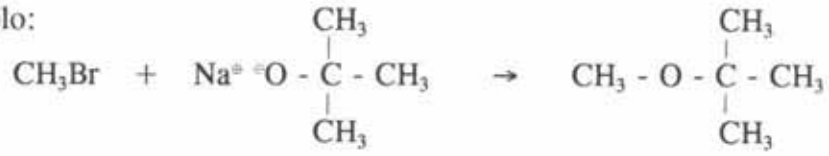


Ejemplo:



▪ Formación de éteres por síntesis de Williamson.

Ejemplo:



▪ Formación de halogenuros de alquilo.

A partir de un alcohol, R - OH, se puede obtener el haluro de alquilo correspondiente, R - X, por tratamiento con NaX + H_2SO_4 , HX, PX_3 ó $SOCl_2$ (cloruro de tionilo).

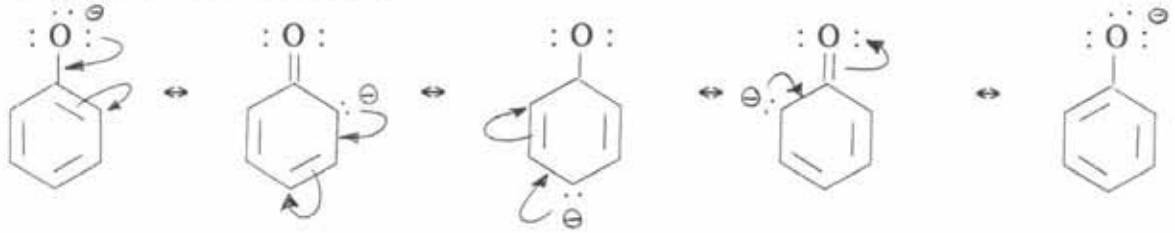
17.4. Reacciones de los fenoles.

Entre otras reacciones, se destacan:

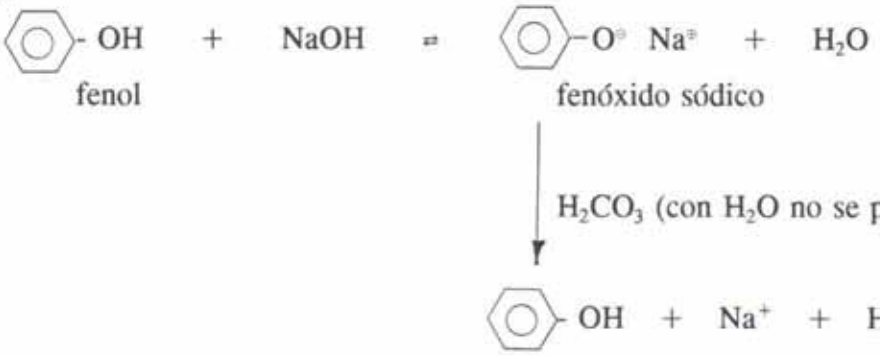
▣ Reacciones como ácido o como base.

Los fenoles son más ácidos que los alcoholes y que el agua, dado que el ion fenóxido

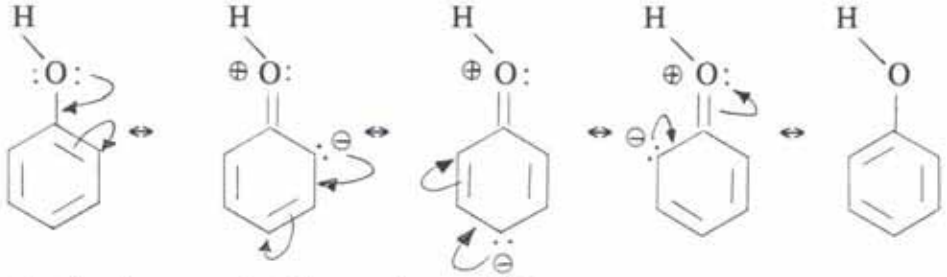
es muy estable por resonancia porque todas las formas canónicas tienen el mismo número de cargas formales y de enlaces:



De esta manera, los fenoles dan fenóxidos más fácilmente que los alcoholes dan alcóxidos:



Son bases más débiles que los alcoholes, dado que, por efecto de resonancia +M, el O cede electrones con menos facilidad:

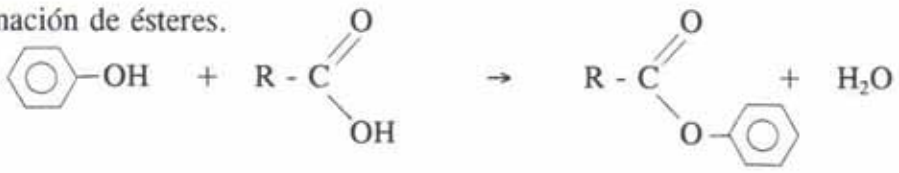


Pueden formar sales de oxonio con HCl:

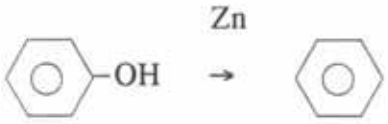
▣ Reacciones debidas al grupo hidroxilo.

Pueden darse así reacciones del tipo de las analizadas anteriormente para los alcoholes, como se observa en los siguientes ejemplos:

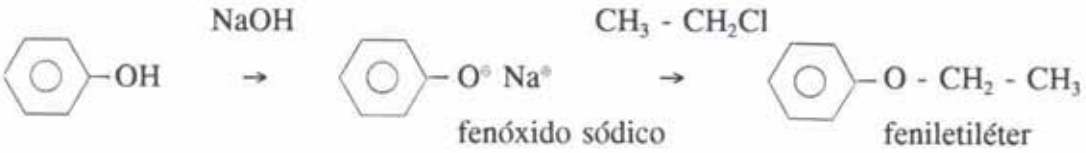
▪ Formación de ésteres.



▪ Reducción a benceno.



▪ Formación de éteres por síntesis de Williamson.



▣ Reacciones debidas al anillo aromático.

En la sustitución electrófila típica de compuestos aromáticos, el grupo -OH, como se estudió anteriormente, activa el anillo en posiciones orto y para (el leve efecto inductivo desactiva el anillo, pero predomina el efecto de resonancia).

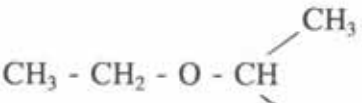
17.5. Nomenclatura de éteres.

El grupo funcional éter es R - O - R', que se nombra éter alquilalquílico, alquilalquiléter ó alcoxialcano:

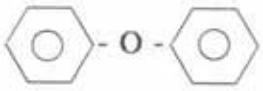
$CH_3 - O - CH_3$ éter dimetílico, dimetiléter o metoximetano

$CH_3 - CH_2 - O - CH_2 - CH_3$

éter dietílico, dietiléter, etoxietano, o éter (este último caso es su nomenclatura vulgar)



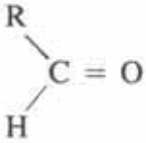
éter etilisopropílico, etilisopropiléter o 2-etoxipropano



éter difenílico, difeniléter o fenoxibenceno

17.6. Nomenclatura y propiedades de aldehídos y cetonas.

Ambos tipos de compuestos poseen el grupo funcional carbonilo, $>C = O$, siendo:



aldehído

cetona

Las cetonas se nombran con el sufijo -ona y si no es el grupo principal, con el prefijo ona u oxo. La nomenclatura vulgar es alquilalquilcetona.

Los aldehídos se nombran con el sufijo -al y si no es el grupo principal, con el prefijo oxo o formil (este último caso hace referencia a - CHO). A veces se nombran (nomenclatura vulgar) como el ácido carboxílico que pueden formar por oxidación, cambiando la terminación -oico del ácido por -aldehído. En este caso además, los localizadores para indicar las sustituciones son α, ß, γ, etc. en vez de 1,2,3, etc., empezando por el C contiguo al del grupo aldehído.

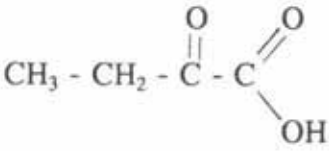
$CH_3 - CO - CH_3$ propanona, dimetilcetona o acetona (vulgar)

$CH_3 - CO - CH_2 - CH_3$ butanona o metiletilcetona

$CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ 2-hexanona o metilbutilcetona

$CH_3 - CO - CH_2 - CO - CH_2 - CH_3$ 2,4-hexanodiona

ciclohexanona



ácido 2-oxo-butanoico o 2-ona-butanoico

$H_2C = O$ metanal o formaldehído

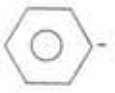
$CH_3 - CHO$ etanal o acetaldehído

$CH_2 - CH_2 - CHO$ propanal o propionaldehído

$CHO - CH_2 - CHO$ propanodial

$CHO - \underset{\displaystyle CHO}{\underset{|}{CH}} - CHO$ 2-formilpropanodial

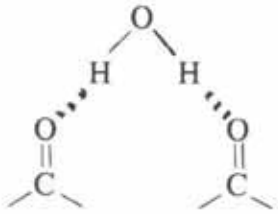
$CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CHO$ 2-hidroxipropanal o α-hidroxipropanal



benzaldehído

Los puntos de fusión y ebullición de aldehídos y cetonas son mayores que los de los hidrocarburos y menores que los de los alcoholes, de peso molecular similar, dado que las interacciones entre moléculas son intermedias (son polares, pero no forman enlaces de hidrógeno como los alcoholes). Son líquidos en condiciones normales, excepto el formaldehído, que es gas, y los de peso molecular elevado que son sólidos.

Los que tienen hasta cinco átomos de C son solubles en agua, por formación de enlaces de hidrógeno, pero esta solubilidad disminuye al aumentar el peso molecular:



Son solubles además en disolventes apolares. Por eso la acetona se emplea mucho como disolvente de diversas sustancias orgánicas (polares y apolares), siendo un ejemplo su utilización para eliminar el esmalte de las uñas.

17.7. Obtención de aldehídos y cetonas.

Entre las formas de obtención de aldehídos y cetonas, se destacan:

▣ Deshidrogenación catalítica y oxidación de alcoholes:

$$\underset{\text{(primario)}}{R - CH_2OH} \xrightarrow[300\ ^oC]{Cu\ /\ Ni} \underset{\text{aldehído}}{R - CHO} + H_2$$

$$\underset{\text{(secundario)}}{\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ \quad CH_2OH \\ \diagup \\ R' \end{matrix}} \xrightarrow[300\ ^oC]{Cu\ /\ Ni} \underset{\text{cetona}}{\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ \quad C = O \\ \diagup \\ R' \end{matrix}} + H_2$$

Los terciarios no se deshidrogenan.

También se pueden obtener aldehídos y cetonas a partir de alcoholes, por oxidación con un agente oxidante (O_2, $K_2Cr_2O_7$, etc.), como en los ejemplos siguientes:

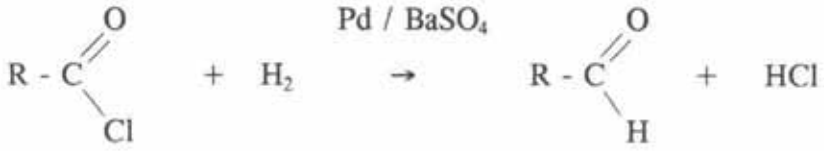
$$CH_3OH \xrightarrow[Fe_2O_3\ /\ calor]{aire} HCHO \quad \text{formaldehído}$$

$$CH_3 - CH_2OH \xrightarrow[Fe_2O_3\ /\ calor]{aire} CH_3 - CHO \quad \text{acetaldehído}$$

$$CH_3 - CHOH - CH_3 \xrightarrow[Fe_2O_3\ /\ calor]{O_2} CH_3 - CO - CH_3 \quad \text{acetona}$$

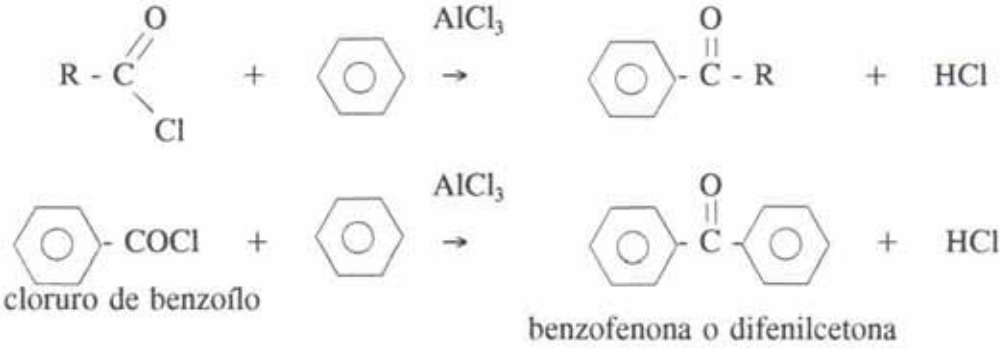
▣ Hidrogenación catalítica de cloruros de ácido.

De esta manera se obtienen los aldehídos en particular.



▣ Acilación de Friedel-Crafts.

Esta reacción, que ya se ha estudiado anteriormente, como ejemplo de reacción de sustitución electrófila en compuestos aromáticos, permite obtener cetonas aromáticas por reacción de un halogenuro de ácido con un compuesto aromático, en presencia de catalizador adecuado:



17.8. Reacciones de aldehídos y cetonas.

Los aldehídos y cetonas son compuestos muy reactivos, que dan principalmente tres tipos de reacciones:

✓ Adición nucleófila al grupo carbonilo.

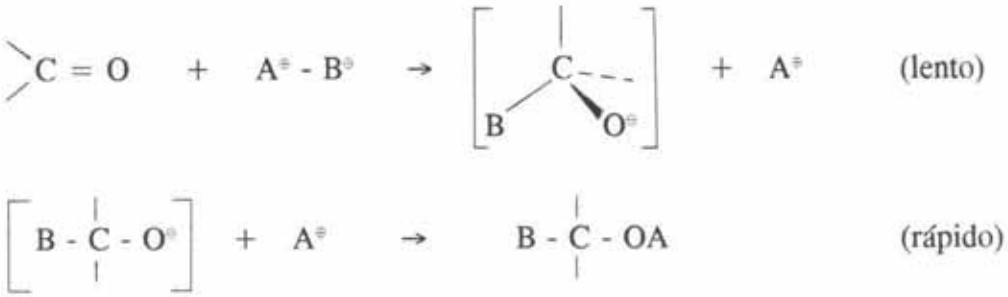
✓ Debidas a intensificación de la acidez (debilidad del enlace C-H) del C α.

✓ De oxidación y reducción.

▣ Adición nucleófila al grupo CO.

El C carbonílico es deficiente en electrones, por efecto inductivo y por efecto mesómero ( ). El O, por el contrario, está enriquecido de electrones. La geometría plana (debida a hibridación sp^2) hace que el C esté expuesto

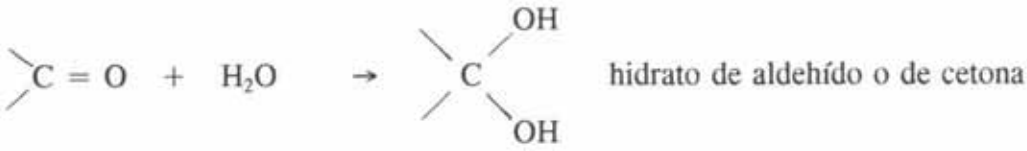
fácilmente al ataque de otras especies (por arriba y por abajo), dándose así un ataque en dos pasos, siendo el nucleófilo el determinante de la velocidad de reacción:



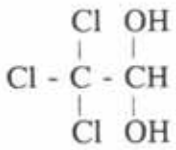
La presencia de grupos aceptores de electrones en el C α favorece la reacción, mientras que grupos de gran tamaño en el C carbonílico dificultan la reacción por efectos estéricos (de geometría). Debido a esta última cuestión, la reactividad en este sentido, de los aldehídos es mayor que la de las cetonas.

Algunas reacciones de este tipo, de forma esquemática, son:

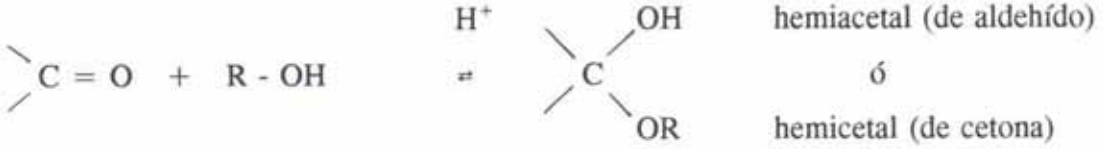
- Adición de agua.



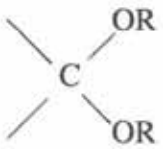
Sólo es estable el hidrato de formaldehído o aquéllos en los que sobre el C α hay grupos aceptores de electrones, que aumentan el carácter positivo del C carbonílico, como en la especie:



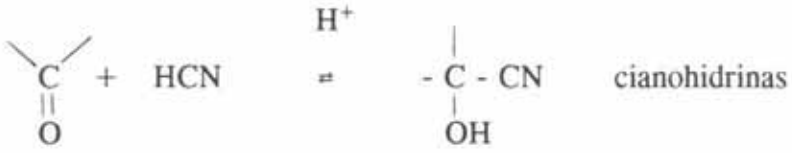
- Adición de alcoholes.



Los hemiacetales y hemicetales son compuestos inestables y no se pueden aislar. En exceso de alcohol se transforman en acetales o cetales, que son compuestos del tipo:

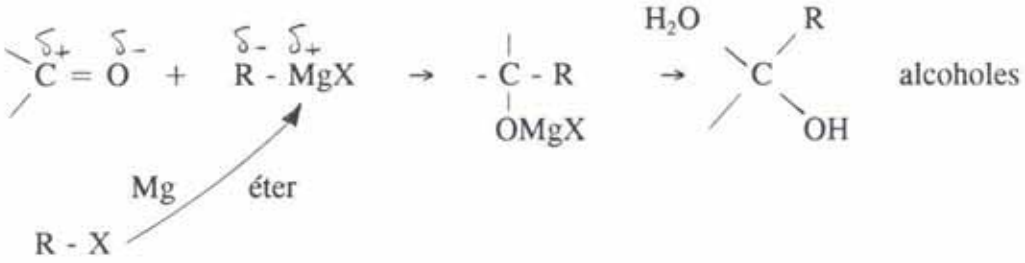


- Adición de cianuro de hidrógeno.



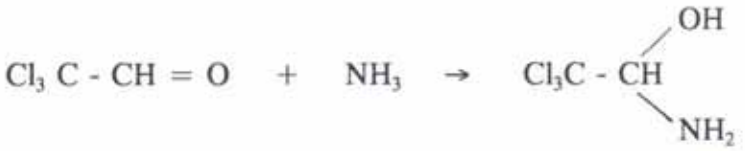
- Adición de reactivos de Grignard.

Ya estudiadas en la obtención de alcoholes, son reacciones del tipo:

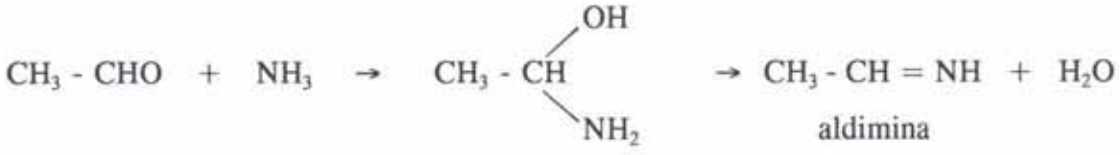


- Adición de NH_3 y derivados.

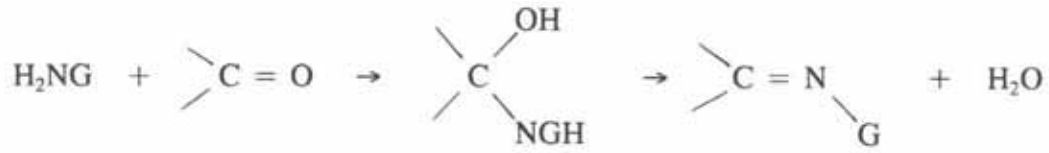
✓ En aldehídos con grupos aceptores de electrones en el C α, se obtienen productos del tipo:



✓ Con otros aldehídos y con cetonas, los productos de adición se deshidratan, dando iminas:

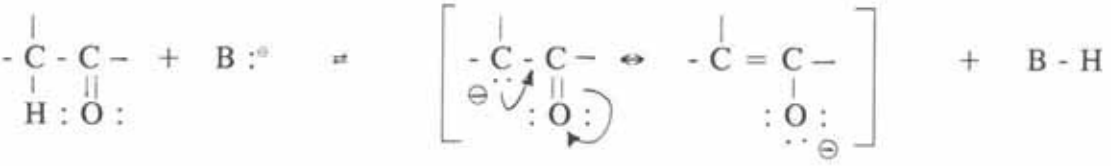


Con otros derivados de NH_3, se obtienen reacciones similares:



Siendo G principalmente: - R (amina primaria), - OH (hidroxilamina), - NH_2 (hidracina) ó - NH (fenilhidracina).

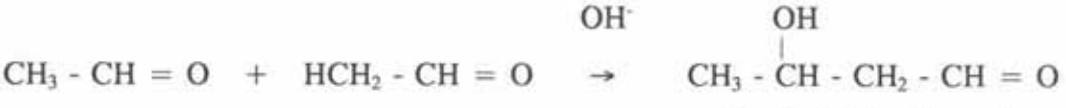
▣ Reacciones debidas a intensificación de la acidez (debilidad del enlace C-H) del C α. Se forma como intermedio de reacción, un carbanión estabilizado por resonancia:



Algunas reacciones de este tipo son:

▪ Condensación aldólica.

Al calentar aldehídos con enlaces C_α - H, en presencia de una base fuerte, se producen procesos del tipo:



(ß ó 3)-hidroxibutanal

▪ Tautomería cetoenólica.

Como ya se ha tratado anteriormente, las formas cetónicas están en equilibrio con los correspondientes enoles, de la forma:

▣ Reacciones de oxidación y de reducción.

▪ Reacciones de oxidación. Se pueden oxidar (las cetonas en condiciones más enérgicas) a ácido carboxílico:

$$\text{R - CHO (aldehídos)} \xrightarrow[H^+]{MnO_4^- \text{ ó } Cr_2O_7^{2-}} \text{R - COOH}$$

También se pueden oxidar con O_2 o con Ag^+ (agente oxidante débil):

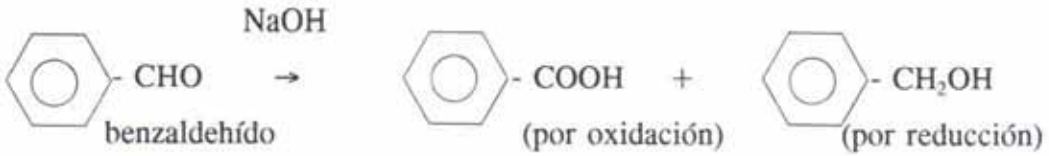
$$\text{R - CHO} + 2\,Ag(NH_3)_2^+ + 2\,OH^- \rightarrow 2\,Ag\,(s) + \text{R - COO}^-\,NH_4^+ + 3\,NH_3 + H_2O$$

El ion complejo de diaminplata (I) se conoce como reactivo de Tollens, y sirve para identificar el grupo aldehído, dado que al oxidarse a ácido, la plata se reduce, formando en el tubo de ensayo donde se produce la reacción un "espejo de plata". Las cetonas, por ejemplo, no dan esta reacción. El objeto de emplear medio amoniacal es que no precipite el Ag_2O.

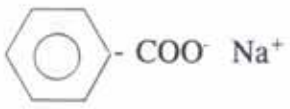
$$\underset{\text{(cetonas)}}{\text{R-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-R'}} \xrightarrow[H^+]{MnO_4^- \text{ ó } Cr_2O_7^{2-}} \text{R-CH}_2\text{-COOH} + \text{R'-COOH} + \text{R-COOH} + \text{R'-CH}_2\text{-COOH}$$

■ Reacción de Cannizzaro.

En los aldehídos sin H en C α (dado que en ese caso darían condensación aldólica), se produce su dismutación (oxidación y reducción), en contacto con base fuerte:



En medio básico en realidad, más que el ácido carboxílico correspondiente, la especie que se tiene es la sal de ácido, que en este caso es:



■ Reacciones de reducción.

Por hidrogenación catalítica o con reductores como el $LiAlH_4$ (hidruro de litio y aluminio), los aldehídos se reducen a alcoholes primarios y las cetonas a alcoholes secundarios:

$$\text{R - CHO} \xrightarrow[]{H_2 \,/\, Ni} \text{R - CH}_2\text{OH}$$

$$R - CO - R' \xrightarrow{H_2 / Ni} R - CHOH - R'$$

Ejemplo:

17.9. Nomenclatura y propiedades de ácidos carboxílicos y derivados.

Los ácidos carboxílicos poseen el grupo funcional carboxilo, - C(=O)OH y en los derivados, el grupo hidroxilo está sustituido por otros.

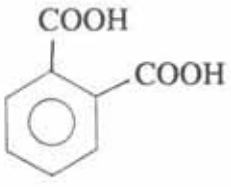
Los ácidos carboxílicos se nombran con la palabra ácido, seguida del nombre del hidrocarburo de igual número de átomos de C, y la terminación -oico. Además, como algunos se conocen desde hace muchos tiempo, tienen nombres comunes:

Fórmula	IUPAC	Nombre común
HCOOH	ácido metanoico	ácido fórmico
CH_3 - COOH	ácido etanoico	ácido acético
CH_3 - CH_2 - COOH	ácido propanoico	ácido propiónico

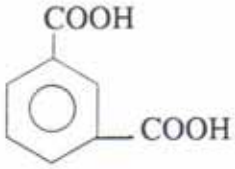
Si se trata de ácidos dicarboxílicos, la terminación es -dioico:

HOOC - COOH ácido etanodioico ó ácido oxálico

HOOC - CH_2 - COOH ácido propanodioico



ácido ftálico



ácido isoftálico

ácido tereftálico

Los tres ácidos anteriores también se pueden nombrar como o- , m- ó p- (respectivamente) dicarboxibenceno, dado que el grupo - COOH se nombra carboxi como sustituyente:

ácido benzoico o carboxibenceno

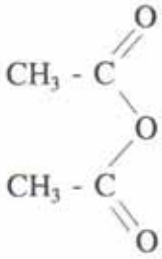
Los sustituyentes se pueden localizar con las letras α, ß, γ, etc., como se indicó en los aldehídos.

ácido ß-fenilpropanoico (ó 3-fenilpropanoico)

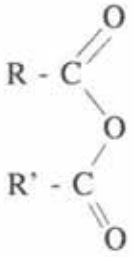
$CH_3 - CHOH - COOH$ ácido α-hidroxipropanoico

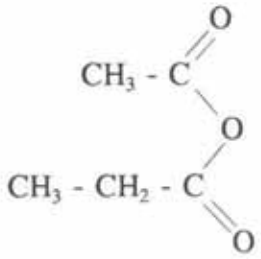
Los derivados de ácido carboxílico se nombran:

✓ Anhídridos de ácido



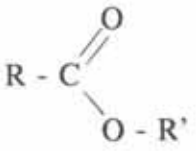
anhídrido etanoico o acético



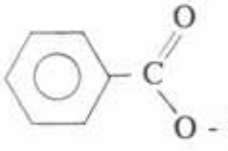


anhídrido de los ácidos acético y propanoico

✓ Ésteres

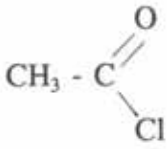


La terminación -oico del ácido R - COOH se cambia por -ato, y se añade de alquilo (R').

 benzoato de metilo

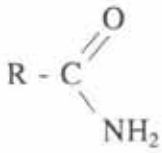
✓ Halogenuros de ácido

halogenuro de ...oílo

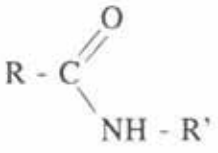
 cloruro de acetilo o de etanoílo

✓ Amidas

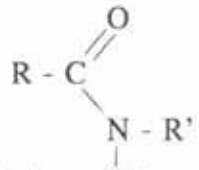
Pueden ser de tres tipos:



primarias

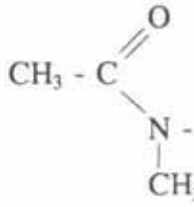


secundarias



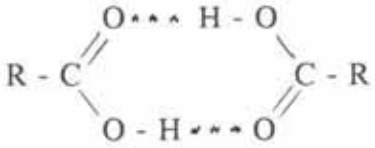
terciarias

La terminación -ico u -oico del ácido se cambia por la de -amida, y antes del sustituyente (R' ó R'') se incluye la letra N-, para indicar que va unido al nitrógeno y no a algún carbono de la cadena hidrocarbonada.

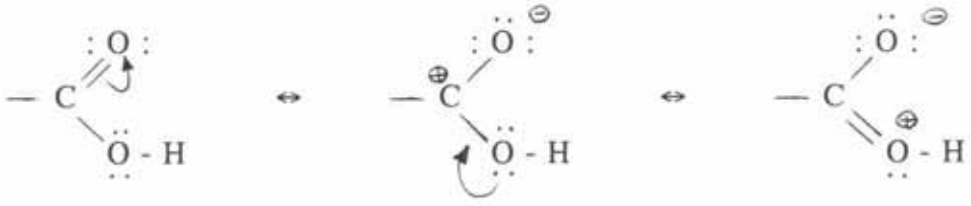


N-etil-N-metil-acetamida

Los ácidos carboxílicos presentan altos puntos de fusión y ebullición, por tener enlaces de hidrógeno, presentándose como sólidos o líquidos en condiciones normales. En estado líquido y gas forman dímeros del tipo:



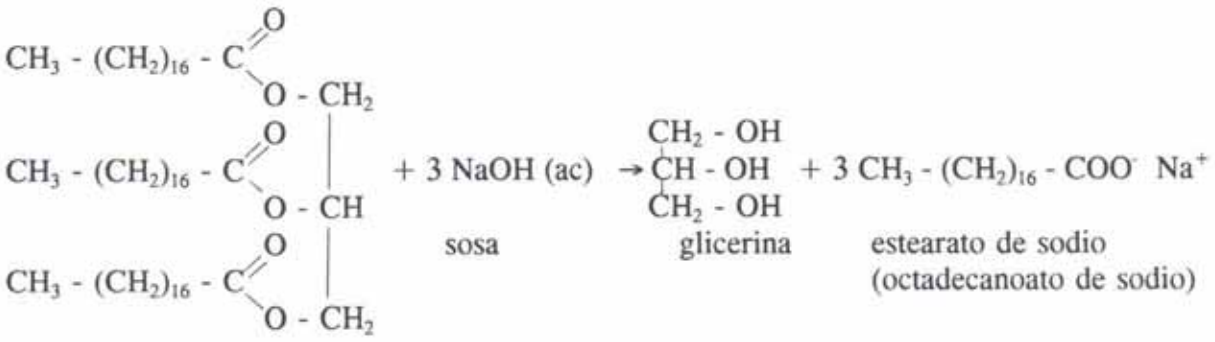
El grupo carboxilo es fuertemente polar, por efecto inductivo y mesómero. Este último se justifica por una resonancia del tipo:



Son muy solubles en agua, disminuyendo la solubilidad a medida que aumenta el número de átomos de C. Son más ácidos que los alcoholes y fenoles.

Muchos se encuentran en sustancias naturales (el fórmico en ciertas hormigas, el acético en el vinagre, etc.), formando a veces ésteres de donde se pueden extraer. Las grasas animales y aceites vegetales son ésteres de ácidos grasos (de cadena larga) y glicerina. A

partir de ellas, por el proceso de saponificación, se extraen sales de los ácido grasos, o jabones, que en medio ácido dan los ácidos grasos correspondientes. Un ejemplo de saponificación es la reacción:



triestearato de glicerina — sosa — glicerina — estearato de sodio (octadecanoato de sodio)

Los jabones son sales de ácido carboxílico de cadena larga, que presentan una acción limpiadora por tener un extremo polar (hidrófilo) que interacciona con el agua y un extremo apolar (hidrófobo) que interacciona con las sustancias que ocasionan las manchas (grasas o aceites por ejemplo).

La polaridad de los derivados de ácido carboxílico es menor que en éstos, pero mayor que en moléculas apolares.

17.10. Obtención de ácidos carboxílicos.

Entre todas las formas de obtener ácidos carboxílicos, se destacan:

▣ Reacciones de oxidación.

▪ Por oxidación de alcoholes primarios, aldehídos y cetonas:

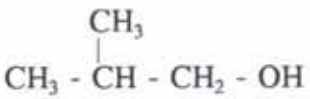
$$R - CH_2OH \xrightarrow{Cr_2O_7^{2-} / H^+} R - COOH$$

$$R - CHO \xrightarrow{Ag(NH_3)_2^+ / OH^-} R - COOH$$

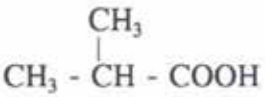
(reactivo de Tollens)

$$R\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}R' \xrightarrow{MnO_4^- / H^+} R\text{-}CH_2\text{-}COOH + R'\text{-}COOH + R\text{-}COOH + R'\text{-}CH_2\text{-}COOH$$

Ejemplos:



alcohol isobutílico



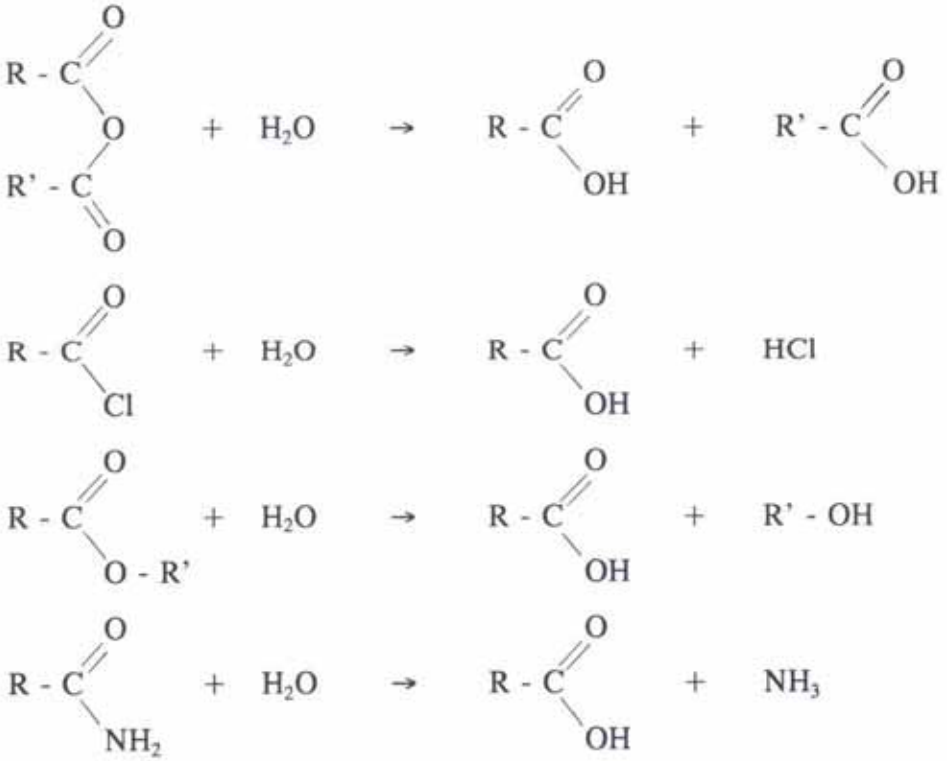
ácido 2-metilpropanoico

$$CH \equiv CH + H_2O \xrightarrow[MgSO_4]{H_2SO_4} CH_3\text{-}CHO \xrightarrow{\text{aire /catalizador}} CH_3\text{-}COOH$$

acetileno — acetaldehído — ácido acético

▪ Por oxidación de alquilbencenos:

▣ Hidrólisis de derivados de ácido carboxílico.



En medio básico (por ejemplo con NaOH) se obtiene la sal correspondiente, del tipo

$R - COO^- \ Na^+$.

▣ Hidrólisis de nitrilos.

Los nitrilos se pueden obtener a partir de halogenuros de alquilo:

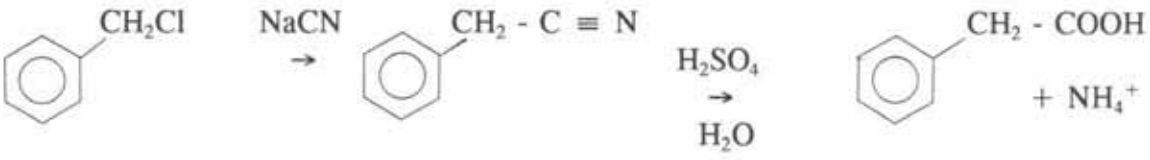
$$R - X \ + \ CN^- \ \rightarrow \ R - C \equiv N \ + \ X^-$$

Según sea en medio ácido o básico, la reacción de obtención del ácido carboxílico es:

$$R - C \equiv N \ + \ 2\,H_2O \xrightarrow{HCl} R - COOH \ + \ NH_4Cl$$

$$R - C \equiv N \ + \ 2\,H_2O \xrightarrow{NaOH} R - COO^- \ Na^+ \ + \ NH_3$$

Ejemplo:



cloruro de bencilo fenilacetonitrilo ácido fenilacético

17.11. Reacciones de ácidos carboxílicos.

Dentro de la amplia variedad de reacciones en las que intervienen los ácidos carboxílicos, se destacan:

▣ Reacciones ácido-base.

Los ácidos carboxílicos se comportan como ácidos débiles, aunque con alta constante de disociación, K_a (entre 10^{-4} y 10^{-5}), debido a la alta polaridad del enlace O - H y a la alta estabilidad por resonancia del anión carboxilato, $R - COO^-$, que ya se comentó anteriormente. Si hay sustituyentes que ceden electrones en el C carboxílico, disminuye la acidez (al hacerlo la polaridad del enlace O - H) y si hay sustituyentes que atraen electrones en ese C, aumenta la acidez.

Reacciones típicas como ácido son:

$$CH_3 - CH_2 - COOH \ + \ KOH \ \rightarrow \ CH_3 - CH_2 - COO^- \ K^+ \ + \ H_2O$$

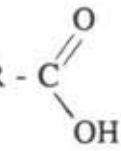
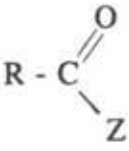
propanoato potásico

(A partir del propanoato sódico, se puede regenerar el ácido con un ácido fuerte).

$$2\ CH_3 - COOH + Zn\ (reductor) \rightarrow (CH_3 - COO)_2Zn + H_2$$

acetato de cinc

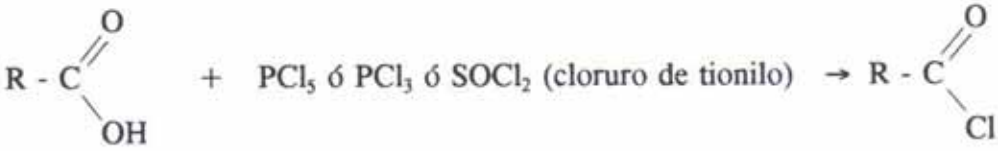
▣ Formación de derivados de ácido carboxílico por sustitución del grupo - OH por un agente nucleófilo.

En general, el grupo  se transforma en  , donde Z es:

Z : - X(halogenuros de ácido), - OOCR(anhidridos de ácido), - OR(ésteres), - NH_2 (amidas).

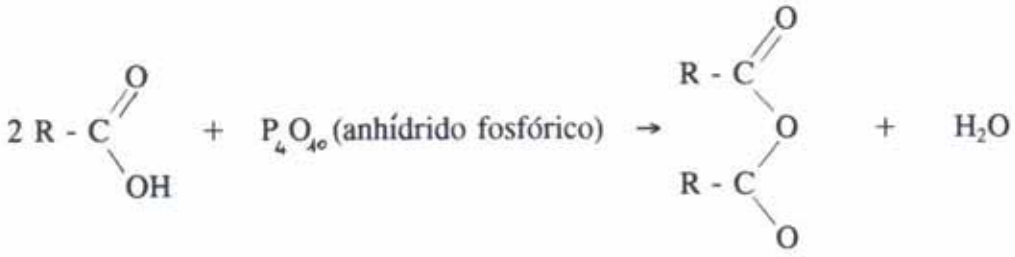
Según el tipo de sustituyente, la reacción varía, según se describe brevemente, con ejemplos:

▪ Halogenuros de ácido:

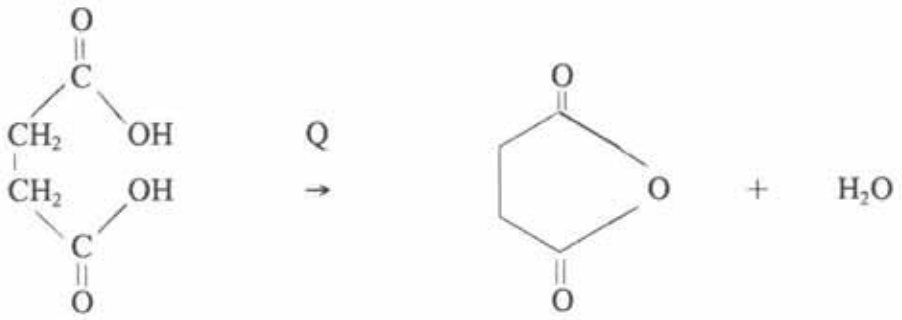


$CH_3 - COOH + PCl_3 \rightarrow CH_3 - COCl$ cloruro de etanoílo (o acetilo)

▪ Anhídridos de ácido:



Aparte de condensaciones intermoleculares de este tipo, también puede darse (en función de la geometría molecular) condensación intramolecular (en la propia molécula), como en los ejemplos:



ácido succínico
ó ácido butanodioico

anhídrido succínico

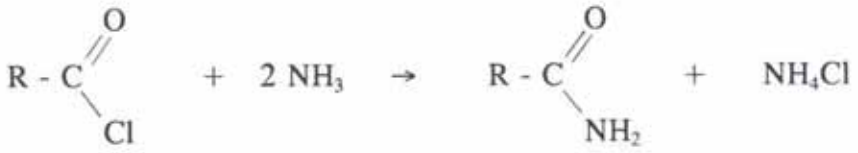
ácido ftálico

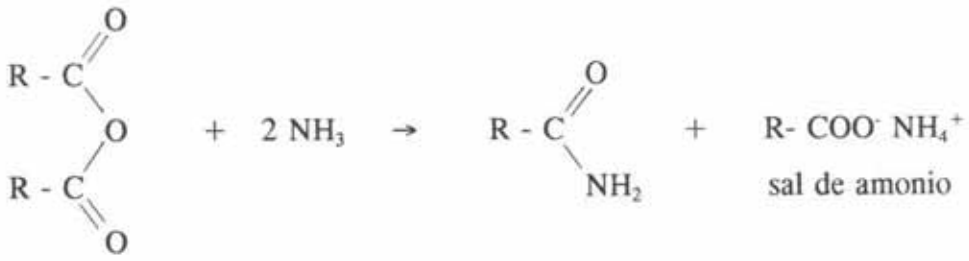
anhídrido ftálico

- Ésteres.

Es la reacción ácido + alcohol → éster + agua, ya descrita anteriormente varias veces.

- Amidas.





sal de amonio

▣ Reacciones de reducción.

$$R - COOH \xrightarrow{LiAlH_4} R - CH_2OH \quad \text{(alcohol primario)}$$

(hidruro de litio y aluminio)

Ejemplo:

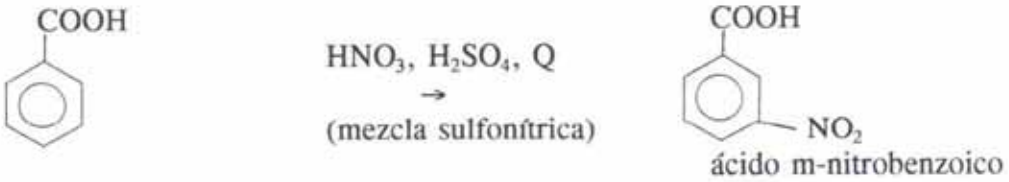
alcohol m-metilbencílico

▣ Reacciones de sustitución del H unido a un C α. Hay cierta debilidad del enlace C_α - H, de forma similar a lo que ocurre en aldehídos y cetonas.

$$CH_3 - COOH \xrightarrow{Cl_2 \,/\, \text{catalizador}} ClCH_2 - COOH$$

▣ Sustitución electrófila del anillo aromático.

En este tipo de reacciones, el grupo - COOH actúa como desactivante, orientando a meta.

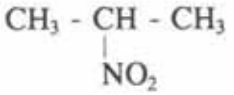


ácido m-nitrobenzoico

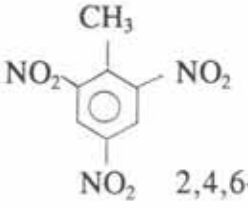
TEMA 18. COMPUESTOS ORGÁNICOS NITROGENADOS

18.1. Nitrocompuestos.

Los nitrocompuestos tienen el grupo funcional nitro, y como ya se indicó en el tema de los hidrocarburos, se formulan con el prefijo nitro:



2-nitropropano



2,4,6-trinitrotolueno (T.N.T.)

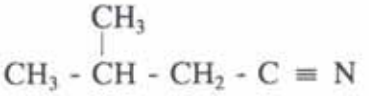
18.2. Nitrilos.

Los nitrilos presentan el grupo funcional ciano, - C ≡ N, y se formulan:

✓ Agregando la terminación nitrilo al nombre del hidrocarburo del que derivan.

✓ Como el nombre común del ácido que generan por hidrólisis, cambiando la terminación ico por nitrilo.

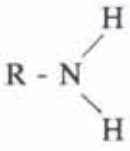
etanonitrilo o acetonitrilo

 3-metilbutanonitrilo

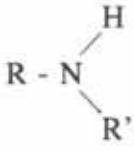
p-fluorbenzonitrilo

18.3. Nomenclatura y propiedades de aminas.

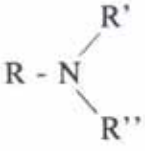
Las aminas, en función del número de carbonos que estén unidos al nitrógeno, pueden ser de tres tipos:



primarias



secundarias



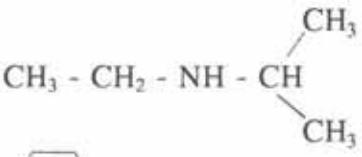
terciarias

Además, se clasifican en otros tres grupos:

- Alifáticas, si todos los grupos R anteriores son de cadena abierta.
- Aromáticas, si algún R es un anillo aromático.
- Heterocíclicas, si el nitrógeno forma parte de una estructura cíclica.

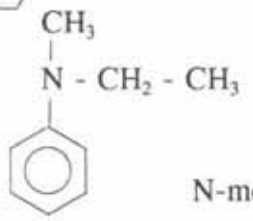
Se nombran como alquilaminas, siendo R el grupo alquil, y los sustituyentes R' y R'' delante, precedidos de N-. También se formulan indicando previamente todos los alquilos y terminando en -amina.

CH_3NH_2 metilamina

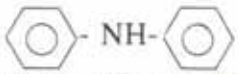


N-etilisopropilamina

fenilamina ó anilina

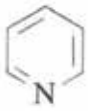


N-metil-N-etilanilina

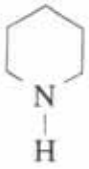


N-fenilanilina ó difenilamina

Las heterocíclicas reciben nombres comunes:

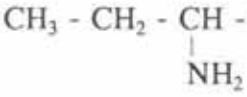


Piridina

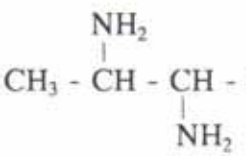


Piperidina

Si el grupo amina no es el principal, se usa el prefijo amino:



ácido 2-aminobutanoico

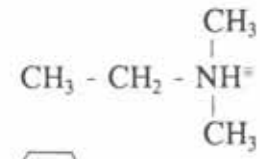


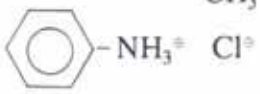
3,4-diamino-2-pentanol

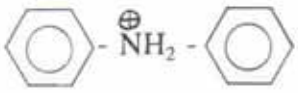
Las sales derivadas de aminas (al recibir un protón), se nombran como derivados del ion amonio (NH_4^+), reemplazando la palabra amina por amonio y anilina por anilinio. Las sales de amonio cuaternario (llamadas así por estar el átomo de nitrógeno unido a cuatro

átomos de carbono), son sales del tipo $R_4N^+ X^-$.

$(CH_3 - CH_2 - NH_3^{\oplus})_2SO_4^{\ominus}$ sulfato de etilamonio

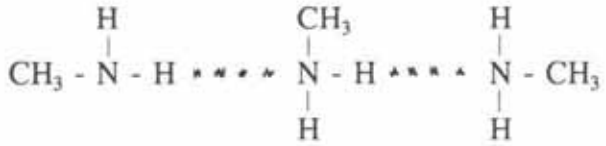

nitrato de N,N-dimetiletilamonio


cloruro de anilinio


N-fenilanilinio

Las aminas primarias y secundarias tienen puntos de ebullición menores que los alcoholes de similar número de átomos de C, por ser el N menos electronegativo que el O. Sin embargo, son mayores que los de los hidrocarburos correspondientes, debido a los enlaces de hidrógeno. En las terciarias, los puntos de ebullición son sólo algo mayores que en los hidrocarburos correspondientes porque no hay enlaces de hidrógeno.

Por ejemplo, en la metilamina se producen enlaces de hidrógeno del tipo:



Las aminas más sencillas son gaseosas en condiciones normales y solubles en agua. Las terciarias (a excepción de las de menor tamaño) son muy poco solubles en agua, aunque sus sales sí, porque se producen equilibrios de la forma:

$$R_3N \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R_3NH^+$$

insoluble en agua soluble en agua

18.4. Obtención de aminas.

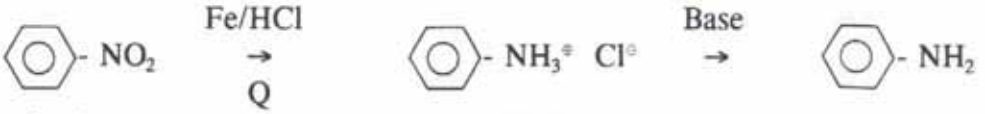
De las distintas formas de obtención de aminas, se señalan las siguientes:

▣ Amonólisis de alcoholes, con NH_3 y aminas.

$$NH_3 \xrightarrow[Al_2O_3/450\ ^oC]{CH_3OH} CH_3NH_2 \xrightarrow[Al_2O_3/450\ ^oC]{CH_3OH} (CH_3)_2NH \xrightarrow[Al_2O_3/450\ ^oC]{CH_3OH} (CH_3)_3N$$

metilamina dimetilamina trimetilamina

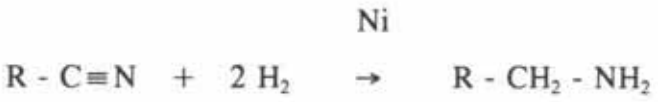
▣ Reducción de nitrocompuestos. Es uno de los métodos que se emplean para obtener la anilina, que es un compuesto muy utilizado, por ejemplo en la síntesis de colorantes.



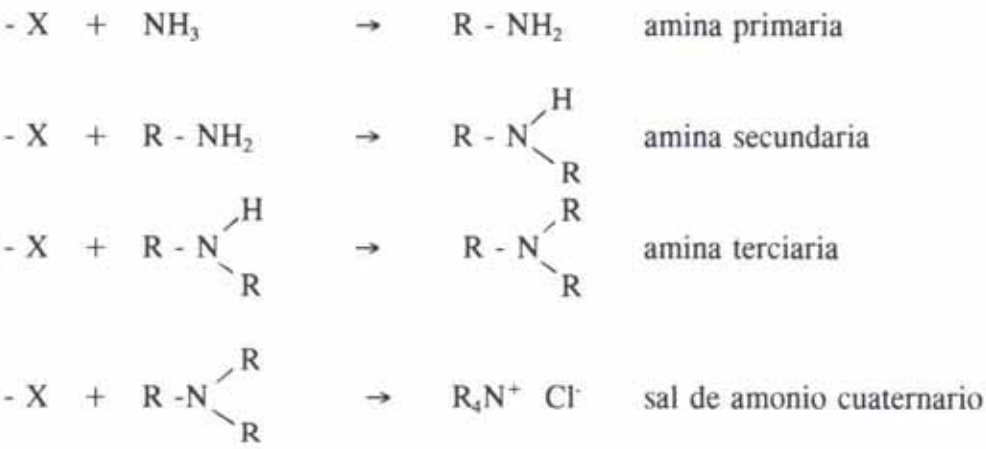
nitrobenceno cloruro de anilinio anilina

Esta reacción se puede dar también con H_2 en presencia del catalizador Pd.

▣ Reducción de nitrilos.

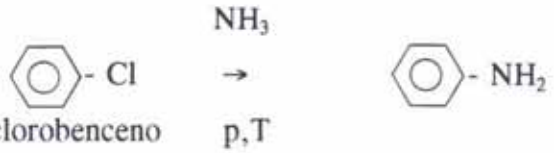


▣ A partir de halogenuros de alquilo, con NH_3 o aminas, en disolución acuosa o alcohólica. Es un ejemplo de reacción de sustitución nucleofílica.

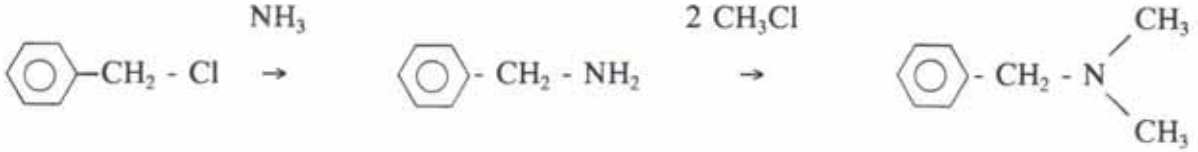


Se obtiene así una mezcla de aminas, que se separan por destilación fraccionada. Controlando las condiciones de reacción (exceso de R - X ó de NH_3) se varía el rendimiento.

Ejemplos:



clorobenceno



cloruro de bencilo bencilamina N,N-dimetilbencilamina

18.5. Reacciones de aminas.

Las aminas tienen cierto carácter nucleófilo y básico por el par de electrones no compartido del N, aunque por la polaridad $N^{\delta-} - {}^{\delta+}H$, ese H tiene cierto carácter ácido.

Las aminas aromáticas tienen mayor carácter ácido y menor carácter básico que las alifáticas, por causas análogas a las analizadas para alcoholes y fenoles.

Dentro de las reacciones de las aminas, algunas de las más importantes son:

▣ Reacciones como bases. Formación de sales.

$$R - \underset{\displaystyle R''}{\overset{}{N}} - R' \quad + \quad H_2O \quad \rightleftharpoons \quad R - \overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle R''}{\overset{|}{\underset{|}{N^{\oplus}}}}} - R' \quad + \quad OH^-$$

La constante de disociación como bases, K_b, disminuye en el sentido:

$$\underbrace{\text{Terciarias} > \text{Secundarias} > \text{Primarias}} > NH_3 > \text{Aromáticas}$$

K_b : $\quad 10^{-3} - 10^{-4} \qquad 1{,}8 \cdot 10^{-5} \qquad \sim 10^{-9}$

Aunque el orden varía por efectos de solvatación, se justifica esta variación por el efecto +I que ejercen las ramificaciones alquílicas (R) en los primeros casos, y por la deslocalización por resonancia del par de electrones no compartido en el caso de las aromáticas.

Una reacción como base típica es:

$$R - NH_2 + HCl \rightarrow R - NH_3^+ + Cl^-$$

$$\downarrow \text{NaOH}$$

$$R - NH_2 + H_2O + NaCl$$

[se regenera la amina]

Ejemplo:

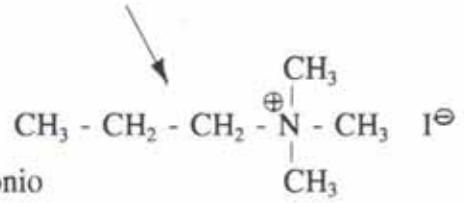
▣ N-alquilación de aminas.

Estas reacciones ya se han tratado anteriormente en la obtención de aminas; un ejemplo es:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - NH_2 \xrightarrow{CH_3I} CH_3 - CH_2 - CH_2 - NH - CH_3$$

propilamina — N-metilpropilamina

$\downarrow CH_3I$ en exceso

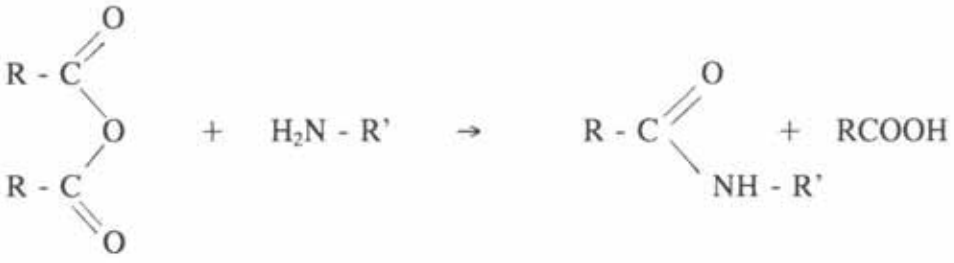


ioduro de N,N,N-trimetilpropilamonio

▣ N-acilación de aminas, excepto las terciarias, por no poseer H amínico, para conversión en amidas.

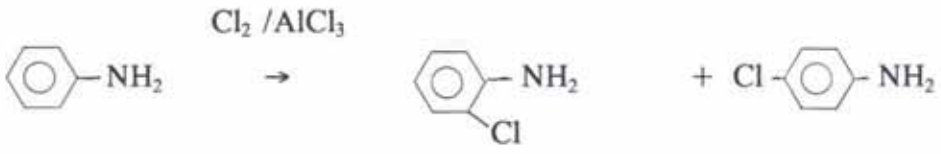
halogenuro de ácido amina amida N-sustituida

éster



anhídrido de ácido

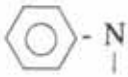
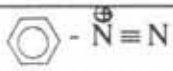
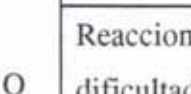
▣ Reacciones de sustitución electrófila en el anillo de aminas aromáticas. Los grupos - NH_2, - NHR y - NR_2 son activadores con orientación a orto y para. Así, por ejemplo, en la halogenación de la anilina, se obtiene:



▣ Reacciones con ácido nitroso.

Las aminas primarias, secundarias y terciarias se pueden distinguir entre sí, por su

reacción con HNO_2 a 0 °C. El ácido nitroso es inestable, por eso se genera con $NaNO_2$ y HCl en el momento de la reacción. Se obtienen los productos:

Aminas:	Primarias	Secundarias	Terciarias
Aromáticas 	 cloruro de benceno diazonio *	N-nitrosoaminas 	p-nitrosoderivados
Alifáticas	Sales de diazonio inestables, que dan: N_2 + R-OH + R-X + alquenos		Reaccionan con dificultad, para dar una mezcla compleja

* Este compuesto es un ejemplo de sal de diazonio

18.6. Reacciones de las sales de diazonio.

Como se aprecia en el cuadro anterior, por tratamiento de aminas aromáticas con ácido nitroso se obtienen sales de diazonio:

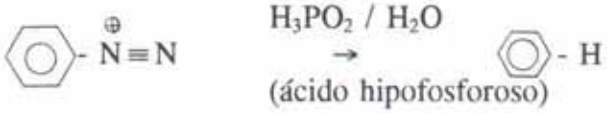
(sal de diazonio)

Estas sales son de mucho interés en Química Orgánica para aplicaciones como:

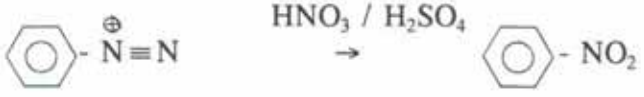
✓ Preparación de colorantes azocompuestos:

fenóxido

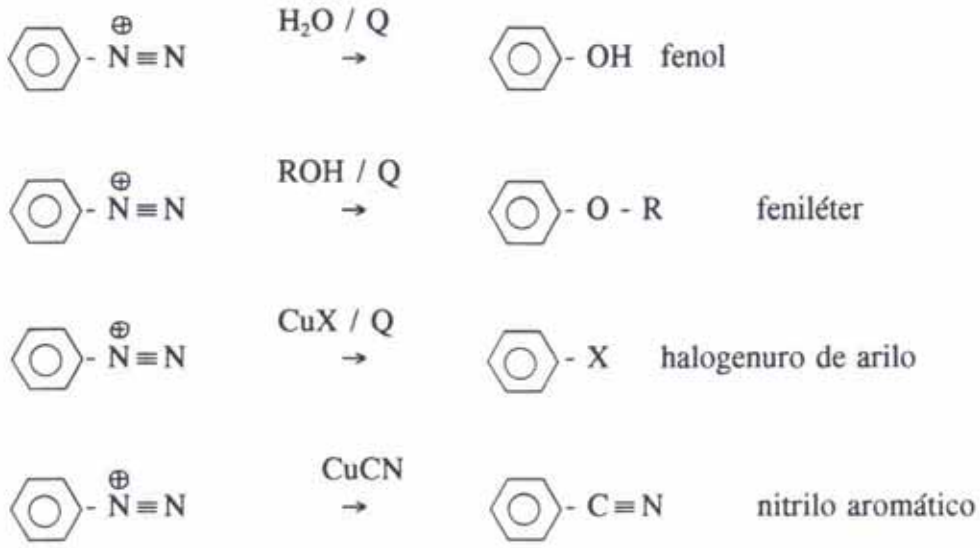
✓ Síntesis de compuestos aromáticos, dado que el grupo diazo se puede sustituir con facilidad por otros muchos:



(ácido hipofosforoso)

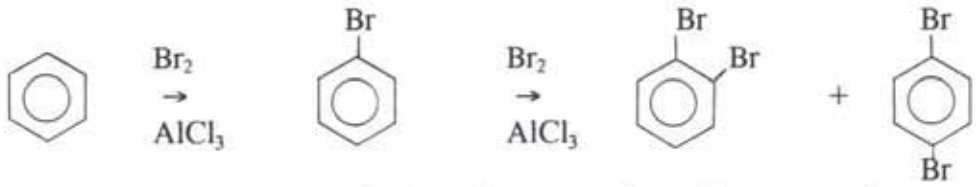


nitrocompuestos



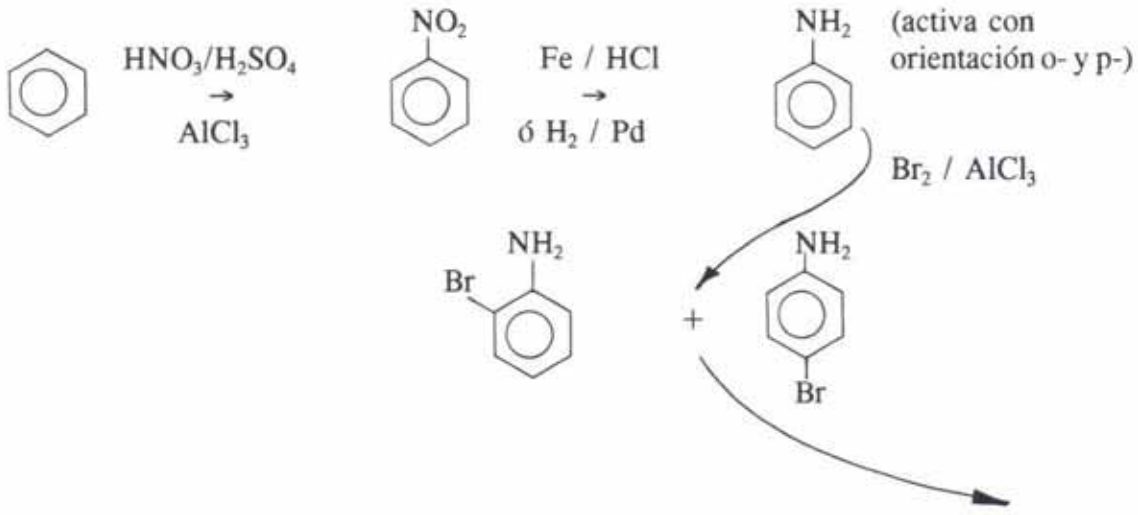
Seguidamente se ofrece un ejemplo que permite considerar la utilidad de las sales de diazonio en la síntesis de compuestos aromáticos.

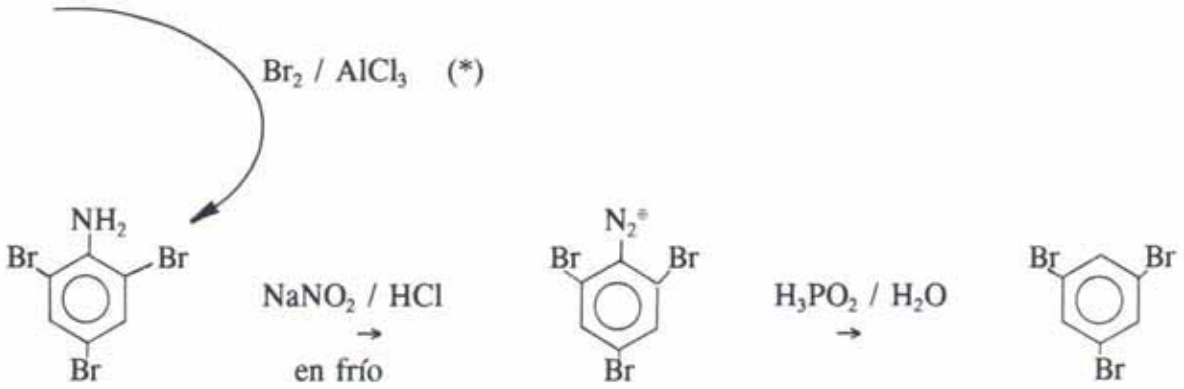
Para preparar 1,3,5-tribromobenceno a partir de benceno, no se puede proceder por bromación directa del benceno, dado que:



[Br desactiva, con orientación a o- y p-]

Si se procede vía sales de diazonio sí que se puede obtener:





(*) En ese paso, tanto el NH_2 como el Br orientan a o- y p-, pero el Br con desactivación.

BIBLIOGRAFÍA

Se incluye, por orden alfabético del primer autor, una relación de las obras más representativas empleadas en la realización de este texto, así como otras que se recomiendan para consulta. Se indica en cada caso el año de edición más reciente conocido por el autor. Se han dividido las referencias en tres tipos:

☞ : textos básicos, que en mayor o menor extensión abordan un nivel similar.

✍ : textos de problemas y cuestiones.

▶ : textos complementarios, indicados especialmente para ampliar conceptos.

▶ P. Ander y A.J. Sonessa, "Principios de Química. Introducción a los Conceptos Teóricos", Limusa, México (1993).

▶ J.A. Babor y J. Ibarz, "Química General Moderna", Marín, Barcelona (1983).

☞ J.C. Bailar, T. Moeller, J. Kleinberg, C.O. Guss, M.E. Castellion y C. Metz, "Química", Vicens-Vives, Barcelona (1983).

✍ F. Bermejo, M. Paz, A. Bermejo e I. Paz, "1000 Problemas Resueltos de Química General y sus Fundamentos Teóricos", Paraninfo, Madrid (1995).

▶ F.A. Cotton y G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Reverté, Barcelona (1988).

▶ H.R. Christen, "Fundamentos de Química Orgánica", Alhambra, Madrid (1983).

☞ R.E. Dickerson, H.B. Gray, M.Y. Darensbourg y D.J. Darensbourg, "Principios de Química", Reverté, Barcelona (1986).

✍ B. Douglas, D.H. McDaniel y J.J. Alexander, "Problemas de Química Inorgánica", Paraninfo, Madrid (1991)

✍ A. Fernández, J. Martínez Urreaga, M.C. Matías, M.J. Molina, G. Pinto y J.I. Zubizarreta, "Problemas de Química", Sección de Publicaciones de la E.T.S.I.I. de la Universidad Politécnica de Madrid, Madrid (1997).

✍ C. García, V. Ramón, I. Carrascal, M.L. Bañón y M. Pérez, "Química General en Cuestiones", Addison-Wesley Iberoamericana, Madrid (1990).

⇨ R.J. Gillespie, D.A. Humphreys, N.C. Baird y E.A. Robinson, "Química" (2 volúmenes), Reverté, Barcelona (1990).

✍ N.L. Glinka, "Problemas y Ejercicios de Química General", Mir, Moscú (1986).

⇨ E. Gutiérrez Ríos, "Química", Reverté, Barcelona (1985).

▶ E. Gutiérrez Ríos, "Química Inorgánica", Reverté, Barcelona (1990).

✍ J. Ibarz, "Problemas de Química General", Marín, Barcelona (1986).

▶ P.A. Javet, P. Lerch y E. Plattner, "Introduction à la Chimie pour Ingénieurs", Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausana (1995).

▶ Y. Jodakov, D.A. Epshtein y P.A. Gloriozov, "Química Inorgánica" (2 volúmenes), Mir, Moscú (1987).

✍ L.A. Katime, "Problemas de Química Superior", Urmo, Bilbao (1978).

▶ J.J. Lagowski, "Química Inorgánica Moderna", Reverté, Barcelona (1978).

▶ K.J. Laidler, "Chemical Kinetics", Harper and Row, Nueva York (1987).

⇨ J.F. Le Maréchal y L. Soulié, "Dictionnaire Pratique de la Chimie", Hatier, Bilbao (1985).

▶ I.N. Levine, "Fisicoquímica", McGraw-Hill, Bogotá (1983).

⇨ J.J. Lozano y J.L. Vigatá, "Fundamentos de Química General", Alhambra, Madrid (1985).

✍ R. Madroñero y E. Alvarez, "La Química Orgánica en Problemas", Alhambra, Madrid (1987).

⇨ B.H. Mahan y R.J. Myers, "Química. Curso Universitario", Addison-Wisley Iberoamerocana, Madrid (1990).

✍ H. Meislich, H. Nechamkin y J. Sharefkin, "Química Orgánica", McGraw-Hill, Madrid (1992).

⇨ J. Morcillo, "Temas Básicos de Química", Alhambra, Madrid (1990).

▶ T.R. Morrison y N.R. Boyd, "Química Orgánica", Fondo Educativo Interamericano, Bogotá (1985).

⇨ L. Pauling, "Química General", Aguilar, Madrid (1990).

▶ E. Peris y M. Montilla, "Temas de Química para Ingeniería Civil" (2 volúmenes), Universidad Politécnica de Valencia, Valencia (1987).

▶ G.C. Pimentel y J.A. Coonrod, "Oportunidades en la Química. Presente y Futuro", McGraw-Hill, México (1994).

✍ E. Quiñoá y R. Riguera, "Cuestiones y Ejercicios de Química Orgánica", McGraw-Hill, Madrid (1992).

▣ P. Rieger, "Electrochemistry", Prentice Hall, Nueva Jersey (1987).

✍ J.L. Rosenberg y L.M. Epstein, "Química General", McGraw-Hill, Madrid (1990).

✍ A. Ruiz, A. Pozas, J. López y M.B. González, "Química General", McGraw-Hill, Madrid (1994).

⇨ J.B. Russell y A. Larena, "Química", McGraw-Hill, Madrid (1988).

▣ B. Sabater, A. Nicolás y L. Fuentes, "Diccionario de Química", Anaya, Madrid (1985).

✍ M.J. Sienko, "Problemas de Química", Reverté, Barcelona (1989).

▣ L. Smart y E. Moore, "Solid State Chemistry", Chapman & Hall, Londres (1995).

▣ T.W.G. Solomons, "Química Orgánica", Limusa, México (1990).

▣ J.G. Stark y H.G. Wallace, "Chemistry Data Book. SI Edition", John Murray, Londres (1980).

▣ L.A. Tsvetkov, "Química Orgánica", Mir, Moscú (1987).

▣ F. Vinagre, M.R. Mulero y J.F. Guerra, "Cuestiones Curiosas de Química", Alianza Editorial, Madrid (1996).

▣ R.C. West y D.R. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, Boca Ratón, Florida (1996).

⇨ S.S. Zumdhal, "Chemistry", Heath and Company, Lexington (1986).

▣ Publicaciones periódicas:

- Revista inglesa trimestral "Education in Chemistry".
- Revista norteamericana trimestral "Chemical Engineering Education".
- Revista norteamericana mensual "Journal of Chemical Education".

DIRECCIONES DE INTERÉS EN LA RED INTERNET

En esta sección se sugieren algunas direcciones de la Red Internet que se consideran útiles para el aprendizaje de la Química a nivel universitario. Todas estas direcciones eran accesibles a través de Internet en Julio de 1998, pudiendo haber sufrido cambios con posterioridad. Se comenta brevemente el contenido de cada una de ellas para orientar en su utilización.

- http://138.100.72.157/CABECERAPAUTA.htm, o bien accediendo a la sección denominada Pauta, dentro del Departamento de Ingeniería Química Industrial, al que se accede desde http://www.etsii.upm.es. Es una colección de problemas desarrollada por los profesores que impartimos la asignatura de Química en la E.T.S.I. Industriales de la Universidad Politécnica de Madrid. Es muy recomendable para resolver problemas relacionados con los temas tratados en este texto. Además, gran parte de los problemas están tomados de exámenes de cursos anteriores. Es conveniente que se intenten resolver analizando los enunciados, sin acudir rápidamente a las soluciones propuestas.

- http://neon.chem.ox.ac.uk/vrchemistry, es un laboratorio virtual de la Universidad de Oxford, donde se pueden visualizar algunas prácticas interesantes. Las prácticas de laboratorio son esenciales en los cursos de Química pero, por problemas de tiempo esencialmente, no se suelen realizar en un número de sesiones suficiente, por lo que este tipo de direcciones en Internet son especialmente útiles como complemento didáctico.

- http://www.shef.ac.uk/chemistry/web-elements, es una tabla periódica con datos de interés de los diversos elementos. Está elaborada en la Universidad de Sheffield (Inglaterra) y ofrece enlaces a otras tablas periódicas.

- http://www.anachem.umu.se, del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Umeå (Suecia), dispone de información y otros enlaces interesantes en relación con la enseñanza de la Química.

- http://www.csc.fi/lul/chem/graphics.html, con el título de "Chemist's Art Gallery", y realizado por el "Center for Science Computing" de Finlandia, ofrece visualizaciones y animaciones de moléculas y reacciones químicas.

- http://webbook.nist.gov/chemistry, del "National Institute of Standards and Technology" de Estados Unidos, contiene datos termodinámicos y de todo tipo de propiedades físicas y químicas de elementos y compuestos.

- http://www.relaq.mx, de la Red Latinoamericana de Química, ofrece información y direcciones útiles, para favorecer la comunicación entre personas relacionadas con la Química en América Latina.

- http://jchemed.chem.wisc.edu. Es la dirección de la revista "Journal of Chemical Education", publicada en Estados Unidos, donde se ofrecen informaciones interesantes para la enseñanza y el aprendizaje de la Química.

- http://iupac.org, informa de las actividades desarrolladas por la "International Union of Pure and Applied Chemistry" (la conocida IUPAC).

- http://www.chinooksedge.ab.ca/bowden/highschool/chem/chem.html, es un enlace con demostraciones, lecciones, cuestiones y otros aspectos de Química, ofrecido por la "Bowden Grandview School" de Canadá. Además, ofrece enlaces similares para el aprendizaje de otras Ciencias.