

# Química fácil

Para **Bachillerato** y acceso a la Universidad

Francisco Navarro González



# Química fácil

Para **Bachillerato** y acceso a la Universidad



Francisco Navarro González



ESPASA

# **MATERIA Y TRANSFORMACIONES QUÍMICAS**

# 1. PROPIEDADES DE LA MATERIA

⇨ Los cuerpos que nos rodean están compuestos de diferentes tipos de sustancias. Sean cuales sean estas sustancias, que llamamos genéricamente materia, presentan una serie de **PROPIEDADES** comunes, y que vamos a enumerar a continuación:

- ⇨ Se llama **masa** de un cuerpo a la cantidad de materia que contiene. La masa determina el comportamiento físico del mismo, pues con ella está relacionada la fuerza gravitatoria y la propiedad de inercia.
- ⇨ Por otro lado, los cuerpos ocupan una cantidad de espacio. A dicha cantidad la denominamos **volumen** del cuerpo.
- ⇨ Definimos la **densidad** de un cuerpo como la cantidad de masa por unidad de volumen, o dicho de otra forma al cociente entre ambos:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

En el sistema internacional las unidades en las que se miden la masa, el volumen y la densidad son el kilogramo (kg), el metro cúbico (m<sup>3</sup>) y los kilogramos por metro cúbico (kg/m<sup>3</sup>) respectivamente.

# 2. CLASIFICACIÓN DE LAS SUSTANCIAS

Las sustancias que podemos observar en la naturaleza se dividen en sustancias puras y mezclas.

☞ Se llaman **SUSTANCIAS PURAS** a aquellas que no se pueden descomponer mediante procedimientos físicos sencillos (calentamiento, sometimiento a campos magnéticos, etc.) en otras sustancias.

Dentro de las sustancias puras puede darse el caso de que mediante procesos químicos podamos descomponer la sustancia pura en otras más simples.

⇒ Si ello es posible, la sustancia se llama **compuesto**.

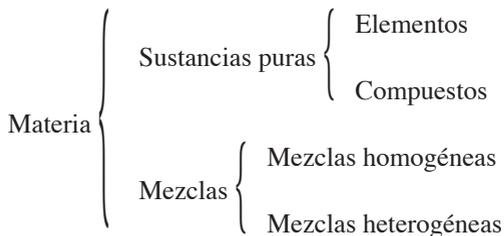
⇒ En caso contrario, la sustancia se llama **elemento**.

☞ Se llaman **MEZCLAS** a las sustancias que resultan de la combinación de varias sustancias puras, siendo posible la separación de estas sustancias utilizando procedimientos físicos.

⇒ Una mezcla se llama **homogénea** si dos partes cualesquiera de la misma tienen exactamente las mismas propiedades y características (por ejemplo, sal disuelta en un agua).

⇒ Una mezcla se dice **heterogénea** si las propiedades de dos partes de dicha mezcla pueden tener propiedades diferentes (como un montón de arena mezclada con serrín).

Podemos resumir lo anterior en el siguiente cuadro:



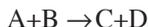
### 3. REACCIONES QUÍMICAS

☞ Se llama **REACCIÓN QUÍMICA** a cualquier proceso en el que unas sustancias se transforman en otras. Es decir, en una reacción química hay unas sustancias que desaparecen y otras que se forman.

⇒ Se llaman **reaccionantes** o **reactivos** a las que inicialmente toman parte en la reacción química.

⇒ Se llaman **productos** a las sustancias que se obtienen de la reacción.

Una reacción química se representa escribiendo a la izquierda los reactivos y a la derecha los productos. Esta expresión recibe el nombre de **ecuación química** de la reacción:



La flecha indica el sentido de la reacción, es decir, cuáles son los reactivos que se transforman en los productos. Este tipo de reacciones recibe el nombre de **irreversibles**.

Hay algunas reacciones en las que los productos pueden volver a convertirse en los reactivos. Estos tipos reciben el nombre de **reacciones reversibles**, y se representan en una ecuación cambiando la flecha anterior por una flecha de doble sentido.

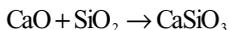
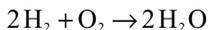


#### *CLASIFICACIÓN DE LAS REACCIONES QUÍMICAS*

☞ Las reacciones químicas se **CLASIFICAN** en:

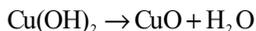
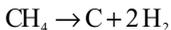
⇒ **Reacciones de combinación**

Son aquellas en las que varios reactivos dan lugar a un compuesto resultante.



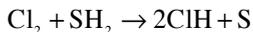
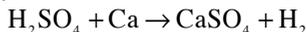
### ⇒ Reacciones de descomposición

Al contrario que las anteriores. En ellas un compuesto da lugar a varios productos.



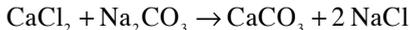
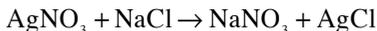
### ⇒ Reacciones de sustitución simple

Un elemento desplaza a otro en un compuesto.

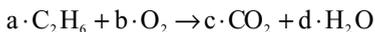


### ⇒ Reacciones de doble sustitución

En este tipo de reacciones dos elementos se desplazan mutuamente de dos compuestos.



☞ Se llama **AJUSTAR UNA ECUACIÓN QUÍMICA** a escribirla (como las anteriores) de forma que el número de átomos de cada elemento en la parte izquierda sea igual al de la parte derecha de la ecuación. Una forma sencilla de hacerlo es escribiendo unos coeficientes en cada compuesto e igualando los átomos de cada elemento, resolviendo después el sistema de ecuaciones:



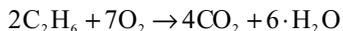
Igualando para cada elemento:

$$\left. \begin{array}{l} \text{C} \quad 2 \cdot a = c \\ \text{O} \quad 2 \cdot b = 2 \cdot c + d \\ \text{H} \quad 6 \cdot a = 2 \cdot d \end{array} \right\} \rightarrow \left. \begin{array}{l} c = 2 \cdot a \\ b = \frac{7}{2} \cdot a \\ d = 3 \cdot a \end{array} \right\}$$

Todos los valores dependen de uno (en este caso a), al que damos un valor que haga desaparecer los coeficientes fraccionarios. En nuestro caso, haremos  $a = 2$ ;

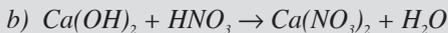
$$a = 2; b = 7; c = 4; d = 6$$

con lo que la ecuación ajustada es:

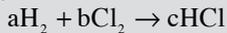


 Ejemplo:

✍ Ajustar las siguientes ecuaciones químicas:



**a)**



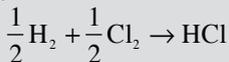
Para cada elemento tenemos que:

$$H \quad 2a = c$$

$$Cl \quad 2b = c$$

Dando a c el valor  $c = 1$ , nos queda que  $a = \frac{1}{2}$ ,  $b = \frac{1}{2}$

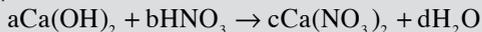
Quedando:



Aunque esta expresión es correcta, es mejor evitar las fracciones, por lo que multiplicamos por dos quedando la ecuación como:



**b)**



Las ecuaciones son ahora:

$$\text{Ca} \quad a = c$$

$$\text{O} \quad 2a + 3b = 6c + d$$

$$\text{H} \quad 2a + b = 2d$$

$$\text{N} \quad b = 2c$$

Sustituyendo a partir de las ecuaciones del Ca y el N, nos queda:

$$\text{O} \quad 2c + 3 \cdot 2c = 6c + d \rightarrow 8c - 6c = 2c = d$$

$$\text{H} \quad 2c + 2c = 2d \rightarrow 4c = 2d \rightarrow 2c = d$$

Estas dos ecuaciones conducen a la misma igualdad. Como todas las variables están en función de c, podemos dar a esta el valor 1, quedando:

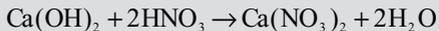
$$c = 1$$

$$a = c = 1$$

$$b = 2c = 2$$

$$d = 2c = 2$$

La ecuación queda como:



c)



El sistema de ecuaciones es:

$$\text{N} \quad a = c$$

$$\text{H} \quad 3a + b = 4c$$

$$\text{Cl} \quad b = c$$

Vuelve a ocurrir que el sistema depende de una de las variables, por lo que podemos darle un valor como  $c = 1$ , quedando  $a = 1$  y  $b = 1$ :



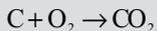
## LEYES DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

☞ Se llaman **LEYES ESTEQUIOMÉTRICAS** o **PONDERALES** a unas leyes que se aplican a las reacciones químicas, y que consideran las masas de las sustancias que reaccionan.

⇒ **Ley de conservación de la masa (o ley de Lavoisier)**. Esta ley simplemente nos dice que la masa de los compuestos que forman parte de la reacción se conserva, es decir, la masa total de los reactivos será igual a la de los productos. La masa no desaparece, se conserva.

 Ejemplos:

☞ *En la reacción que aparece a continuación se combinan 6 g de carbono con 16 g de oxígeno. ¿Cuántos g de dióxido de carbono se formarán?*



Como sabemos que la masa se conserva a ambos lados de la ecuación, si reaccionan 22 g de reactivos, se formará la misma cantidad de productos, en este caso solamente el  $\text{CO}_2$ . Dicho de otra forma:

$$m_{\text{C}} + m_{\text{O}_2} = m_{\text{CO}_2} \rightarrow m_{\text{CO}_2} = 6 + 16 = 22 \text{ g}$$

☞ *En la misma reacción anterior, ¿cuántos gramos de oxígeno habrán reaccionado con 30 g de carbono si tenemos 110 g de dióxido y no han sobrado reactivos?*

Igualando las masas de productos y reactivos:

$$m_{\text{C}} + m_{\text{O}_2} = m_{\text{CO}_2} \rightarrow 30 + m_{\text{O}_2} = 110$$

Despejando la masa de oxígeno queda:

$$m_{\text{O}_2} = 110 - 30 = 80 \text{ g}$$

⇒ **Ley de las proporciones definidas (o ley de Proust)**. Si para formar 36 gramos de agua necesitamos 4 gramos de hidrógeno, esta ley nos dice que para el doble de agua usaremos el doble de hidrógeno, y para la mitad de agua la mitad de hidrógeno.

El enunciado más formal nos dice que las cantidades de elementos que reaccionan para dar un compuesto son fijas entre sí.

 Ejemplos:

✎ Si 40 g de  $\text{SO}_3$  reaccionan con 9 g de agua, ¿cuántos g de  $\text{H}_2\text{O}$  harán falta para conseguir agotar completamente 144 g de  $\text{SO}_3$ ?



La ley de Proust dice que la relación entre las masas que reaccionan es una constante. O sea:

$$\frac{m_{\text{SO}_3}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \text{cte.}$$

Aplicando esto:

$$\frac{40 \text{ g SO}_3}{9 \text{ g H}_2\text{O}} = \frac{144 \text{ g SO}_3}{m_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Despejando la masa de agua:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{144 \cdot 9}{40} = 32,4 \text{ g}$$

✎ Si tenemos 26 g de  $\text{SO}_3$  y 14 g de  $\text{H}_2\text{O}$ , ¿cuántos g de ácido se formarán?

Sabemos que 40 g de  $\text{SO}_3$  reaccionan con 9 g de agua, y usando la ley de las proporciones definidas, como en el ejemplo anterior, podemos saber la masa de  $\text{SO}_3$  que reaccionará con los 14 g de agua presentes.

$$\frac{40 \text{ g SO}_3}{9 \text{ g H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{SO}_3}}{14 \text{ g H}_2\text{O}} \rightarrow m_{\text{SO}_3} = \frac{40 \cdot 14}{9} = 62,2 \text{ g}$$

Pero no hay disponible tanto  $\text{SO}_3$ , por lo que no reaccionará todo, sólo podrán reaccionar los 26 g presentes. Con esta cantidad reaccionarán:

$$\frac{40 \text{ g SO}_3}{9 \text{ g H}_2\text{O}} = \frac{26 \text{ g SO}_3}{m_{\text{H}_2\text{O}}} \rightarrow m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{26 \cdot 9}{40} = 5,85 \text{ g}$$

Es decir, sobrarán  $14 - 5,85 = 8,15$  g de agua.

Se formarán, por tanto:

$$5,85 + 26 = 31,85 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

⇒ **Ley de las proporciones múltiples (o ley de Dalton)**. Esta ley se usa cuando dos elementos se pueden combinar para formar varios productos diferentes. La relación entre las cantidades de un elemento que se combinan con una cantidad fija del otro es una relación entre números enteros (1:2, 2:3, etc.).

 Ejemplo:

✍ *El oxígeno y el cobre se pueden combinar formando dos óxidos diferentes. En la formación del primero reaccionan 60 g de cobre con 15 g de oxígeno, mientras que en el segundo, 88 g de cobre reacciona con 11 g de oxígeno. ¿Se cumple la ley de Dalton?*

Tenemos que averiguar qué cantidad de oxígeno reacciona con una cantidad fija de cobre (por ejemplo, 32 g, aunque cualquier otra cantidad es válida).

$$\text{OX.I} \quad \frac{15 \text{ g O}}{60 \text{ g Cu}} = \frac{m_o}{32 \text{ g Cu}} \rightarrow m_o = \frac{15 \cdot 32}{60} = 8 \text{ g O}$$

$$\text{OX.II} \quad \frac{11 \text{ g O}}{88 \text{ g Cu}} = \frac{m_o}{32 \text{ g Cu}} \rightarrow m_o = \frac{11 \cdot 32}{88} = 4 \text{ g O}$$

Comparando las cantidades que reaccionan con una dada de Cu (32 g), resulta que la relación entre ellas es:

$$\frac{m_{\text{OX.I}}(\text{O})}{m_{\text{OX.II}}(\text{O})} = \frac{8}{4} = \frac{2}{1}$$

Si las leyes estequiométricas se ocupaban de las relaciones entre las masas de los diferentes elementos que tomaban parte en una reacción química, la **ley de los volúmenes de combinación o ley de Gay-Lussac**, estudia la relación entre los volúmenes de los elementos gaseosos que reaccionan, y pertenece a las llamadas **leyes volumétricas (de volumen)**.

La ley de los volúmenes de combinación (aplicable a reacciones entre gases, recuérdalo), nos dice que los volúmenes de gases que intervienen en una reacción (en las mismas condiciones de presión y temperatura), guardan entre sí una relación de números enteros sencillos.

 Ejemplo:

✂ ¿Cuántos litros de oxígeno, entre las siguientes respuestas (7,532 L, 1 L, 5,467 L), reaccionarán con 1 L de nitrógeno para dar 2 L de NO?

Sabemos que la relación ha de ser de números enteros sencillos, lo que quiere decir que la única respuesta válida es 1 L.

## ***TEORÍA ATÓMICA DE DALTON***

En 1808, Dalton enunció su teoría. En dicha teoría suponía que:

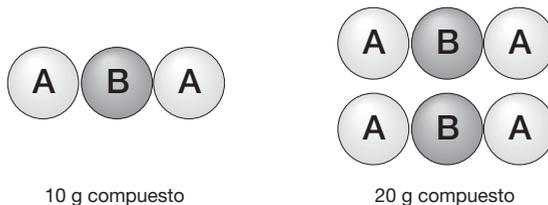
- ⇒ Los elementos químicos están formados por partículas llamadas **átomos**. Los átomos de un elemento químico son iguales entre sí.
- ⇒ Los compuestos están formados por átomos que se unen de alguna manera entre ellos.
- ⇒ En una reacción química los **átomos no se crean ni se destruyen**.

A partir de estas características, es fácil explicar las leyes estequiométricas que hemos estudiado antes:

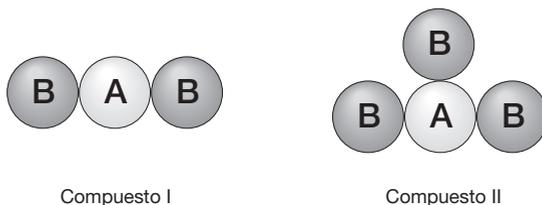
☞ **LEY DE LAVOISIER**. Si los átomos no se crean ni se destruyen, debe haber antes de la reacción el mismo número que después, con lo que la masa de los productos es igual que la masa de los reactivos.

Las cantidades de cada elemento químico que interviene en la reacción deben conservarse antes y después de la misma. Como consecuencia de esta ley, las ecuaciones deben estar ajustadas, es decir, para un elemento cualquiera, el número de átomos que interviene debe ser igual antes y después.

☞ **LEY DE PROUST.** Los compuestos están formados por la unión de átomos de forma que siempre se unen el mismo número de átomos (porque si no estaríamos hablando de compuestos diferentes). Como esta relación entre el número de átomos es fija, las masas también guardarán una relación fija, pues para el doble de compuesto hará falta el doble de átomos de cada elemento, e igual para el triple, la mitad, etc.



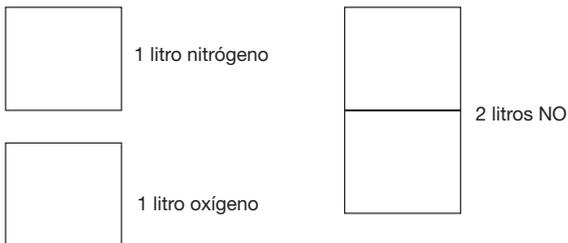
☞ **LEY DE DALTON.** Esta ley la podemos explicar fácilmente con un ejemplo. Imagina que los elementos de A y B se combinan para formar dos compuestos de forma que en el primero un átomo de A se combina con dos átomos de B, y en el segundo un átomo de A se combina con tres de B. La relación entre las masas de B que se combinan con una determinada masa de A será la que hay entre el número de átomos, es decir, 2:3



## ***HIPÓTESIS DE AVOGADRO***

La hipótesis de Avogadro sirvió para poner de acuerdo la teoría atómica con la ley de los volúmenes de combinación.

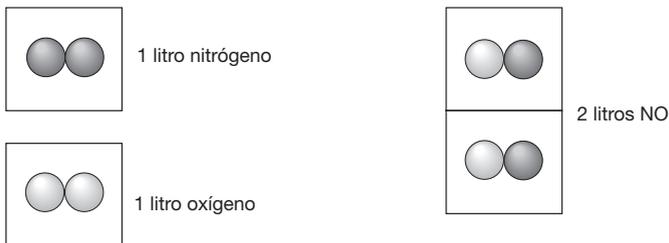
Si tenemos 1 l de oxígeno y 1 l de nitrógeno, se forman 2 l de NO, lo que parece bastante natural.



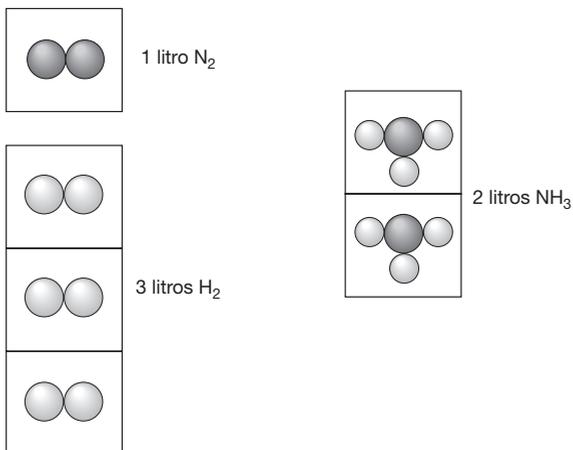
Sin embargo, cuando reacciona 1 l de nitrógeno con 3 l de hidrógeno, se forman 2 l de amoníaco. ¿Por qué desaparecen dos litros en la reacción?



Avogadro afirmó que los átomos de los elementos, al estar en estado gaseoso, se agrupan formando moléculas.



Así es más fácil comprender el porqué de las cantidades que reaccionaban en el ejemplo anterior.



## ***MASAS ATÓMICAS Y MOLECULARES***

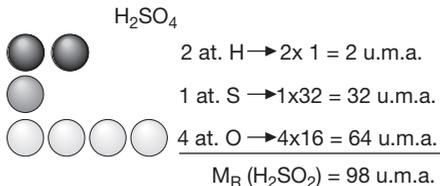
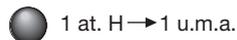
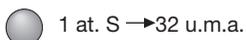
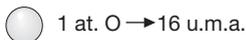
☞ Se llama **MASA ATÓMICA** de un elemento a la masa de un átomo de ese elemento medida en una unidad especial, la unidad de masa atómica.

La unidad de masa atómica (u.m.a.) es la masa de un átomo de carbono dividida entre 12 y corresponde aproximadamente a  $1,66 \cdot 10^{-27}$  kg.

Así, la masa atómica del oxígeno es 15,9994 uma (se suele redondear a 16), la del nitrógeno es 14,0069 uma (14 en la práctica), etc.

Cuando tenemos un compuesto formado por varios elementos, la fórmula química que nos lo describe nos permite calcular su masa molecular.

☞ Se llama **MASA MOLECULAR** de un compuesto a la masa en u.m.a. de una molécula de dicho compuesto, y se calcula sumando las masas atómicas de los átomos que la forman.

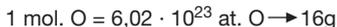
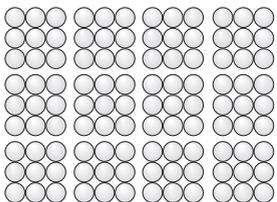
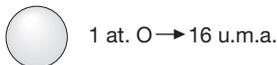


## NÚMERO DE AVOGADRO. MOL

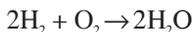
☞ Se llama **NÚMERO DE AVOGADRO** a la cantidad  $6,02 \cdot 10^{23}$ .

Las masas atómicas y moleculares son muy pequeñas para poder ser manejadas. Por eso han de buscarse otras formas de medir cantidades de sustancias. Se introduce así el **mol** como la cantidad de un elemento o compuesto en el que hay el número de Avogadro de átomos o moléculas.

¿Por qué este número? ¿Y quién va a poder contar los átomos o moléculas? Pues bien, se toma este número porque para cualquier compuesto esa cantidad de moléculas pesa lo mismo que su masa atómica o molecular, pero expresada en gramos. Es decir,  $6,02 \cdot 10^{23}$  átomos de oxígeno pesan 15,9994 g,  $6,02 \cdot 10^{23}$  átomos de nitrógeno 14,0069 g y  $6,02 \cdot 10^{23}$  moléculas de agua 18,01534 g.



En una ecuación química, los coeficientes de cada compuesto nos dicen los átomos o moléculas que reaccionan, pero también el número de moles. Por ejemplo, en la siguiente reacción,



si dos moléculas de  $H_2$  reaccionan con una molécula de  $O_2$ , con  $6,02 \cdot 10^{23}$  moléculas (1 mol) de oxígeno reaccionarán  $2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$  moléculas (2 moles) de hidrógeno.

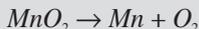
## CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS

☞ Son cálculos en los que se trabaja con las masas de los compuestos que toman parte en la reacción.

A continuación veremos unos ejemplos de este tipo de cálculos.

 Ejemplo:

☞ En la siguiente reacción de descomposición:



¿Qué cantidad de manganeso se obtiene a partir de 100 kg del óxido?

De la ecuación se sabe que 1 mol de  $MnO_2$  ( $55 + 2 \cdot 16 = 87$  g) da lugar a 1 mol de Mn (55 g). La cantidad que se obtiene a partir de 100 kg del óxido es:

$$100.000 \text{ g } MnO_2 \cdot \frac{55 \text{ g } Mn}{87 \text{ g } MnO_2} = 63.218 \text{ g } Mn \approx 63 \text{ kg } Mn$$

☞ Se llama **composición centesimal** de una sustancia al porcentaje en masa de cada elemento que forma parte de dicho compuesto:

$$\% \text{ el. A} = \frac{\text{átomos A} \cdot \text{masa atómica A}}{\text{masa molecular compuesto}} \cdot 100$$

 Ejemplo:

☞ ¿Cuál es la composición centesimal del ácido sulfúrico  $H_2SO_4$ ?

Consiste en comparar las masas presentes de cada elemento y la masa total, calculando qué porcentaje corresponde a cada uno de estos elementos. Para ello, calculamos las masas moleculares:

$$M_R(H) = 1 \quad M_R(S) = 32 \quad M_R(O) = 16$$

$$M_R(H_2SO_4) = 2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 98$$

$$\% \text{ H} = \frac{2 \cdot 1}{2 \cdot 1 + 4 \cdot 16 + 32} \cdot 100 = \frac{2}{98} \cdot 100 = 2 \%$$

$$\% \text{ O} = \frac{4 \cdot 16}{2 \cdot 1 + 4 \cdot 16 + 32} \cdot 100 = \frac{64}{98} \cdot 100 = 65,3 \%$$

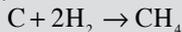
$$\% \text{ H} = \frac{1 \cdot 32}{2 \cdot 1 + 4 \cdot 16 + 32} \cdot 100 = \frac{32}{98} \cdot 100 = 32,7 \%$$

En una reacción química, hemos visto que la relación entre las cantidades de los compuestos que reaccionan es fija. Si tenemos dos compuestos y los hacemos reaccionar, puede ser que uno de ellos se agote completamente, y quede una cantidad sobrante del otro. El reactivo que se ha agotado recibe el nombre de **reactivo limitante**, porque es el que limita la cantidad de producto obtenida (no puede producirse más).

Vimos un ejemplo de esto al resolver el ejercicio de la ley de Proust

 Ejemplo:

≠ En un experimento tenemos 48 g de C y 34 g de H<sub>2</sub> que se ponen a reaccionar para formar metano. ¿Cuál es el reactivo limitante? ¿Qué cantidad del otro elemento queda sin reaccionar?



De la ecuación se sabe que 1 mol de C (12 g) reacciona con 2 moles de H<sub>2</sub> (2·2 = 4 g). Entonces, una simple regla de tres nos da la cantidad de C que debe reaccionar con 34 g de H<sub>2</sub>:

$$34 \text{ g H}_2 \cdot \frac{12 \text{ g C}}{4 \text{ g H}_2} = 102 \text{ g C}$$

Como de C sólo disponemos de 48 g éste es el reactivo limitante. Al gastarse todo el C, tenemos que saber cuanto H<sub>2</sub> se consume:

$$48 \text{ g C} \cdot \frac{4 \text{ g H}_2}{12 \text{ g C}} = 16 \text{ g H}_2$$

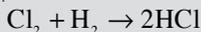
de forma que sobran 34 – 16 = 18 g de H<sub>2</sub>

Cuando tiene lugar una reacción química, sobre todo a escala industrial, suele ocurrir que los reactivos no reaccionan completamente por diversas causas. Se llama **rendimiento** (medido en porcentaje) de una reacción química a la relación entre la cantidad de producto obtenida y la cantidad se calcula teóricamente:

$$\eta = \frac{\text{masa obtenida}}{\text{masa teórica}} \cdot 100$$

 Ejemplo:

✍ *En una instalación industrial de generación de ácido clorhídrico, según la siguiente reacción, se obtienen 700 g del mismo por cada kilo de cloro gaseoso que se pone a reaccionar. ¿Cuál es el rendimiento de la reacción?*



La ecuación nos dice que 1 mol de  $\text{Cl}_2$  ( $M_R = 70 \text{ g}$ ) produce 2 moles de  $\text{HCl}$  ( $2 \cdot M_R (\text{HCl}) = 2 \cdot 36 = 72 \text{ g}$ ).

Teóricamente, con 1 kg de cloro gaseoso debemos obtener:

$$1.000 \text{ g Cl}_2 \cdot \frac{72 \text{ g ClH}}{70 \text{ g Cl}_2} = 1.029 \text{ g ClH}$$

El rendimiento de la reacción se calcula dividiendo la cantidad real obtenida entre la teórica:

$$\eta = \frac{700}{1029} \cdot 100 = 68\%$$

## 4. ESTADOS DE AGREGACIÓN DE LA MATERIA

☞ La materia puede encontrarse en la naturaleza en tres estados diferentes, llamados **ESTADOS DE AGREGACIÓN**, caracterizándose cada estado por unas propiedades determinadas:

⇒ **SÓLIDOS:**

En el estado sólido, la materia tiene una **forma definida**, aunque pueda deformarse aplicando fuerzas sobre ella.

Al calentar un sólido se **dilata** en una **cantidad pequeña** respecto del volumen inicial que ocupaba.

Un sólido se comprime con mucha dificultad, y presenta una **densidad alta** en comparación con los otros posibles estados de la materia.

⇒ **LÍQUIDOS:**

En el estado líquido, la principal característica de la materia es la **fluidez**, lo que origina que un líquido no tenga una forma definida, adopta la del recipiente que lo contiene.

Por otro lado, un líquido también sufre **variación** en su **volumen** cuando se le calienta o enfría, aunque esta variación como ocurría en el caso de los sólidos es de pequeña magnitud.

Respecto a la respuesta de un líquido frente a la aplicación de una **presión**, resulta comprimible, aunque con dificultad y en pequeña proporción.

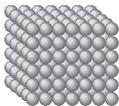
Por último, la **densidad** de un líquido es de un valor medio.

⇒ **GASES:**

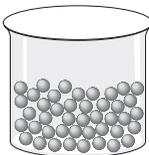
El estado gaseoso comparte con el estado líquido la propiedad de la **fluidez**, con la diferencia de que un líquido ocupa sólo una parte del recipiente que lo acoge, mientras que un gas ocupa todo el volumen disponible, con lo que tiende a expandirse todo lo posible.

Los gases pueden **comprimirse** con mucha más facilidad que los sólidos y los líquidos, y sólo para volúmenes muy pequeños empieza a costar trabajo esta compresión.

La **densidad** de los gases es muy **pequeña**, porque como hemos dicho, ocupan un volumen grande comparado con los correspondientes sólidos o líquidos.



Sólido



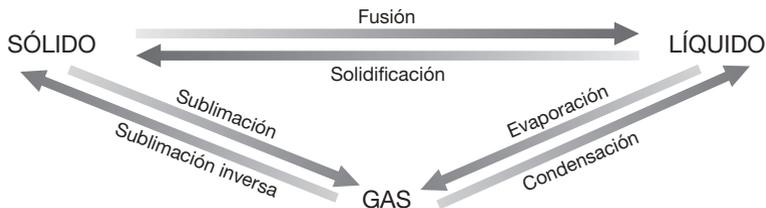
Líquido



Gas

## CAMBIOS DE ESTADO

La materia puede estar en cualquiera de los tres estados, dependiendo de las condiciones en las que se encuentre. El paso de un estado a otro recibe el nombre de **cambio de estado**, y en función de los estados inicial y final, recibe un nombre determinado.



Los procesos de evaporación, fusión y sublimación absorben energía del entorno, mientras que los de condensación, solidificación y el paso directo de gas a sólido se realizan desprendiendo calor.

Las cantidades de calor necesarias para provocar el cambio de estado de 1kg de materia reciben el nombre de **calor latente de fusión** ( $L_{fus}$ ), **calor latente de vaporización** ( $L_{vap}$ ) y **calor latente de sublimación** ( $L_{sub}$ ), dependiendo de cual sea el proceso considerado.

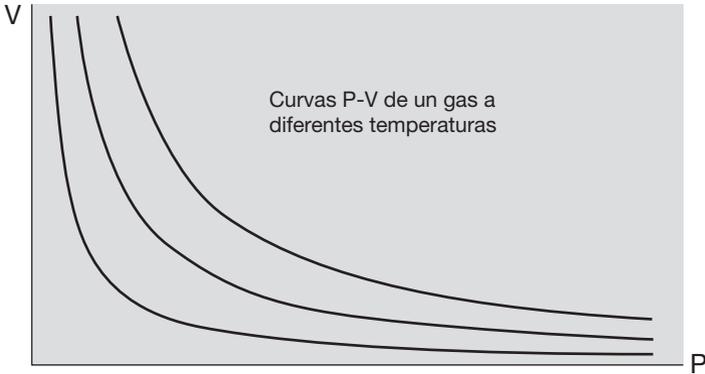
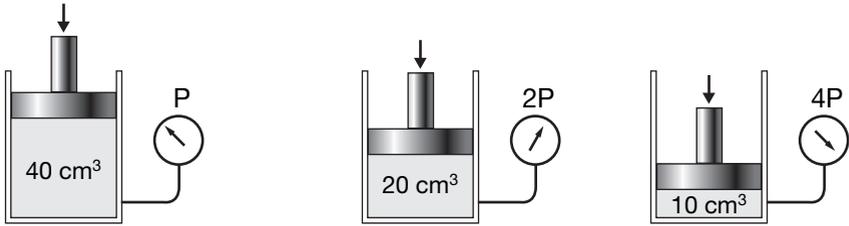
Las temperaturas a las que los procesos ocurren dependen de la presión, y según el caso reciben el nombre del proceso correspondiente (**temperatura de fusión, de ebullición o vaporización, de sublimación** y para los procesos inversos, aunque de igual valor, reciben otros nombres: **temperatura de solidificación o congelación y de condensación**). Durante los procesos de cambio de estado la temperatura no varía.

## LEYES DE LOS GASES

☞ **LEY DE BOYLE-MARIOTTE.** A temperatura constante, el producto de la presión y el volumen es constante:

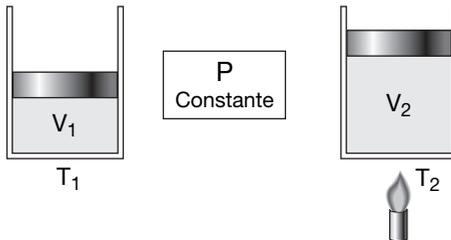
$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 = P_3 \cdot V_3 = \text{cte.}$$

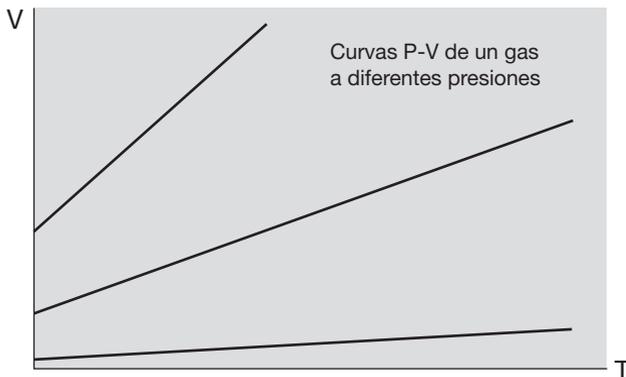
Si el volumen se reduce a la mitad, la presión se doblará, si el volumen es un tercio, la presión se triplicará, etc.



☞ **LEY DE GAY LUSSAC.** A Presión constante, el cociente entre el volumen de un gas y su temperatura es constante:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \frac{V_3}{T_3} = \text{cte.}$$





A partir de las leyes anteriores, se deduce una ecuación, denominada **ECUACIÓN DE LOS GASES IDEALES**, cuya expresión es:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T,$$

donde P es la presión del gas, V su volumen, T la temperatura, n el número de moles de gas y R una constante de valor  $0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ .

Puede que en algún manual veas que el valor de R es 8,31, pero está medido en unidades del S.I.:  $8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ .

En los problemas en los que se estudia el comportamiento de los gases se suele hacer referencia a las llamadas condiciones normales, que son una presión de 1 atm, y una temperatura de 0 °C (273 K).

 Ejemplo:

✍ ¿Cuál es el volumen que ocupa 1 mol de gas en condiciones normales (temperatura de 0 °C y 1 atm de presión)?

Aplicando la ecuación, una vez pasada la temperatura a K:

$$T_k = T_c + 273 \rightarrow T_k = 273 \text{ K}$$

$$PV = nRT \rightarrow V = n \cdot \frac{RT}{P} = 1 \cdot \frac{0,082 \cdot 273}{1} = 22,4 \text{ L}$$

Los gases reales no se comportan siguiendo la ecuación anterior, pero se puede usar ésta como una aproximación.

Si tenemos un recipiente conteniendo varios gases que están a la misma temperatura, cada uno contribuye a la presión total en función del número de moles de gas presentes.

$$P_1 = n_1 \cdot \frac{RT}{V} \quad P_2 = n_2 \cdot \frac{RT}{V},$$

de forma que la presión total es:

$$P_T = P_1 + P_2 = n_1 \cdot \frac{RT}{V} + n_2 \cdot \frac{RT}{V} = (n_1 + n_2) \cdot \frac{RT}{V} = n_T \cdot \frac{RT}{V}$$

Este hecho constituye la **ley de las presiones parciales**.

## ***TEORÍA CINÉTICO-MOLECULAR***

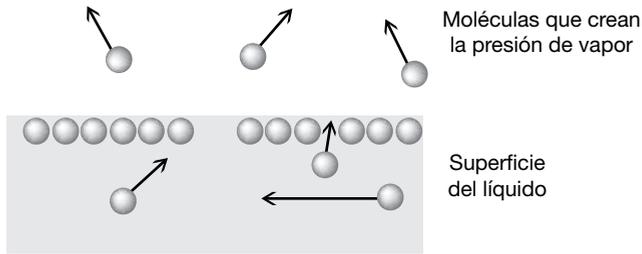
### **☞ GASES**

La teoría cinético-molecular explica el comportamiento de los gases, considerando que éstos están formados por partículas (las moléculas del gas) que se mueven, dependiendo su velocidad de la temperatura a la que se encuentran. En su movimiento, las moléculas chocan entre sí y con las paredes del recipiente que las contiene. Estos choques son los que provocan así la presión a la que están sometidas las paredes del recipiente.

Con este modelo también podemos explicar las características que habíamos considerado de los sólidos, los líquidos y los líquidos.

### **☞ LÍQUIDOS**

En los líquidos, las partículas están ligadas entre sí por pequeñas fuerzas que les impiden los desplazamientos libres que tienen en los gases. Sin embargo, algunas partículas de la superficie pueden verse empujadas y conseguir alejarse del líquido (estas partículas crean la llamada presión de vapor, pues las crean moléculas del líquido que quedan libres como un gas). Conforme mayor sea la temperatura, mayor será el número de partículas que consigan escapar, con lo que el líquido irá evaporándose poco a poco.



Si tenemos el líquido en un recipiente cerrado, sometido a una presión determinada, las moléculas que escapan del líquido se ven sometidas a esta presión (que será mayor que la de vapor) y son obligadas a volver al interior del líquido.

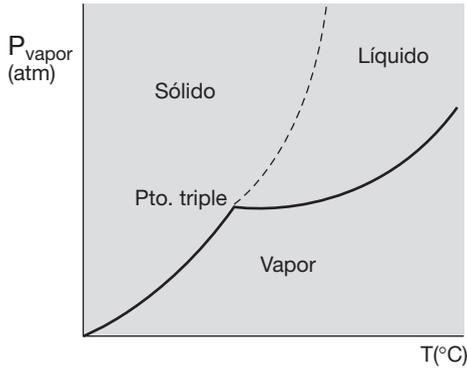
Cuando calentamos el líquido, ya hemos dicho que las moléculas aumentan su velocidad y aumenta el número de moléculas que pueden escapar. Cuando la presión de vapor del líquido es igual a la presión del recipiente, nada puede evitar que las moléculas escapen del líquido, y éste pasa al estado gaseoso.

## ☞ SÓLIDOS

En los sólidos, las fuerzas de ligadura entre las moléculas son tan grandes que las posiciones de éstas son fijas, lo que da al sólido su rigidez. Cuando el sólido se va calentando, las moléculas comienzan a vibrar hasta que tienen suficiente energía y se liberan de las fuerzas que las mantenían fijas y quedan sujetas a fuerzas mucho más pequeñas entre ellas, comenzando a fluir (pasan a estado líquido). La vibración de la que hemos hablado puede hacer que algunas moléculas escapen de sus posiciones, creándose una presión de vapor del sólido.

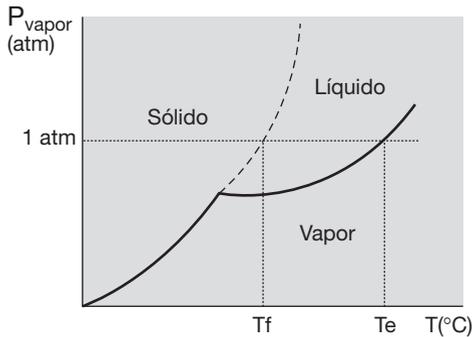
## ***DIAGRAMAS DE ESTADO***

Si cogemos una sustancia y representamos en una gráfica su presión de vapor del sólido y el líquido para cada temperatura (marcados en la figura como unas líneas más gruesas y continuas), y añadimos la temperatura del cambio de estado entre sólido y líquido (en la figura la línea más delgada y discontinua), obtenemos un gráfico como el de la ilustración.

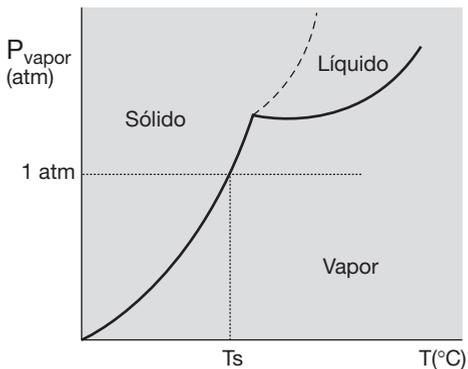


Este tipo de diagramas recibe el nombre de **diagrama de estado**. En él se observa un punto (llamado punto triple) en el que existen a la vez los estados sólido, líquido y gaseoso.

Para una presión determinada (por ejemplo, la presión atmosférica normal, 1 atm), podemos encontrar dos temperaturas a las cuales la sustancia se hace líquida (temperatura de fusión), y otra a la que la presión de vapor es igual a la atmosférica (temperatura de ebullición) que marcan los cambios de estado.



Algunas sustancias pueden presentar un paso directo de sólido a gas si la presión atmosférica es menor que la de su punto triple.



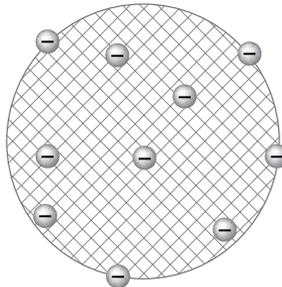
# **ESTRUCTURA ATÓMICA DE LA MATERIA**

# 1. EVOLUCIÓN DE LA TEORÍA ATÓMICA

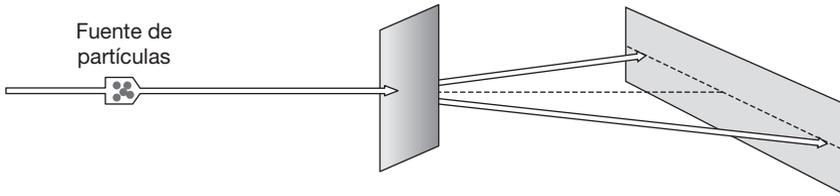
Si bien en la antigua Grecia ya había teorías que afirmaban la estructura atómica de la materia, ya hemos visto cómo es con la teoría de **Dalton**, cuando se ve aceptado el carácter atómico de los elementos. Recordemos con mayor detalle las afirmaciones de la teoría atómica de Dalton:

- ⇒ Los elementos están compuestos por partículas indivisibles.
- ⇒ Los átomos de un elemento son iguales entre sí, y los átomos de diferentes elementos tienen distintas masas y características.
- ⇒ Los átomos se combinan entre sí para formar compuestos.
- ⇒ Los átomos son inalterables, es decir, no cambian sus propiedades.

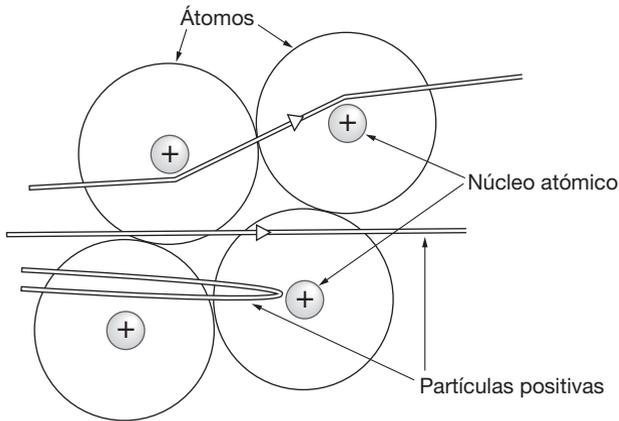
En 1897, **Thomson** descubrió en la materia unas partículas con carga negativa, que llamó electrones. Al intentar explicar cómo esas partículas estaban situadas dentro del átomo, y por qué éstos no tenían carga eléctrica, expuso su modelo, el llamado modelo de Thomson del átomo. En dicho modelo los átomos eran esferas de carga positiva en las que los electrones estaban incrustados como los pedazos de almendra en un trozo de turrón, de forma que la carga total se compensa.



Un poco más tarde en 1911, **Rutherford** hizo un experimento en el que bombardeó átomos con partículas, estudiando cómo eran desviadas esas partículas.

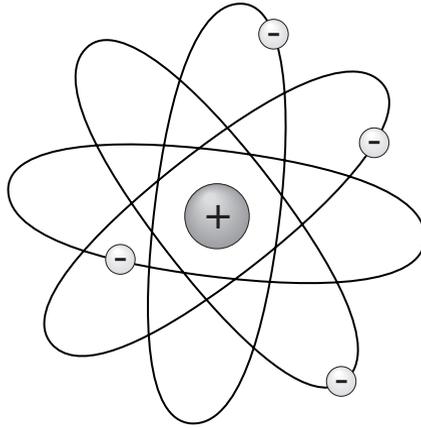


La mayoría de las partículas no se desviaba de su trayectoria, algunas eran desviadas y un número muy pequeño rebotaban y volvían hacia atrás.



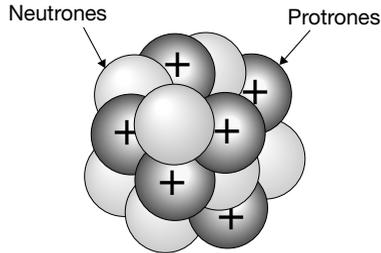
La explicación que dio al resultado fue que dentro de un átomo, la carga positiva estaba concentrada en un punto mucho más pequeño que el tamaño del átomo. Esa zona, únicamente de carga positiva, se denominó **núcleo**. Los electrones estaban alrededor de este núcleo, supuso Rutherford que orbitando como los planetas hacen con el sol. Descubrió también que cuanto mayor era la masa del átomo mayor carga positiva tenía.

Rutherford pensó que el núcleo estaba formado por partículas positivas, llamadas protones, que coincidían con el núcleo del átomo del hidrógeno, el elemento más ligero. A mayor carga del núcleo, mayor número de protones contendría el átomo, de forma que la masa del núcleo sería la masa de los protones que contenía.



Ocurre, sin embargo, que si el núcleo estuviera sólo formado por protones, habría un exceso de carga positiva en los átomos. Se supuso que deberían existir otras partículas de masa parecida a la del protón, pero sin carga. Estas partículas se descubrieron en 1932 y recibieron el nombre de neutrones.

El núcleo de Rutherford está formado por partículas de carga positiva (protones) y partículas sin carga de aproximadamente la misma masa.



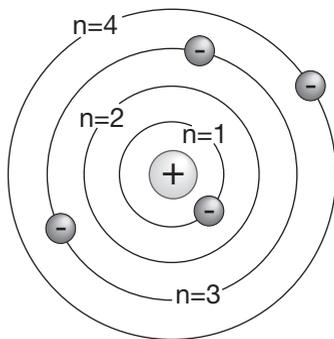
Así la masa del átomo viene a ser prácticamente la suma de las masas de los protones y los neutrones que lo forman, se representa por A, y se llama **número másico**. El número de protones que tiene un átomo se llama **número atómico**, y se representa por Z. Un elemento se representa entonces por:



En realidad, los átomos de un elemento no son todos iguales, pueden variar en el número de neutrones. Así, por ejemplo, hay átomos de hidrógeno formados por un protón (la mayoría), otros, compuestos por un protón y un neutrón (este átomo se llama deuterio), y otros, por un protón y dos neutrones (tritio). Cada una de estas variedades recibe el nombre de **isótopos** del hidrógeno. Así, los átomos con igual número de protones y diferente número de neutrones son variedades de un mismo elemento, y se llaman isótopos. La masa atómica de un elemento se calcula promediando las masas de los isótopos del mismo.

El átomo de Rutherford sólo fallaba al intentar explicar los espectros atómicos. Estos espectros aparecen cuando los átomos se calientan. Tenían la forma de series de líneas, y eso era algo que desde la física conocida en aquel momento y el modelo de Rutherford no se podía explicar.

Fue Bohr quien en 1913 enunció su modelo de átomo. Este modelo se diferenciaba del de Rutherford en que los electrones no giraban alrededor del núcleo en órbitas cualesquiera, sólo estaban permitidas unas órbitas determinadas.



El que no todas las órbitas estén permitidas, y sólo estén permitidas unas determinadas se expresa diciendo que las órbitas electrónicas están **cuantizadas**.

Los radios de esas órbitas podían enumerarse con un número natural  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$  siendo las energías de los electrones:

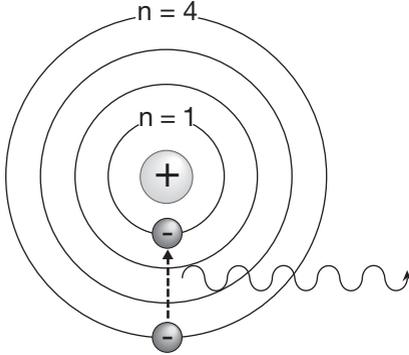
$$E(n) = -\frac{\text{cte.}}{n^2}$$

Cuando un electrón se mueve de un nivel a otro de menor energía, la diferencia se emite en forma de partícula de luz (fotón), cuya frecuencia viene dada por la ecuación:

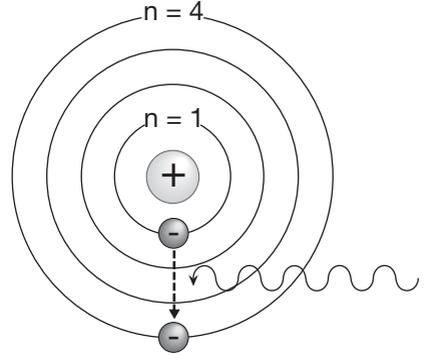
$$\Delta E = E(n_1) - E(n_2) = h \cdot \nu$$

$h$  se llama constante de Planck, y tiene el valor de  $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Al revés, cuando incide un fotón de la frecuencia adecuada, el electrón ascenderá a un nivel de energía superior.

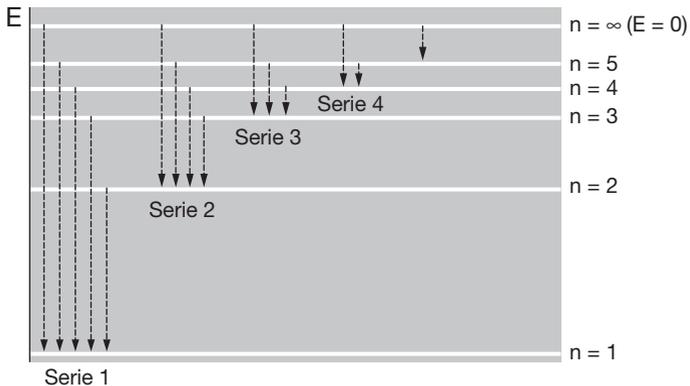


Emisión de fotón  
por transición a nivel inferior



Transición a nivel superior  
por absorción de un fotón

Las series de líneas que aparecen en los espectros son las frecuencias que corresponden con las caídas desde varios niveles hasta uno determinado. En el caso del átomo de hidrógeno, esas series toman los nombres de serie de Lyman, Balmer, Paschen, etc.



## 2. EL MODELO ATÓMICO CUÁNTICO

El modelo de Bohr ya introducía la cuantización (es decir, el que sólo valen valores determinados) en los niveles de energía de los electrones, pero la aplicación plena de la mecánica cuántica lleva a un modelo un tanto más complejo.

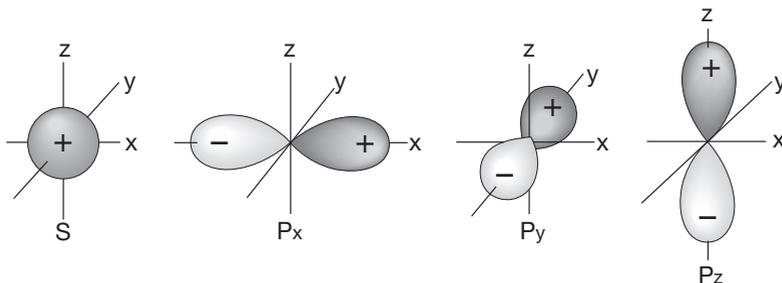
En primer lugar, tenemos el principio de incertidumbre, que nos dice que de una partícula no se puede conocer a la vez su posición y su momento. Esto significa que no podemos asignar una posición determinada en el espacio a las partículas. En su lugar, se las representa con una función  $\Psi(\vec{x}, t)$  llamada función de onda que nos da la probabilidad de encontrar la partícula en la posición  $\vec{x}$  en el instante  $t$ .

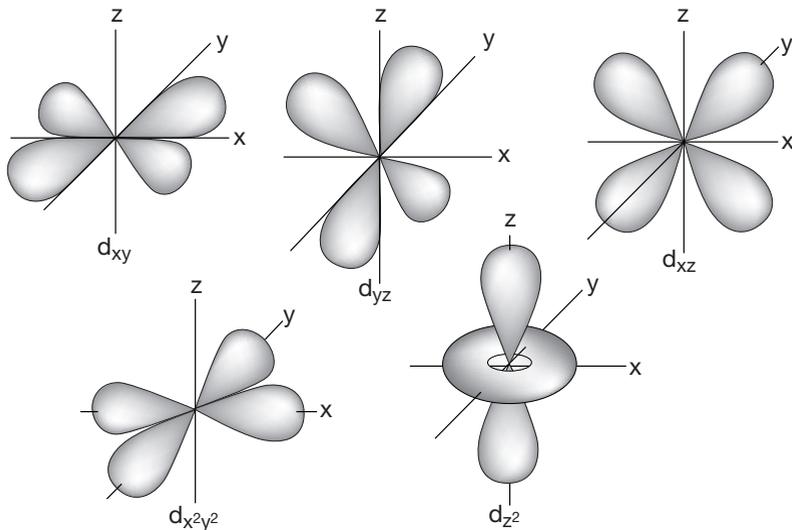
Por esta razón los electrones no pueden estar describiendo una órbita, como el modelo de Bohr suponía. No tiene sentido hablar de la órbita de un electrón como si fuera la de un planeta, tan sólo podemos saber la probabilidad de que un electrón se encuentre a una distancia determinada del núcleo. La zona del espacio donde es más probable localizar al electrón recibe el nombre de **orbital**.

La función de onda del electrón debe cumplir una ecuación determinada. Al resolverla, se obtienen que los niveles de energía permitidos están cuantizados, como afirmaba el modelo de Bohr. Los niveles básicos de la energía vienen determinados por la letra  $n$ , que recibe el nombre de **número cuántico principal**, y como en aquel caso, puede tomar los valores  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Este número determina el tamaño del orbital (a mayor número cuántico principal, mayor es el tamaño del orbital considerado).

Para un nivel de energía determinado  $n$ , existen subniveles de energía, dados por otro número cuántico  $l$ , que pueden ir de  $0$  a  $n - 1$  ( $l = 0, 1, \dots, n - 1$ ). Este número recibe el nombre de **número cuántico de orbital**, y determina la forma del susodicho. Según el valor de  $l$ , el orbital puede ser de tipo  $s$  ( $l = 0$ ), tipo  $p$  ( $l = 1$ ), tipo  $d$  ( $l = 2$ ), tipo  $f$  ( $l = 3$ ) ...

La forma de esos orbitales se muestra en el dibujo inferior.



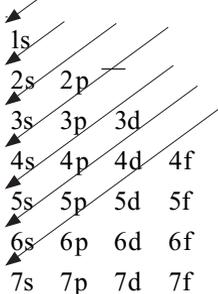


Las energías de cada orbital dependen de la combinación de los números  $n$  y  $l$ , de forma que los niveles de energía de éstos se distribuyen de la siguiente forma:



Para recordar este orden, se utiliza el llamado **diagrama de Moeller**. Se dibujan los niveles y se van tachando en diagonal desde arriba-derecha hacia abajo-izquierda.

El orden que quede es el orden que se debe considerar:



Para determinar el estado de un electrón hacen falta otros dos números:

⇒ El **NÚMERO CUÁNTICO MAGNÉTICO  $m$** , que depende del valor del número cuántico de orbital, y que toma valores que varían dentro del conjunto:

$$m = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, l-1, l$$

El número cuántico  $m$  determina la orientación espacial del orbital considerado (en el dibujo anterior has visto como para el orbital p ( $l = 1$ ) aparecían 3 orientaciones (que corresponderán con los valores  $m = -1$ ,  $m = 0$  y  $m = 1$ ). También aparecen 5 orientaciones para los orbitales d (que corresponderán con  $m = -2$ ,  $m = -1$ ,  $m = 0$ ,  $m = 1$  y  $m = 2$ ).

⇒ Por último, hay que considerar el **NÚMERO CUÁNTICO DE ESPÍN**, representado por  $s$ , y que para un electrón puede tomar únicamente los valores  $s = -\frac{1}{2}$ ,  $+\frac{1}{2}$ . Para un orbital determinado por los números ( $n, l, m$ ), habrá un electrón para cada una de las dos «posibles orientaciones» del espín, «hacia arriba»  $+\frac{1}{2}$  y «hacia abajo»  $-\frac{1}{2}$ .

## **CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS**

⇒ Se llama **CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA** a la disposición de los electrones en un átomo de un elemento en el estado de energía mínima, esto es, el estado en que los electrones están en los niveles mínimos.

Esta configuración es el estado más estable, y cuando a un átomo se le cede energía los electrones ascenderán a un nivel superior desde los niveles de esta configuración electrónica.

Para representar la configuración electrónica, representamos por una caja cada uno de los estados dados por los números cuánticos  $n, l$  y  $m$ , agrupándolos de la siguiente forma:

Orbital s ( $l = 0$ )	<input type="checkbox"/>	$m = 0$
Orbital p ( $l = 1$ )	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	$m = -1, 0, +1$
Orbital d ( $l = 2$ )	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	$m = -2, -1, 0, +1, +2$
Orbital f ( $l = 3$ )	<input type="checkbox"/>	$m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$

Se van ordenando los niveles siguiendo la regla de Moeller, y se comienzan a distribuir los electrones en cada orbital, cuidando que se deben llenar las cajas de un orbital con los electrones con espín  $+\frac{1}{2}$  (representados por  $\uparrow$ ) antes de empezar a colocar los electrones con espín  $-\frac{1}{2}$  (representados por  $\downarrow$ ).

Es decir, si tenemos que colocar cuatro electrones en un orbital p, colocamos primero los tres con espín positivo (hacia arriba) en cajas diferentes, y después el electrón con espín hacia abajo:

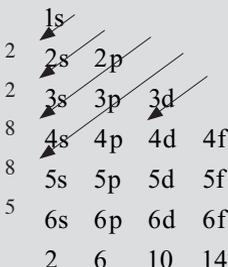


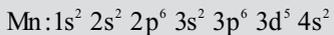
Una vez repartidos los electrones, sólo hemos de escribir los orbitales, normalmente ordenados por el número cuántico principal n, con los electrones que contienen como superíndice.

 Ejemplo:

✍ *Escribir la configuración electrónica del manganeso ( $Z = 25$ ), del azufre ( $Z = 16$ ), y del sodio ( $Z = 11$ ).*

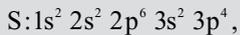
Para el manganeso vamos contando los electrones hasta 25 en el orden del diagrama de Moeller:





Para el azufre es igual:

	<del>1s</del>				
2	<del>2s</del>	<del>2p</del>			
2	<del>3s</del>	<del>3p</del>	3d		
8	4s	4p	4d	4f	
4	5s	5p	5d	5f	
	6s	6p	6d	6f	
	2	6	10	14	



y para el sodio, el proceso es el mismo:

	<del>1s</del>				
2	<del>2s</del>	<del>2p</del>			
2	<del>3s</del>	<del>3p</del>	3d		
7	4s	4p	4d	4f	
	5s	5p	5d	5f	
	6s	6p	6d	6f	
	2	6	10	14	



# **EL SISTEMA PERIÓDICO DE LOS ELEMENTOS**

# 1. LA TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS

Si se consideran los elementos químicos, se encuentra que hay grupos o familias que comparten propiedades parecidas. Esa regularidad tiene que deberse a alguna causa. En 1869 Mendeleiev colocó los elementos en orden creciente, y dejando los huecos apropiados consiguió agrupar los elementos con características similares. El resultado de ese primer trabajo es la tabla periódica de los elementos.

- ⇒ Las columnas de la tabla reciben el nombre de **grupos**, y esos grupos están formados por elementos que tienen un comportamiento semejante.
- ⇒ Las filas de la tabla se llaman **periodos**.

El grupo determina cuál es la situación del último electrón en la configuración electrónica del elemento.

En la tabla periódica, los elementos de los grupos 1 (alcalinos) y 2 (alcalinotérreos) con últimos electrones en  $s^1$  y  $s^2$ , y los grupos 13 (térreos), 14 (carbonoideos), 15 (nitrogenoideos), 16 (anfígenos), 17 (halógenos) y 18 (gases nobles), con los últimos electrones en  $p^1$ ,  $p^2$ ,  $p^3$ ,  $p^4$ ,  $p^5$  y  $p^6$ , reciben en conjunto el nombre de **elementos representativos**.

Los elementos de los grupos 3 al 12, cuya última capa electrónica ocupada corresponde al orbital d, reciben el nombre de **metales de transición**.

# SISTEMA PERIÓDICO DE LOS ELEMENTOS

PERIODO

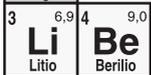
1  
2  
3  
4  
5  
6  
7

Metales ligeros

I A



II A



Elementos de transición

III B IV B V B VI B VII B

19 39,1 <b>K</b> Potasio	20 40,0 <b>Ca</b> Calcio	21 44,9 <b>Sc</b> Escandio	22 47,9 <b>Ti</b> Titanio	23 50,9 <b>V</b> Vanadio	24 52,0 <b>Cr</b> Cromo	25 55,0 <b>Mn</b> Manganeso	26 55,8 <b>Fe</b> Hierro
37 85,5 <b>Rb</b> Rubidio	38 87,6 <b>Sr</b> Estroncio	39 88,9 <b>Y</b> Itrio	40 91,2 <b>Zr</b> Circonio	41 92,9 <b>Nb</b> Niobio	42 95,9 <b>Mo</b> Molibdeno	43 99 <b>Tc</b> Tecnecio	44 101,1 <b>Ru</b> Rutenio
55 132,9 <b>Cs</b> Cesio	56 137,3 <b>Ba</b> Bario	57 138,9 <b>La</b> Lantano	72 178,5 <b>Hf</b> Hafnio	73 180,9 <b>Ta</b> Tántalo	74 183,8 <b>W</b> Volframio	75 186,2 <b>Re</b> Renio	76 190,2 <b>Os</b> Osmio
87 (223) <b>Fr</b> Francio	88 (226) <b>Ra</b> Radio	89 (227) <b>Ac</b> Actinio	104 (257) <b>Rf</b> Rutherfordio	105 (260) <b>Db</b> Dubnio	106 (259) <b>Sg</b> Seaborgio	107 (262) <b>Bh</b> Bohrio	108 (265) <b>Hs</b> Hasio

6

Lantánidos

58 140,1 <b>Ce</b> Cerio	59 140,9 <b>Pr</b> Praseodimio	60 144,2 <b>Nd</b> Neodimio	61 (147) <b>Pm</b> Promecio	62 150,3 <b>Sm</b> Samario	63 151,9 <b>Eu</b> Europio	64 157,2 <b>Gd</b> Gadolinio	65 158,9 <b>Tb</b> Terbio
-----------------------------------	---	--------------------------------------	--------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------

7

Actínidos

90 232,0 <b>Th</b> Torio	91 (231) <b>Pa</b> Protoactinio	92 238,8 <b>U</b> Uranio	93 (237) <b>Np</b> Neptunio	94 (242) <b>Pu</b> Plutonio	95 (243) <b>Am</b> Americio	96 (247) <b>Cm</b> Curio	97 (247) <b>Bk</b> Berkelio
-----------------------------------	--	-----------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------

(\*) Los números entre paréntesis indican el número de masa del isótopo más estable de ese elemento; y corresponden a todos los artificiales.

Número atómico  
CLAVE

1	1,0
H	
Hidrógeno	

Masa Atómica

Símbolo

Nombre

Fe	H	Hg	Tc
Sólidos	Gases	Líquidos	Artificiales

(A presión y temperatura ambiente)

Elementos de transición										No metales										Gases nobles	
VIII B										I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A				
																				2 He Helio	
										5 B Boro	6 C Carbono	7 N Nitrógeno	8 O Oxígeno	9 F Flúor	10 Ne Neón						
										13 Al Aluminio	14 Si Silicio	15 P Fósforo	16 S Azufre	17 Cl Cloro	18 Ar Argón						
										27 Co Cobalto	28 Ni Níquel	29 Cu Cobre	30 Zn Cinc	31 Ga Galio	32 Ge Germanio	33 As Arsénico	34 Se Selenio	35 Br Bromo	36 Kr Criptón		
										45 Rh Rodio	46 Pd Paladio	47 Ag Plata	48 Cd Cadmio	49 In Indio	50 Sn Estaño	51 Sb Antimonio	52 Te Teluro	53 I Yodo	54 Xe Xenón		
										77 Ir Iridio	78 Pt Platino	79 Au Oro	80 Hg Mercurio	81 Tl Talio	82 Pb Plomo	83 Bi Bismuto	84 (210) Po Polonio	85 (210) At Astatio	86 (222) Rn Radón		
										109 (266) Mt Moscúvio											

66 Dy Disprosio	67 Ho Holmio	68 Er Erbio	69 Tm Tulio	70 Yb Iterbio	71 Lu Lutecio	← Elementos de doble transición →
98 Cf Californio	99 (254) Es Einstenio	100 (253) Fm Fermio	101 (256) Md Mendelevio	102 (254) No Nobelio	103 (257) Lr Laurencio	

Los elementos que aparecen en la parte inferior de la tabla periódica (lantánidos y actínidos) reciben el nombre de **metales de transición interna**, y son los que tienen como último orbital uno del tipo f.

6	Lantánidos	58	140,1	59	140,9	60	144,2	61	(147)	62	150,3	63	151,9	64	157,2	65	158,9	66	162,5	67	164,9	68	167,3	69	168,9	70	173,0	71	174,9
		Ce	Cerio	Pr	Praseodimio	Nd	Neodimio	Pm	Promecio	Sm	Samario	Eu	Europio	Gd	Gadolinio	Tb	Terbio	Dy	Disprosio	Ho	Holmio	Er	Erbio	Tm	Tulio	Yb	Iterbio	Lu	Lutecio
7	Actínidos	90	232,0	91	(231)	92	238,8	93	(237)	94	(242)	95	(243)	96	(247)	97	(247)	98	251	99	(254)	100	(253)	101	(256)	102	(254)	103	(257)
		Th	Torio	Pa	Protactinio	U	Uranio	Np	Neptunio	Pu	Plutonio	Am	Americio	Cm	Curio	Bk	Berkelio	Cf	Californio	Es	Einsteinio	Fm	Fermio	Md	Mendelevio	No	Nobelio	Lr	Laurencio

 Ejemplo:

≠ Situar en la tabla periódica el bromo ( $Z = 35$ ), el telurio ( $Z = 52$ ) y el cromo ( $Z = 24$ ).

Las configuraciones electrónicas son:



Por tanto, al bromo le corresponde el grupo 17 (último electrón en  $p^5$ ), y el periodo 4 (última capa ocupada).

En cuanto al telurio, el grupo es el 16, y el periodo el 5.

Para el cromo, el grupo es el 6, y el periodo el 4.

## 2. PROPIEDADES PERIÓDICAS

Es importante, para que este tema te resulte más sencillo que no intentes memorizar las propiedades, sólo tienes que entender un concepto básico:

☞ Las **propiedades** dependen de la fuerza que los protones del núcleo son capaces de hacer sobre los electrones. A más protones por electrón, más fuerza de atracción.

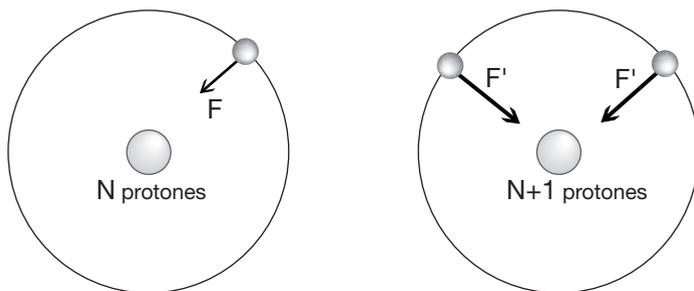
Ahora iremos desarrollando este principio básico al estudiar cada propiedad.

## RADIO ATÓMICO Y RADIO IÓNICO

Conforme mayor es el número cuántico principal, mayor es el tamaño del orbital correspondiente, con lo que para un grupo determinado, a mayor nivel, mayor radio atómico.

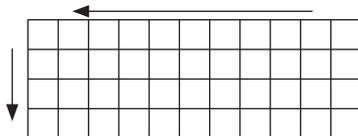
¿Qué ocurre en un periodo? Según avanzamos en un periodo, los átomos tienen un protón más en su núcleo, y éste hace una fuerza mayor sobre los electrones, haciendo que éstos tengan que acercarse más al núcleo, y así el radio disminuye.

Aunque ya hemos explicado que el modelo de Bohr no es correcto, podemos explicar de forma sencilla cómo afecta el aumento de la carga del núcleo sobre los electrones de la última capa. En principio, si añadimos el electrón a la capa más externa, tendremos que la fuerza sobre esta última capa es mayor al añadir un protón más, como se ve en el dibujo.



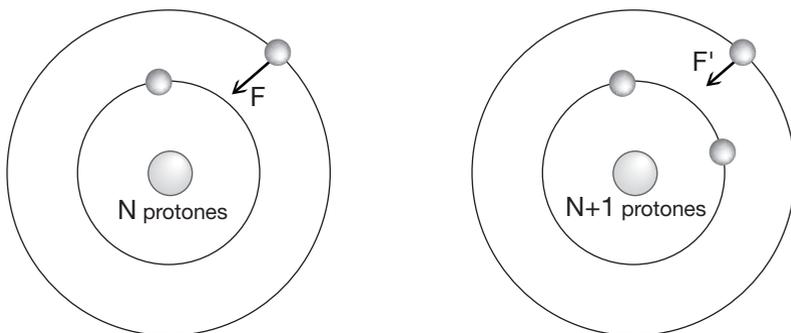
El protón adicional hace «acercarse» a los electrones de la última capa.

Así, el sentido de crecimiento del radio atómico es el que se muestra en el dibujo:



En los elementos de transición, existen irregularidades a este principio, porque los últimos electrones de estos elementos pertenecen a una capa interior y provocan un fenómeno llamado apantallamiento, por el que los electrones de la capa externa ven disminuida la capacidad de atracción del núcleo (es como si los electrones se pusieran

delante y «taparan» parte de la atracción del núcleo sobre los electrones exteriores). Fíjate en el dibujo como en el caso anterior:



Si tomamos un átomo y conseguimos arrancarle un electrón, tenemos lo que se llama un **ión positivo (catión)**, mientras que si un átomo captura un electrón se convierte en lo que llamamos un **ión negativo (anión)**. Para recordar quién es quién, te puedes acordar de una palabra simplona pero efectiva: CATIPOSI, de catión-positivo.

Los iones negativos se representan escribiendo al lado del símbolo del elemento un signo negativo, acompañado de un número que indica el número de electrones de más que tenemos, como  $F^-$ ,  $O^{2-}$ , mientras que los cationes se escriben con el símbolo con un signo positivo y el número que indican cuál es el exceso de carga positiva (o lo que es lo mismo el número de electrones perdidos):  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ , ...

Pues bien, si tenemos un átomo y le arrancamos un electrón, los electrones que quedan notan más la fuerza de atracción por el núcleo, de forma que se ven forzados a aproximarse un poco al núcleo, y el radio del anión será menor que el del átomo neutro (es como si los electrones que quedan «tocaran» a más atracción por electrón).

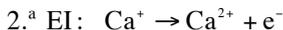
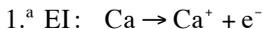
A la inversa, si un átomo captura un electrón, influye de forma que hace disminuir la atracción que el resto de electrones sienten hacia el núcleo, y el radio se hace mayor. Así pues:

$$\text{radio}(X^-) > \text{radio}(X) > \text{radio}(X^+)$$

Podemos comparar también qué pasa si tenemos dos elementos con el mismo número de electrones, como el flúor y el oxígeno ionizado  $O^-$ . La respuesta es sencilla: Como cada electrón «toca» a una mayor fuerza de atracción en el caso del flúor (9 protones en el núcleo) que en el del oxígeno (8 protones), el radio del flúor será menor que el del oxígeno ionizado.

## ENERGÍA DE IONIZACIÓN

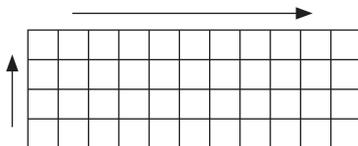
Se llama **ENERGÍA DE IONIZACIÓN** a la energía que es necesario transmitir a un átomo para arrancarle el electrón más externo. Llamamos primera, segunda, tercera, etc., energía de ionización en función del número de electrones para arrancar.



¿Cómo varía la energía de ionización de los elementos de la tabla periódica? Si consideramos un grupo, cuanto mayor es el nivel de energía, mayor es el tamaño del átomo, y más lejos están los electrones del núcleo (a mayor distancia, menor es la atracción eléctrica), con lo que será más fácil arrancar un electrón.

Si consideramos un periodo, hemos visto que la fuerza aumenta conforme nos movemos hacia la derecha, y el radio de los átomos es menor (los electrones están más cerca del núcleo). Por esto, debe costar más arrancar el susodicho electrón.

La energía necesaria para ionizar el átomo crece conforme se ve en el dibujo, al revés de como crecía el radio atómico. Esto tiene su lógica, pues conforme mayor es la fuerza con la que el núcleo atrae a los electrones, el radio debe hacerse más pequeño, y habrá que usar una energía mayor para arrancar un electrón del átomo.

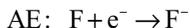


La energía necesaria para ionizar por segunda vez un átomo será mayor que la energía necesaria para la primera ionización, pues el segundo electrón estará más fuerte sujeto por la carga positiva del núcleo (actúan ahora los mismos protones siendo uno menos los electrones).

## AFINIDAD ELECTRÓNICA

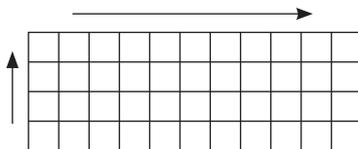
☞ Se llama **AFINIDAD ELECTRÓNICA** a la variación de energía (que puede ser positiva o negativa, dependiendo de la dificultad del proceso) que ocurre cuando un átomo captura un electrón libre.

Es un proceso inverso al de la ionización que acabamos de ver:



En general, si cuesta mucho arrancar un electrón de un átomo porque es atraído fuertemente, cabe esperar que aceptará un electrón sin ninguna dificultad (con más facilidad lo capturará). Así, la afinidad electrónica tendrá un comportamiento similar a la energía de ionización, aunque hay excepciones, como los gases nobles.

Éstos tienen su capa electrónica completa y son muy reacios a aceptar nuevos electrones.

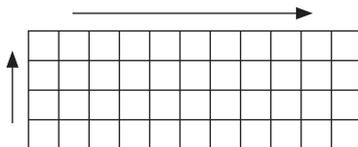


## ELECTRONEGATIVIDAD

☞ Se llama **ELECTRONEGATIVIDAD** de un elemento a la tendencia que tiene un elemento a atraer los electrones de un enlace con otro átomo.

Luego veremos qué son y qué tipos de enlaces existen.

Cuanto mayor sea la fuerza que el núcleo es capaz de ejercer sobre los electrones que forman el enlace, mayor será la electronegatividad. Así, el comportamiento de crecimiento o decrecimiento sigue el mismo sentido, y por las mismas razones que la afinidad electrónica y la energía de ionización



## *CARÁCTER METÁLICO*

☞ Se llaman **METALES** a los elementos que tienen tendencia a ceder electrones.

Esto es equivalente a decir que **tienden a formar cationes** (iones positivos), y como hemos visto también significa que la energía de ionización es relativamente baja, y esto es lo mismo que decir que la electronegatividad es pequeña.

Se da para los elementos de la parte izquierda de la tabla periódica. Al revés, los elementos de la parte derecha tienen una gran tendencia a captar electrones y formar iones negativos.

La excepción son los gases nobles, que al tener las capas s y p completas, tienen poca tendencia a acoger nuevos electrones.

Entre los metales y los no metales se sitúan los llamados semimetales, que corresponden a una especie de frontera, y la forman elementos como el silicio y el germanio.

En la tabla periódica anterior, puedes ver la frontera entre elementos metálicos y no metálicos como una línea gruesa.

## *COMPORTAMIENTO QUÍMICO*

Por lo que ya hemos comentado, los metales tienden a ceder electrones, y dicha tendencia a reaccionar es mayor cuanto más a la izquierda de la tabla nos desplazamos y conforme bajamos en un grupo. Por tanto, el cesio y el francio son dos de los elementos que más fácilmente se ionizan y reaccionan.

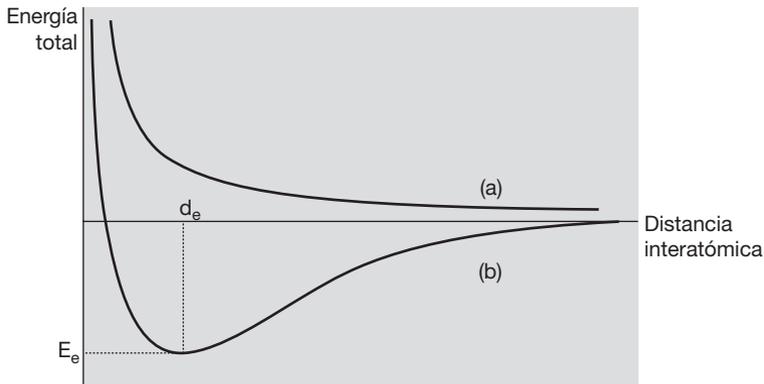
Para los no metales, la tendencia a reaccionar es mayor cuanto más a la derecha y arriba se encuentran en la tabla periódica. Así, el elemento que presenta una mayor actividad es el flúor.

# **EL ENLACE QUÍMICO**

# 1. ENERGÍA Y ENLACE QUÍMICO

Los sistemas físicos, ya sea un trasbordador espacial que gira alrededor de la tierra, ya sea un balón de fútbol que describe una trayectoria parabólica, o bien un par de átomos que se acercan entre sí, tienden a evolucionar de forma que su energía sea la mínima posible.

Si tenemos dos átomos de dos elementos cualesquiera, el conjunto formado tiene una energía que depende principalmente de la distancia entre ellos. La función que representa esta energía tiene dos posibles comportamientos, tal como se ve en el gráfico:



Cuando la función es del tipo (a), se dice que la energía es antienlazante, porque los átomos tenderán a separarse, pues cuanto mayor sea la distancia entre ellos, menor será la energía total del sistema.

En cambio, si la situación es la del gráfico (b), estamos en la situación llamada enlazante, pues la energía es mínima para una distancia determinada. Esa distancia se llama distancia de enlace ( $d_e$ ), y los átomos quedarán unidos entre sí, salvo que se les dé la energía suficiente ( $E_e$ ) para separarlos. Esa energía recibe el nombre de **energía de enlace**.

¿De que depende que los átomos tiendan o no a reaccionar entre sí?

☞ Llamamos **ELECTRONES DE VALENCIA** a los electrones que están en la capa más externa de un átomo.

Pues bien, la explicación más simple de por qué existen los enlaces químicos es que los átomos tienden a buscar una configuración electrónica estable, y para ello, comparten electrones de su capa de valencia. Dependiendo de la forma en que se comparten esos electrones, los enlaces reciben diferentes nombres.

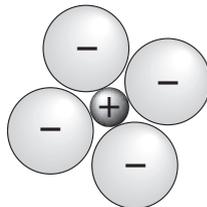
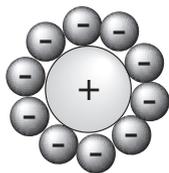
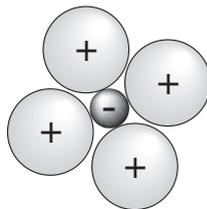
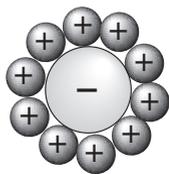
## 2. ENLACE IÓNICO

☞ Hemos visto que los metales tienen tendencia a ceder electrones por su relativa baja energía de ionización, mientras que los no metales tienden a capturar electrones pues su afinidad electrónica es alta. Si acercamos un átomo de un metal y un átomo de un no metal, el no metal robará (tal cual) uno o varios electrones al metal, convirtiéndose respectivamente en un anión y un catión. Al ser átomos cargados con cargas de diferente signo, se atraen por la fuerza electrostática (fuerza de Coulomb). Esa atracción hace que los átomos queden unidos entre sí.

### *RED IÓNICA*

Pero los iones no se unirán por parejas. La fuerza electrostática atraerá a su alrededor a todos los iones del signo contrario posibles, formando lo que se llama una red iónica.

El número de iones de un signo que rodean a un ion del signo contrario depende principalmente de los radios respectivos. Lo entenderás si te fijas en el dibujo inferior.



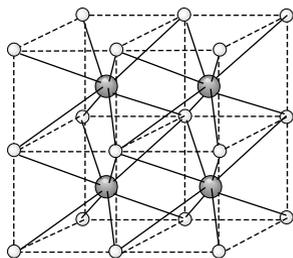
En el primer caso al ser los radios de los átomos que están alrededor menores «caben más» que en el segundo caso (esto es sólo una forma sencilla de explicarlo. Realmente, los iones se organizan de forma más complicada como ahora veremos).

En general, los iones se distribuyen formando una red que hemos dicho que se llama **red iónica**.

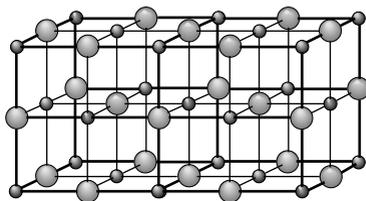
☞ Se llama **ÍNDICE DE COORDINACIÓN** al número de iones de un signo que rodean a un ión del signo contrario.

Como los iones se distribuyen en tres dimensiones, la cosa es un poco más complicada de lo que hemos dibujado arriba.

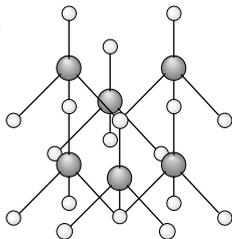
A continuación veremos algunos de los tipos de red iónica que existen:



Red cúbica  
centrada en el cuerpo



Red cúbica  
centrada en las caras



Red tetraédrica

- ⇒ **Cúbica centrada en el cuerpo.** En este caso, un ión se rodea de 8 iones del elemento contrario.
- ⇒ **Cúbica centrada en las caras.** Los iones de ambos elementos se rodean de 6 iones del elemento contrario.
- ⇒ **Tetraédrica.** Cada ión se ve rodeada de 4 iones de signo contrario.

## ***CICLO DE BORN-HABER***

Hemos visto que los átomos se unen porque tienden a un estado de energía mínima. Podríamos preguntarnos cuánto vale la energía que se desprenderá (la energía final del sistema es más pequeña que la inicial) si tenemos una cantidad determinada de los átomos de los diferentes elementos y los hacemos reaccionar.

Para calcularlo, vamos a estudiar el proceso que debemos seguir paso a paso. Consideramos el caso de la formación de la sal común (cloruro sódico) a partir de los elementos en el estado en el que solemos encontrarlos. Normalmente el cloro es gaseoso, y el sodio, un sólido. Para que reaccionen los convertiremos en gases, de forma que se facilita la reacción. Seguiremos el siguiente proceso:

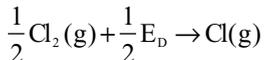
- ⇒ Damos energía al sodio hasta convertirlo en gas. La energía necesaria es la que invertimos en la sublimación  $E_s$ :



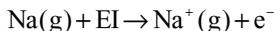
⇒ El cloro gaseoso en forma de moléculas lo hemos de convertir en átomos de cloro. Para ello hay que proporcionar una energía (energía de disociación).



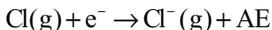
A cada átomo de cloro le corresponde la mitad de la energía:



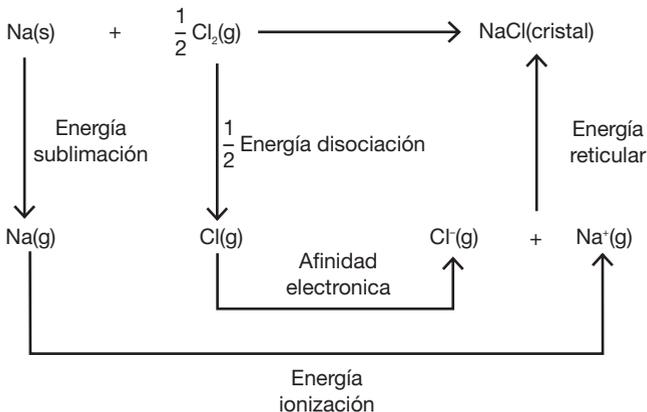
⇒ Arrancamos un electrón al sodio y lo dejamos como catión. La energía necesaria es la energía de ionización del sodio.



⇒ El cloro captura el electrón sobrante, convirtiéndose en el correspondiente anión. En dicho proceso entra en juego la electroafinidad o afinidad electrónica.



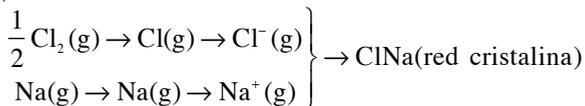
⇒ Por último, dejamos que los iones se combinen formando un cristal de sal. En este proceso se desprende una energía que recibe el nombre de energía reticular.



La energía total de la reacción será la suma de todas las energías absorbidas o desprendidas en cada paso:

$$E = E_s + \frac{1}{2} E_D + EI + AE + E_R$$

El proceso, que es el que se ve a continuación, recibe el nombre de **ciclo de Born-Haber**:



## *PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS IÓNICOS*

¿Qué propiedades tienen en común los compuestos formados por un enlace iónico?

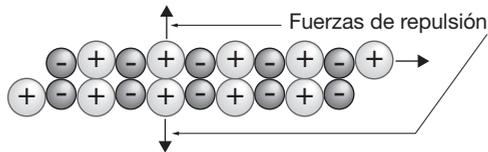
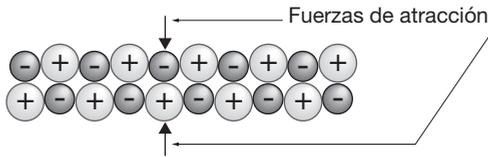
En primer lugar hay que tener en cuenta que el enlace iónico está causado por fuerzas electrostáticas que son muy fuertes comparadas con otro tipo de fuerzas que puedan presentarse. La energía potencial de un sistema formado por dos cargas eléctricas de signo contrario viene dada por la expresión:

$$E_p(r) = -K \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{d}$$

con lo que la energía reticular que hemos introducido antes (recuerda que era la energía que se desprende cuando los iones separados se unen para formar el cristal), dependerá del inverso de la distancia  $d$  que separa los iones (esto es, la suma de los radios iónicos de cada uno de los elementos que forman el compuesto,  $d = r_1 + r_2$ ). Así, las propiedades de estos compuestos dependen en gran medida de este valor. Veamos algunas de estas propiedades:

⇒ **ENERGÍA RETICULAR.** Como ya hemos explicado, la energía reticular es mayor (en valor absoluto) cuanto más pequeña es la distancia entre los átomos. Como esta energía es la que mantiene unido el cristal, las temperaturas de fusión y ebullición también crecen conforme menor sea la suma de los radios.

- ⇒ Los **CRISTALES ESTÁN FORMADOS POR IONES** (cargas) con posiciones fijas, de manera que al no haber cargas libres no conducen la electricidad. Si de alguna manera conseguimos que los iones se separen (por ejemplo, cuando la sustancia está fundida, o cuando se disuelve en un líquido), las cargas quedan en libertad, por lo que se convierten en unos buenos conductores de la electricidad.
- ⇒ Las **SUSTANCIAS IÓNICAS ESTÁN FUERTEMENTE UNIDAS**, de forma que para que se disuelvan en un líquido, éste debe ser capaz de vencer esas fuerzas de atracción. Para que eso ocurra, el líquido debe tener capacidad de atracción eléctrica. Esa propiedad recibe el nombre de **polaridad** (al estudiar el enlace covalente veremos en qué consiste). Los líquidos muy polares como el agua son unos buenos disolventes de los compuestos iónicos, porque consiguen separar y mantener separados a los iones del compuesto.
- ⇒ **FRAGILIDAD**. Si por cualquier motivo (como un golpe), se fuerza a desplazarse a los átomos del cristal, de forma que los iones positivos quedan enfrentados entre sí, e igual ocurre con los negativos, la fuerza electrostática será de repulsión, de forma que el cristal se separará (el cristal se fractura). La forma de esta fractura depende principalmente de la geometría de los cristales.



### 3. ENLACE METÁLICO

☞ Hemos visto que los metales son elementos con gran tendencia a liberar electrones, porque tienen una baja energía de ionización. En condiciones normales, los átomos de los elementos metálicos liberan los electrones de sus últimas capas, electrones que quedarían libres. La liberación de estos electrones causa que los núcleos de los átomos que los han dejado se conviertan en iones positivos. Aparece entonces una fuerza entre los electrones libres, y los cationes metálicos. La fuerza es capaz de mantener una unión entre los iones, pero no es capaz de hacer que los electrones vuelvan a integrarse en ellos, y siguen moviéndose libremente. La imagen es la de una especie de nube formada por electrones, en la cual los cationes están inmersos y permanecen unidos por la carga negativa de esta «nube» que actúa como un «pegamento».

#### PROPIEDADES

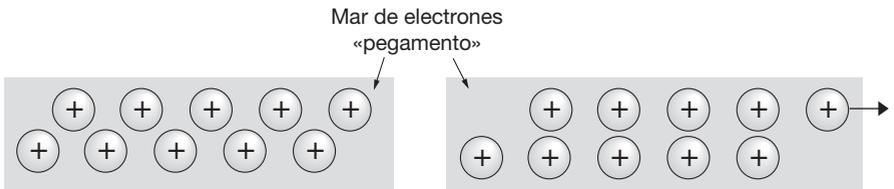
El enlace metálico comparte con el enlace iónico su carácter electrostático. ¿De qué dependerá la fuerza de este enlace?

- ⇒ Del **tamaño de los iones metálicos**, siendo la explicación la misma que cuando hablamos del enlace iónico. Por lo que la fuerza del enlace metálico disminuye conforme bajamos en un grupo.
- ⇒ Del **número de electrones** que conforman el «mar electrónico», pues cuanto mayor sea este número, mayor será la fuerza que mantiene ligados los átomos metálicos. Cuantos más electrones tengan para ceder los elementos en la última capa, mayor será la energía del enlace. Los metales de transición, cuya última capa puede contener desde uno hasta diez electrones, pueden ceder varios electrones, de forma que la fuerza en ese caso suele ser muy intensa.

Visto de qué factores depende la mayor o menor fuerza de los correspondientes enlaces metálicos, fijémonos en algunas de las propiedades que caracterizan a estas sustancias:

- ⇒ Por la existencia de electrones libres que se pueden mover sin dificultad por el seno del metal, estas sustancias son **buenas conductoras** de la corriente eléctrica y del calor.

- ⇒ Esa misma existencia de electrones libres, que son capaces de interactuar con la luz, da a los metales un brillo característico, que recibe el nombre de **brillo metálico**.
- ⇒ Las **temperaturas de fusión y ebullición**, que dependen de la fuerza del enlace, son muy **variadas**, pues hemos visto que depende de dos factores que son muy diferentes para cada elemento. Así hay metales como el mercurio que son líquidos a temperatura ambiente, y otros como el wolframio que funden a 3400 °C. En general, las temperaturas son altas, siendo minoría los metales que funden a bajas temperaturas, pues para la mayoría de casos el enlace metálico es bastante fuerte.
- ⇒ Por último, los metales presentan la propiedad de que **no se fracturan** si no que se pueden deformar (técnicamente esto se llama maleabilidad, cuando la deformación consiste en hacer planchas de metal, y ductibilidad si estamos deformando el metal en forma de hilos). El motivo es que al provocar una deformación como hicimos en el caso del enlace iónico, los iones no quedan nunca enfrentados, porque en todo momento se encuentran inmersos en la nube de electrones libres y móviles que les envuelve.

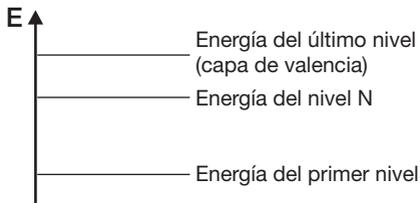


- ⇒ Dado que los electrones que forman la nube tienen un tamaño despreciable, los cationes quedan muy cerca unos de otros, y esto quiere decir que la **densidad de los metales**, en general, debe ser muy **alta**.

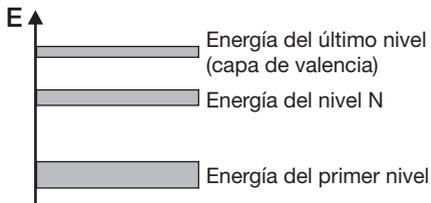
## TEORÍA DE BANDAS

Recordemos que un átomo aislado tiene sus electrones en orbitales con niveles de energía determinados. Cuando los átomos se combinan en un cristal, las interacciones entre los diferentes átomos hacen que las energías de esos orbitales varíen en una

pequeña cantidad (mayores o menores), de forma que no todos los átomos tendrán la misma energía en el orbital. Las energías posibles forman una banda alrededor de la energía de referencia original.



Energía de los orbitales del átomo aislado



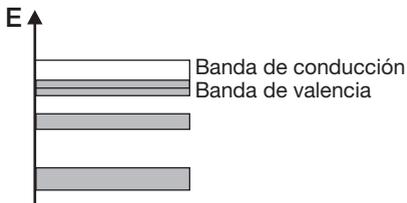
Bandas de energía por la interacción de los átomos

Como ocurre con un orbital, una banda puede estar llena o semillena. Por encima de las bandas existentes existe una banda (cuya energía hace que el electrón sea prácticamente libre), que recibe el nombre de banda de conducción. Los electrones que pueden llegar a esta banda son lo suficientemente «libres» como para moverse por la acción de un campo eléctrico, aunque no es tan alta como para abandonar el cristal (es por esto por lo que recibe el nombre de **banda de conducción**).

Cuando la separación entre la banda de conducción y la última banda es muy pequeña, los electrones pueden pasar fácilmente, a veces sólo por la energía térmica de la temperatura ambiente, a esa banda y conducir la electricidad (esto es lo que ocurre en el caso de los metales). A veces, las bandas llegan a estar solapadas con lo que muchos de los electrones de los átomos son conductores.



Bandas con promoción de un electrón



Bandas solapadas

## 4. ENLACE COVALENTE

☞ El **ENLACE COVALENTE** es un enlace en el que los átomos, de alguna manera, comparten electrones. A diferencia del enlace iónico, en el que un elemento le quitaba a otro un electrón por la gran diferencia de electronegatividad de los elementos implicados, aquí los átomos pueden no diferenciarse demasiado en sus propiedades (por ejemplo, tenemos enlaces covalentes en las moléculas de los gases  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2$ ,...

### *TEORÍAS DE LEWIS SOBRE EL ENLACE COVALENTE*

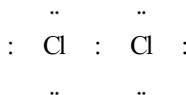
La primera teoría sobre la naturaleza del enlace covalente la enunció Lewis, y sirve para explicar principalmente los enlaces de los átomos no metálicos.

☞ Según esta teoría, los átomos tienden a compartir electrones de forma que completen su última capa de electrones hasta llenar el octeto (ocho electrones en la capa  $ns^2p^6$ ).

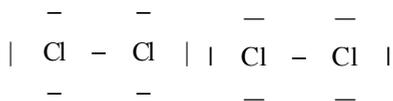
Por ejemplo, si tenemos el cloro, con configuración electrónica  $[Cl] = 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^5$ , y nos fijamos en la última capa, tiene siete electrones. Representando los electrones con puntos alrededor del símbolo del elemento, tendremos algo como lo siguiente:



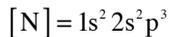
Si tenemos dos átomos de cloro, compartirán ese electrón que queda suelto, de forma que completarán su última capa a ocho electrones:



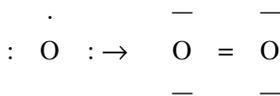
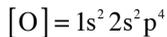
Usualmente se representan los pares de electrones por una línea quedando:



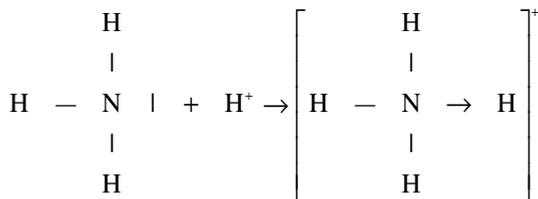
En otros casos, tendremos:



Para el oxígeno:



Hay algún caso especial que se da cuando tenemos un enlace en el que un elemento determinado aporta los dos electrones compartidos en el enlace. Ese enlace se llama **covalente dativo o coordinado**.



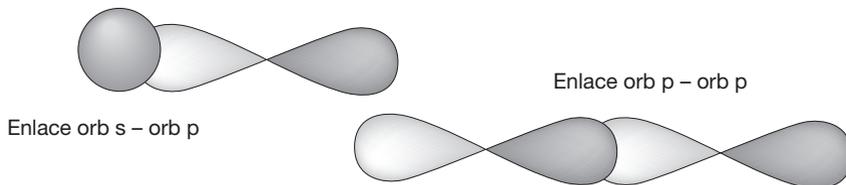
En un enlace de este tipo, se representa la cesión del par de electrones como una flecha que va del átomo que los cede al átomo que los recibe.

## TEORÍA DEL ENLACE DE VALENCIA

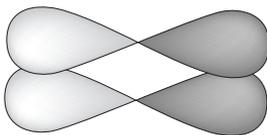
⇒ Según esta teoría, el enlace covalente se forma cuando dos orbitales se solapan o superponen, formando un orbital único que contiene dos electrones con espines opuestos (si los electrones tuvieran idéntico espín, no habría enlace, sino repulsión entre los átomos). Para que ello sea posible los orbitales deben tener energías similares.

Hay dos tipos de enlace principales que vamos a estudiar:

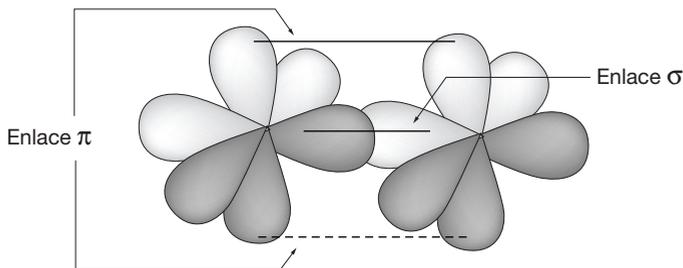
⇒ **Enlace frontal** (llamado enlace  $\sigma$ ): En él los orbitales se solapan frontalmente por sus extremos, como se ve en los ejemplos inferiores:



⇒ **Enlace por solapamiento lateral** (enlace  $\pi$ ): Los orbitales se solapan como se ve en el dibujo:

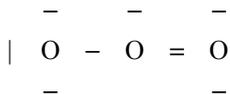


Un enlace puede estar formado por el simultáneo solapamiento de varios orbitales, como ocurre en el caso de la molécula de oxígeno  $O_2$

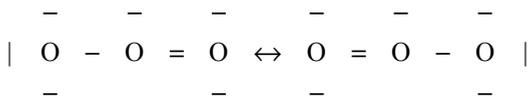


En la figura se ve como hay un solapamiento frontal (enlace  $\sigma$ ) y otro solapamiento lateral (un enlace  $\pi$ ).

Si tenemos una molécula de ozono ( $O_3$ ), y construimos su estructura, tendremos:



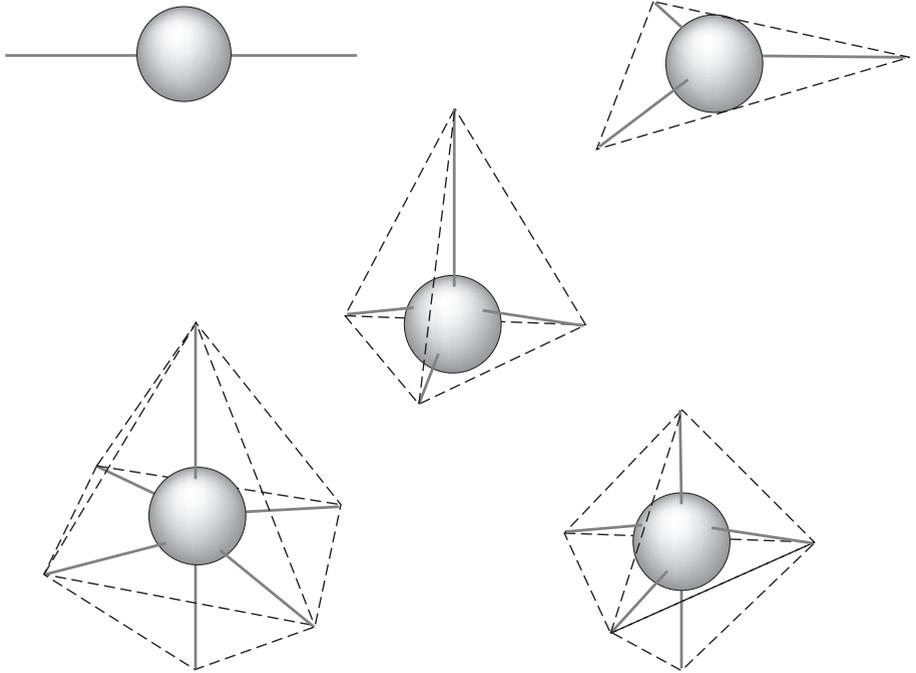
Estudiando las propiedades de esa molécula, se ha demostrado que no existen dos tipos de enlace (si se miden resulta que los enlaces son iguales). Ese fenómeno se llama **resonancia**, y está causado porque el electrón compartido en el enlace doble, pasa de un lado a otro. Es decir, es como si en vez de tener un enlace doble y uno sencillo, tuviéramos dos enlaces «de uno y medio». Esto se representa dibujando todas las estructuras posibles cuando se dibuja la estructura:



### ***GEOMETRÍA MOLECULAR: MÉTODO DE REPULSIÓN ENTRE PARES DE ELECTRONES DE LA CAPA DE VALENCIA (RPECV)***

Para saber la geometría de los compuestos formados mediante enlaces covalentes, podemos usar este método. Como su nombre afirma, supone que los posibles pares de electrones de la capa de valencia (la que genera los enlaces covalentes), tienden a separarse en el espacio lo máximo posible. Así, en función del número de pares de electrones del átomo (puedes comprobarlo cogiendo una bola de plastilina e intentando pinchar dos, tres, cuatro palillos lo más separados posibles uno de otros), la geometría de la molécula resultante será:

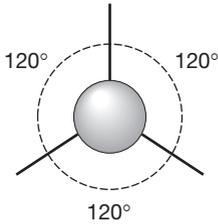
- 2 pares – lineal
- 3 pares – triángulo equilátero
- 4 pares – tetraedro
- 5 pares – doble pirámide triangular
- 6 pares – doble pirámide cuadrada



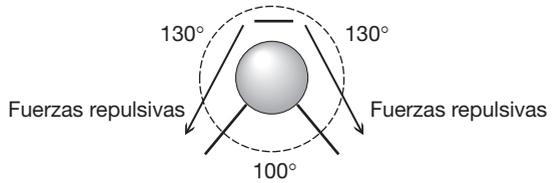
Ésta es la teoría. En la práctica, ocurre que dependiendo de si el par está enlazado o no a otro átomo, los ángulos pueden ser un poco mayores o menores. Los pares de electrones que no forman enlace tienen una fuerza de repulsión mayor que los pares de electrones que están compartidos. Es decir, las fuerzas de repulsión entre las combinaciones posibles de pares de electrones se ven abajo en orden decreciente:

⇒ Par no compartido-par no compartido > Par no compartido-par de enlace > Par de enlace-par de enlace

En el dibujo se ve la comparación entre tres pares de electrones compartidos y el caso de dos pares compartido y un par no compartido. La fuerza de repulsión que ese par no compartido ejerce sobre los otros dos, causa que los enlaces se cierren, quedando formado un ángulo menor que el original.



Ángulo en un átomo con 3 pares enlazantes



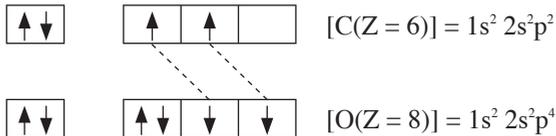
Ángulo en un átomo con 2 pares enlazantes y un antienlazante

## GEOMETRÍA MOLECULAR: MÉTODO DE HIBRIDACIÓN DE ORBITALES

Este método de predicción de la geometría molecular se aplica en los casos en que se produce hibridación de orbitales. ¿Y qué es la hibridación de orbitales? Pues lo vamos a explicar con un ejemplo, el átomo de carbono. La configuración electrónica del carbono es:



con lo que en principio sólo podría formar dos enlaces (correspondientes a los electrones de los orbitales p). Cuando el carbono forma enlaces de esta forma no resultan muy estables. Esto es lo que ocurre cuando el carbono se combina con el oxígeno para dar CO.



Pues bien, en determinadas ocasiones, puede ocurrir que el electrón del orbital s «salte» al orbital p disponible que está vacío (se dice que el electrón promociona entre los orbitales). El resultado de este proceso es que no tenemos ahora un orbital s y tres orbitales p medio ocupados, sino que se crea un orbital especial, que recibe el nombre de orbital híbrido  $sp^3$ .

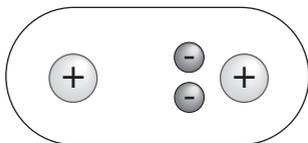




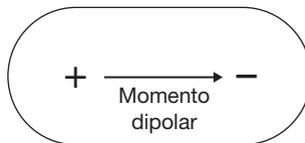
## POLARIDAD DE LOS COMPUESTOS

Hemos visto cuáles son los parámetros que determinan la geometría de una molécula determinada, y en su momento definimos la electronegatividad como una medida de la fuerza con la que los átomos atraen los electrones compartidos de un enlace. Si tenemos una molécula formada por átomos de diferente electronegatividad, los electrones del enlace se verán atraídos hacia el átomo más electronegativo. Eso causa que cambie un poco la distribución de la carga eléctrica de la molécula, habiendo una ligera carga negativa en un extremo del enlace, y una carga positiva de igual valor en el extremo opuesto, sin llegar a ser una transferencia de electrones, como ocurría en el enlace iónico.

Atracción de los electrones por el átomo más electronegativo del enlace



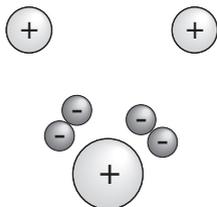
Polarización de la molécula



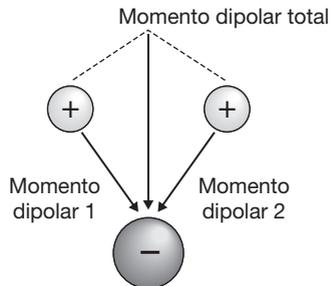
La polaridad del enlace se representa por un vector llamado **momento dipolar** que va desde la carga positiva a la negativa.

En el caso de una molécula con varios enlaces, el momento dipolar total se calcula sumando los vectores de los momentos dipolares de cada uno de los enlaces, y puede ocurrir que habiendo polaridad en los enlaces, no exista en la molécula porque en la suma total se compensan unas a otras.

A continuación tenemos un caso en el que sí hay polaridad en la molécula:

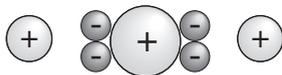


Atracción de los electrones por el átomo más electronegativo de los enlaces

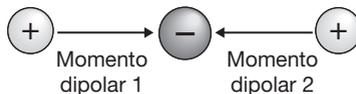


Polarización de la molécula

y otro en el que no la hay:



Atracción de los electrones por el átomo más electronegativo de los enlaces



Molécula apolar

La existencia de polaridad tiene consecuencias, como veremos más adelante en la aparición de fuerzas entre las moléculas que causan importantes efectos en sus propiedades.

## FUERZAS INTERMOLECULARES

Se llaman **FUERZAS INTERMOLECULARES** a las fuerzas que aparecen entre las moléculas. Este tipo de fuerzas recibe el nombre de **fuerzas de Van der Waals**.

Las fuerzas intermoleculares son de naturaleza eléctrica, por la existencia de dipolos. Dependiendo del tipo de estos dipolos, las fuerzas son:

- ⇒ **Fuerzas dipolo-dipolo.** Cuando existen dipolos, las zonas con cargas opuestas de las diversas moléculas se atraen entre sí. Cuanto mayor sea el momento dipolar de la sustancia, mayores son las fuerzas que aparecen.
- ⇒ **Fuerzas por dipolos inducidos.** En moléculas polares o apolares, pueden aparecer dipolos instantáneos, bien por el propio movimiento de los electrones, que cree distribuciones de cargas que forman dipolos instantáneos, bien porque la cercanía de otros dipolos provoca una polarización de las moléculas más próximas. Así aparecen fuerzas que dependerán de la cantidad de los dipolos instantáneos (generalmente pequeña), y de la facilidad o no de polarizarse por la presencia de dipolos cercanos de las moléculas. Las fuerzas entre dipolos instantáneos reciben el nombre de fuerzas dispersión o **fuerzas de London**, y son fuerzas débiles que existen en todas las sustancias.

Hay un tipo de fuerzas entre dipolos que por su importancia recibe un nombre especial: son las fuerzas por enlace o **punto de hidrógeno**. Estas fuerzas aparecen cuando tenemos un enlace entre un átomo muy electronegativo (como el F, Cl, O, ...)

y un átomo de hidrógeno. En todos estos casos, la molécula se polariza de manera que el extremo del hidrógeno queda con una ligera carga positiva, pues el otro átomo ha atraído hacia sí el par de electrones compartido.

## ***PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS COVALENTES***

De todo lo explicado anteriormente, podemos deducir cuáles son las propiedades de los compuestos formados por átomos unidos mediante enlaces covalentes. Estos compuestos se presentan en la naturaleza en dos formas diferentes: compuestos moleculares y compuestos cristalinos:

⇒ **Sustancias moleculares.** Se llaman así las sustancias que se agrupan en forma de moléculas.

Dependiendo de las masas moleculares de los átomos, y de la existencia o no de polaridad, las propiedades difieren, pero podemos hacer un resumen:

En condiciones normales, las sustancias suelen ser **gases**, salvo en el caso en que haya dipolos o puentes de hidrógeno, caso en el que nos podemos encontrar la sustancia en forma líquida. Dado que no hay fuerzas de gran intensidad (aparte de las de Van der Waals que son relativamente débiles) entre las moléculas, las sustancias serán **blandas** en estado sólido.

Respecto a la solubilidad, hay una frase que resume el comportamiento de estas sustancias: «polar disuelve a polar, y no polar a no polar».

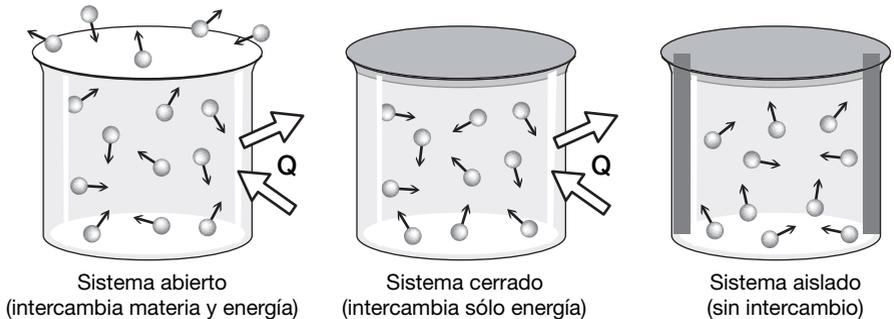
⇒ **Sustancias cristalinas.** En estas sustancias, los átomos se unen en forma de red mediante enlaces covalentes. Como los enlaces covalentes son muy fuertes, estas sustancias cristalinas son duras, de elevados puntos de fusión y ebullición, insolubles y malas conductoras de la electricidad y el calor.

El diamante, formado por una red de átomos de carbono, es una de las sustancias de este tipo.

# **LA ENERGÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS**

# 1. PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

☞ Se llama sistema a una parte separada del universo. El sistema se llama abierto o cerrado, dependiendo de si puede intercambiar masa y energía, o solo energía con el exterior y aislado, si no puede intercambiar ninguna de las dos.

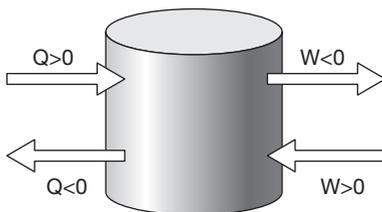


La termodinámica es la parte de la física que se encarga de estudiar los intercambios de energía entre un sistema y su entorno.

Hay dos formas principales en las que un sistema puede intercambiar energía con el entorno: mediante el trabajo y el calor. La ecuación que nos relaciona el estado del sistema (caracterizado por su energía interna) con el trabajo y el calor intercambiados, es la expresión del llamado primer principio de la termodinámica:

$$\Delta U = Q + W$$

donde  $W$  y  $Q$  son el trabajo y el calor intercambiados, y  $\Delta U$  representa la variación de la energía del sistema en el proceso.



## 2. ENTALPÍA

### *DEFINICIÓN*

El trabajo que se realiza en un proceso en el que el volumen del sistema varía viene dado por:

$$W = -p \cdot \Delta V$$

Si el volumen es constante (y sólo en ese caso), se cumplirá que la variación de la energía interna del sistema coincide con el calor:

$$\Delta U = Q \text{ (procesos a } V \text{ cte.)}$$

Sin embargo, la mayoría de reacciones ocurren a presión constante, no a volumen constante. Para poder estudiar estos casos, definimos una nueva magnitud, llamada entalpía:

$$H = U + P \cdot V$$

Si consideramos la variación de entalpía que ocurre en un proceso, se cumple que:

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V + V \cdot \Delta P = (Q - P \cdot \Delta V) + P \cdot \Delta V + V \cdot \Delta P = Q + V \cdot \Delta P$$

A presión constante, se cumplirá que:

$$\Delta H = Q$$

Como la mayoría de los procesos químicos que estudiamos son a presión constante (el sistema suele estar a la presión atmosférica), a partir de ahora, cuando hablemos de la entalpía, estaremos considerando el calor (la energía) intercambiado por el sistema en la reacción química. El criterio de signos seguido es el siguiente:

$Q > 0 \rightarrow$  El sistema absorbe calor (**reacción endotérmica**).

$Q < 0 \rightarrow$  El sistema desprende calor (**reacción exotérmica**).

Cuando estudiamos una reacción (hemos dicho que a presión constante), el calor representa la diferencia de entalpía entre los productos y los reactivos:

$$Q = \Delta H = H_{\text{PRODUCTOS}} - H_{\text{REACTIVOS}}$$

Para fijar las condiciones en las que se miden estas cantidades, los experimentos se realizan en las llamadas condiciones estándar, que son 1 atm de presión y 25 °C. No confundas estas condiciones estándar con las llamadas condiciones normales que vimos cuando estudiamos la ecuación de los gases ideales.

En esas condiciones medimos la entalpía estándar de reacción, dada por:

$$\Delta H_r^0 = \sum H_{\text{PRODS, 1 atm}} - \sum H_{\text{REACTS, 1 atm}}$$

## ENTALPÍAS DE FORMACIÓN

☞ Se llama **ENTALPÍA DE FORMACIÓN** de un producto a la entalpía de la reacción química en condiciones estándar que produce un mol de producto a partir de sus elementos constituyentes en el estado normal en esas condiciones (por ejemplo, el mercurio es líquido, el oxígeno está compuesto de moléculas diatómicas  $O_2$ , etcétera).

La entalpía de formación se representa por  $\Delta H_f^0$

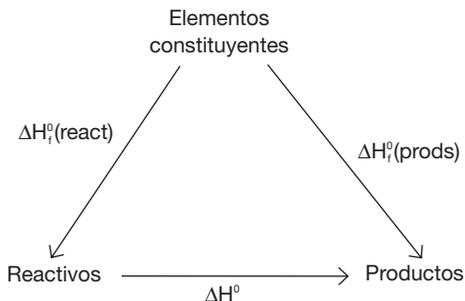
Por definición, las entalpías de formación de los elementos en sus condiciones estándar son cero. Es decir:

$$\Delta H_f^0 [H_2(g)] = \Delta H_f^0 [Hg(l)] = \Delta H_f^0 [O_2(g)] = \Delta H_f^0 [C(s)] = 0$$

Pues bien, la entalpía de cualquier reacción se puede calcular a partir de las entalpías de formación de los productos y los reactivos, como:

$$\Delta H^{\circ} = \sum \Delta H_f^{\circ}(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^{\circ}(\text{reactivos})$$

Esta ecuación se deduce del diagrama inferior, pues a efectos energéticos es indiferente llegar a los productos directamente a partir de los elementos constituyentes que pasando primero por los reactivos.



 Ejemplo:

≠ Calcular la entalpía de formación de la nitroglicerina a partir de la siguiente reacción:



$$\Delta H^{\circ} = -5.700 \text{ kJ}$$

conociendo los siguientes datos:

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{CO}_2(\text{g})) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -241,8 \text{ kJ/mol}$$

La ecuación que relaciona que utiliza las entalpías de formación es la que hemos escrito arriba:

$$\Delta H^{\circ} = \sum \Delta H_f^{\circ}(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^{\circ}(\text{reactivos})$$

Aplicándola a la ecuación anterior:

$$\Delta H^{\circ} = 12 \cdot \Delta H_f^{\circ}(\text{CO}_2(\text{g})) + 10 \cdot \Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + \Delta H_f^{\circ}(\text{O}_2(\text{g})) + 6 \cdot \Delta H_f^{\circ}(\text{N}_2(\text{g})) - 4 \cdot \Delta H_f^{\circ}(\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3(\text{l}))$$

La entalpía de formación del  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}$  es un dato, y la entalpía de los gases  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  es cero por estar en su estado estándar. Podemos despejar entonces de la ecuación anterior la entalpía de formación de la nitroglicerina, quedando como:

$$\begin{aligned} 4 \cdot \Delta H_f^{\circ}(\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3(\text{l})) &= 12 \cdot \Delta H_f^{\circ}(\text{CO}_2(\text{g})) + 10 \cdot \Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + \\ &+ \Delta H_f^{\circ}(\text{O}_2(\text{g})) + 6 \cdot \Delta H_f^{\circ}(\text{N}_2(\text{g})) - \Delta H^{\circ} = 12 \cdot (-393,5) + \\ &+ 10 \cdot (-241,8) + 0 + 6 \cdot 0 - (-5.700) \rightarrow \\ \Delta H_f^{\circ}(\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3(\text{l})) &= \frac{1}{4}(-1.440) = -360 \text{ kJ} \end{aligned}$$

## ENERGÍAS DE ENLACE

En una reacción química, unos reactivos se convierten en productos. Se deshacen unos compuestos porque se rompen sus enlaces, y se crean otros enlaces nuevos que dan lugar a los productos finales.

Para romper un enlace es necesario suministrar una energía determinada. Igualmente, cuando se forma un enlace se desprende energía. Pues bien, si hacemos un balance de los enlaces rotos y creados en una reacción, podemos calcular el balance energético de la misma.

Entonces, la entalpía de una reacción determinada se puede calcular mediante la siguiente ecuación, cuya explicación es similar a la del cálculo de la entalpía de la reacción a partir de las entalpías de formación:

$$\Delta H^{\circ} = \sum E_{\text{ENLACES ROTOS}} - \sum E_{\text{ENLACES FORMADOS}}$$

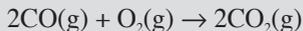
La energía de enlace se calcula como el promedio de la energía necesaria para romper ese tipo de enlace en diferentes compuestos químicos. Cuanto mayor sea la energía del enlace significa que más difícil será romperlo y, por tanto, más fuerte será

el mismo. A continuación tienes una tabla con las energías (en kJ/mol) de los enlaces más comunes:

ENLACE	ENERGÍA	ENLACE	ENERGÍA
H – H	436	C ≡ C	837
H – C	414	C – N	305
H – N	389	C = N	615
H – O	464	C ≡ N	891
H – S	368	C – O	360
H – F	565	C = O	736
H – Cl	431	C – Cl	335
C – C	347	N – N	163
C = C	611	N = N	418
F – F	159	N ≡ N	946
O – O	142	N – O	222
O = O	498	N = O	590

 Ejemplo:

≠ A partir de la tabla de las energías de enlace, calcular la entalpía de la siguiente reacción:



Para calcular la entalpía de una reacción a partir de la energía de los enlaces usamos la siguiente ecuación:

$$\Delta H^0 = \sum E_{\text{ENLACES ROTOS}} - \sum E_{\text{ENLACES FORMADOS}}$$

Para ver qué enlaces se rompen, debemos conocer la estructura de los compuestos, que es:



Contando los enlaces que tenemos antes y después:

ENLACE	ANTES	DESPUÉS
C = O	2	4
O = O	1	0

Así se forman dos moles de enlaces C = O, y se rompe un mol de enlaces O = O. Aplicando la ecuación:

$$\Delta H^{\circ} = E(\text{O}=\text{O}) - 2 \cdot E(\text{C}=\text{O}) = 498 - 2 \cdot 736 = -974 \text{ kJ}$$

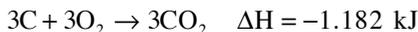
## REGLAS PARA EL CÁLCULO DE ENTALPÍAS DE REACCIONES

A veces queremos calcular la entalpía correspondiente a una reacción química y sólo disponemos de las energías de reacciones en las que intervienen los compuestos que toman parte de la reacción.

Mediante el uso de algunas propiedades termodinámicas, en ocasiones podremos utilizar estos datos para calcular la entalpía de la reacción considerada.

Veremos en primer lugar cuáles son estas **propiedades** o reglas, y luego algunos ejemplos de aplicación de las mismas.

- ⇒ Si una reacción tiene lugar en varias fases, la entalpía total de la misma es la suma de las entalpías de cada una de las reacciones parciales.
- ⇒ Si la entalpía de una reacción determinada es  $\Delta H$ , la que corresponde a otra reacción en la que intervienen una cantidad de sustancias múltiplo de las cantidades de la reacción original es el múltiplo de la entalpía original. Es decir, que si en la reacción  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  la entalpía vale  $\Delta H = -394 \text{ kJ}$ , en una reacción en la que intervienen el doble de moles de compuestos, la entalpía será el doble, si el triple, el triple, y así sucesivamente. Por ejemplo:



- ⇒ La entalpía de la reacción inversa a otra es igual en valor, pero de signo contrario.

Quiere decir, por ejemplo, que si sabemos que para la reacción de combustión anterior:



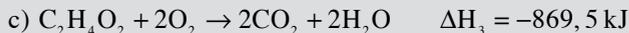
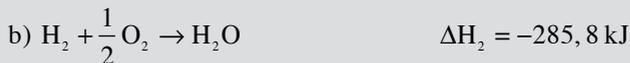
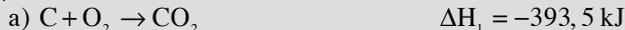
la entalpía de la reacción inversa de descomposición del dióxido de carbono será:



Siguiendo estas reglas, se puede calcular la entalpía de una reacción cualquiera a partir de otras reacciones, realizando operaciones algebraicas como multiplicaciones, sumas y restas. Por ejemplo:

 Ejemplo:

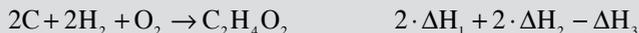
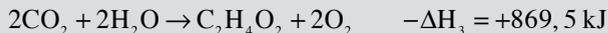
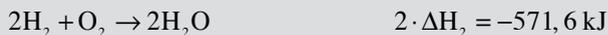
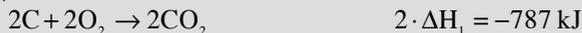
✍ A partir de las entalpías de las siguientes reacciones:



Calcular la entalpía de formación del ácido acético según la reacción:



En primer lugar escribimos las reacciones a), b) y c) de forma que aparezcan las sustancias según estén como reactivos o como productos de la reacción principal, multiplicando por los coeficientes que sea necesario:



Es decir, que la entalpía de la reacción será:



### 3. ENTROPÍA Y ENERGÍA LIBRE DE GIBBS. ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

Una característica de cualquier sistema es que por sí solo, tiende a desordenarse. Por ejemplo, si tiramos veinte monedas desde un tercer piso a la calle, es más probable que queden esparcidas en una amplia zona que caigan apiladas una encima de otra. Otro ejemplo es lo que ocurre si barajamos un conjunto de cartas. Difícilmente quedarán ordenadas según el palo de las mismas.

☞ La **ENTROPÍA** es una magnitud termodinámica que mide el desorden a nivel microscópico de un sistema.

Ya hemos dicho que es más probable que los sistemas evolucionen a estados desordenados que a estados ordenados. Podríamos decir que los sistemas tienden a evolucionar hacia estados donde la entropía (la medida del desorden) crece.

Pues bien, en una reacción química, aparte de la variación de entropía de las sustancias que intervienen en la misma, hay que considerar la variación de entropía que puede causar, por ejemplo, el calor desprendido en la misma. Es por ello que para saber si una reacción química es espontánea o no, se debe considerar el cambio total de entropía del sistema y el entorno:

$$\Delta S_{\text{TOTAL}} = \Delta S_{\text{SISTEMA}} + \Delta S_{\text{ENTORNO}}$$

y la reacción será espontánea si esta variación es positiva (la entropía o desorden final es mayor que la inicial).

Como medir la variación de entropía del entorno es algo muy difícil de llevar a cabo, se usa otra magnitud termodinámica, llamada **energía libre de Gibbs**, relacionada con la entropía de forma parecida a como la entalpía lo estaba con la energía interna del sistema.

$$G = H - TS$$

El signo de la variación de la energía libre nos indica la espontaneidad o no de una reacción:

$\Delta G > 0$  La reacción no es espontánea

$\Delta G = 0$  Reacción en equilibrio

$\Delta G < 0$  Reacción espontánea

Para una reacción que transcurre a temperatura constante (es decir, los productos están a la misma temperatura que los reactivos), se cumple que la variación de la energía libre viene dada por la siguiente expresión, donde  $\Delta H$  y  $\Delta S$  se consideran constantes con la temperatura.

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

Entonces será:

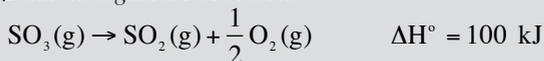
$\Delta H > T \cdot \Delta S$  La reacción no es espontánea

$\Delta H = T \cdot \Delta S$  Reacción en equilibrio

$\Delta H < T \cdot \Delta S$  Reacción espontánea

 Ejemplo:

⚡ Dada la siguiente reacción:



en la que la variación de entropía por mol de  $\text{SO}_3$  descompuesto vale  $95 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ¿será espontánea a  $20^\circ \text{C}$ ? ¿Cuál es la temperatura mínima a la que es espontánea?

Como la entalpía viene en kilojulios, hemos de cambiar de unidad:

$$\Delta S = 95 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,095 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La espontaneidad de una reacción depende de la energía libre de Gibbs, que hemos visto que valía:

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

Con los datos que tenemos, se cumple que:

$$\Delta G(20^\circ \text{C}) = \Delta H - T \cdot \Delta S = 100 - 293 \cdot 0,095 = 72,2 \text{ kJ}$$

Como es positivo, el proceso no es espontáneo. La temperatura mínima será cuando  $\Delta G$  es cero, y por encima de ésta, el proceso será espontáneo.

$$\Delta G = 0 = \Delta H - T \cdot \Delta S \rightarrow 100 - T \cdot 0,095 = 0 \rightarrow T = \frac{100}{0,095} = 1.052 \text{ K} = 779 \text{ }^\circ\text{C}$$

# **DISOLUCIONES QUÍMICAS**

# 1. DEFINICIONES

☞ Llamamos **DISOLUCIÓN** a una mezcla homogénea de sustancias (es decir, dos partes cualesquiera de una disolución tienen idénticas propiedades entre sí), en las que las partículas o moléculas disueltas no precipitan (no forman poso).

En una disolución se distinguen dos elementos:

⇒ el **disolvente** (la sustancia que disuelve) y

⇒ el **soluto** (usualmente el sólido que se disuelve, aunque se pueden considerar disoluciones de sustancias líquidas o incluso gaseosas).

Si preparamos una disolución (como la sal en el agua), observaremos como en un momento determinado no podemos añadir más sal, porque ya no se disuelve, sino que se precipita al fondo. Cuando llega ese momento, se dice que la disolución está **saturada**. Cuando la cantidad de soluto presente en una disolución es muy pequeña en comparación con la cantidad de soluto necesaria para provocar la saturación, la disolución se llama **diluida**.

☞ Se llama **SOLUBILIDAD** de una sustancia en otra a la cantidad máxima de soluto que se puede disolver sin producir la saturación de la disolución. La solubilidad se suele medir en gramos de soluto por litro de disolvente (g/L).

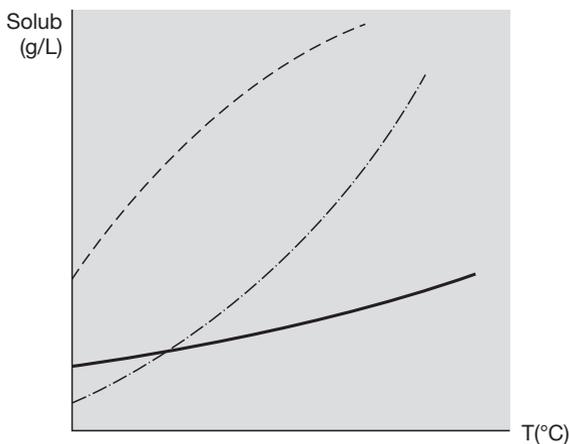
La solubilidad de una sustancia en otra depende de factores como:

⇒ La **TEMPERATURA**. Conforme aumenta la temperatura, en general crece la solubilidad de los sólidos y disminuye la de líquidos y gases. La explicación de esto

es porque, normalmente, las disoluciones de sólidos en líquidos son procesos endotérmicos, y por el principio de Le Châtelier (que veremos al estudiar el tema «Cinética y equilibrio químicos»), un aumento de la temperatura causa que la reacción de disolución se desplace de forma que aumente la cantidad de soluto disuelto.

Para disoluciones de líquidos y gases ocurre lo contrario, pues son procesos exotérmicos.

Si representamos la solubilidad (cantidad de soluto que satura una disolución) en función de la temperatura, obtenemos las curvas de solubilidad. Un ejemplo de este tipo de curvas se ve en el dibujo inferior.



⇒ La **PRESIÓN**. La presión afecta principalmente a las disoluciones de gases en líquidos. En general, la solubilidad de los gases en líquidos aumenta con la presión. Cuando tenemos un gas disuelto en un líquido, la solubilidad está relacionada con la presión del gas según la siguiente expresión (que recibe el nombre de **Ley de Henry**):

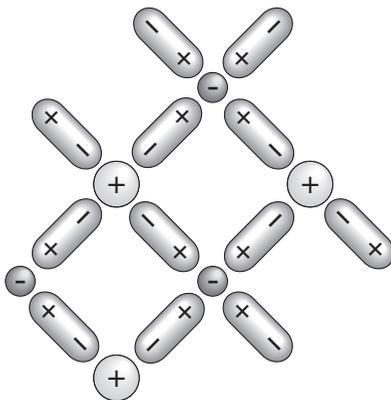
$$C = K(T) \cdot p_{\text{gas}}$$

Cuando son varios los gases disueltos, la presión que aparece en la expresión es la presión parcial del gas en dicha disolución. La constante K es función de la temperatura, y la solubilidad se suele expresar como molaridad.

## 2. LOS PROCESOS DE DISOLUCIÓN

Hemos visto lo que es una disolución, y algunas de sus características, pero ¿cómo se produce realmente la disolución de un sólido en un líquido? Para intentar explicarlo, vamos a considerar un cristal de sal común en agua.

Cuando tenemos el cristal, las moléculas de disolvente interaccionan con los iones del cristal. Si los iones llegan a separarse del cristal, la interacción entre éstos y los que siguen en el cristal tendería a hacer que se unieran de nuevo. ¿Qué tiene que ocurrir para que los iones se mantengan separados? Si el disolvente es una sustancia polar (recuerda qué significa esto, lo vimos al estudiar el enlace covalente), las moléculas de éste «rodean» a los iones y no les permiten interaccionar con el resto de iones (este proceso de interacción soluto-disolvente recibe el nombre de **solvatación**, o hidratación cuando el disolvente es agua).



Llega un momento en que las concentraciones hacen que las interacciones entre los iones disueltos no pueden evitarse de forma efectiva y comienzan a reaccionar formando de nuevo el cristal. En ese momento, la disolución está saturada y la velocidad de disolución de los cristales es igual a la de precipitación de los mismos.

Para causar la separación de los iones del cristal es necesario consumir energía. Sin embargo, la interacción que causa la hidratación de los iones cede energía. El proceso global será entonces endotérmico o exotérmico dependiendo de la magnitud de la energía de estos dos procesos.

Cuando el soluto es un líquido o un gas, la interacción entre las moléculas del soluto es mucho menor que en el caso de una disolución de un cristal iónico (piensa que debe costar mucho más arrancar los iones que al fin y al cabo están «pegados» unos a otros que separar las moléculas de un gas o un líquido que apenas interactúan entre sí), y en la mayor parte de las veces, el proceso global de disolución dependerá casi exclusivamente de la energía del proceso de hidratación (exotérmico).

En general, las sustancias polares se disuelven en disolventes polares y las apolares en disolventes apolares (para recordarlo, la regla vendría a ser que lo igual disuelve a lo igual).

### 3. MEDIDA DE LA CONCENTRACIÓN DE UNA DISOLUCIÓN

Hay varias formas de medir la concentración de una disolución:

#### *PORCENTAJE EN MASA*

☞ Relación entre la **masa de soluto** y la **masa total de la disolución**:

$$\% = \frac{m_{\text{SOLUTO}} (\text{g})}{m_{\text{DISOLUCIÓN}} (\text{g})} \cdot 100$$

#### *MOLARIDAD*

☞ **Moles de soluto por litro de disolución**:

$$M = \frac{n_{\text{SOLUTO}}}{V_{\text{DISOLUCIÓN}} (\text{L})}$$

#### *NORMALIDAD*

☞ **Número de equivalentes por litros de disolución**:

$$N = \frac{n_{\text{eq}}}{V_{\text{DISOLUCIÓN}} (\text{L})}$$

☞ Llamamos **PESO EQUIVALENTE** a la masa molecular dividida entre la valencia.

$$P_{eq} = \frac{M_R}{v}$$

En cada caso, la valencia representa una cosa diferente, lo veremos especialmente en el epígrafe de reacciones ácido-base y reacciones redox.

☞ El **número de equivalentes** es la masa del compuesto entre el peso equivalente del mismo.

$$n_{eq} = \frac{m_{SOL}}{P_{eq}} = \frac{m_{SOL}}{M_R/v} = v \cdot \frac{m_{SOL}}{M_R} = v \cdot n_{SOL}$$

Entonces, se cumple que:

$$N = \frac{v \cdot n_{SOL}}{V_{DISOLUCIÓN} (l)} = v \cdot M$$

es decir, la normalidad es la molaridad multiplicada por la valencia correspondiente.

## ***MOLALIDAD***

☞ **Moles de soluto por kilos de disolvente:**

$$m = \frac{n_{SOLUTO}}{m_{DISOLVENTE} (kg)}$$

## ***FRACCIÓN MOLAR***

Según consideremos el número de moles de soluto o de disolvente tenemos la fracción molar de soluto o la fracción molar de disolvente:

☞ **Moles de soluto (o disolvente) entre moles totales:**

$$X_s = \frac{n_{SOLUTO}}{n_{SOLUTO} + n_{DISOLVENTE}} \quad X_d = \frac{n_{DISOLVENTE}}{n_{SOLUTO} + n_{DISOLVENTE}}$$

Puedes comprobar que se cumple que:

$$x_s + x_d = 1$$

## CONCENTRACIÓN EN g/L

☞ **Masa de soluto por litro de disolución:**

$$\text{g/L} = \frac{m_{\text{SOLUTO}} (\text{g})}{V_{\text{DISOLUCIÓN}} (\text{L})}$$

 Ejemplos:

☞ Si tenemos una disolución de 5 g de sal común en 80 g de agua, y queremos preparar una disolución de igual concentración con 12 g de sal de la que disponemos, ¿cuántos g de agua necesitaremos?

La concentración de la disolución original es (calculamos el porcentaje en masa porque los datos de los que disponemos son las masas del disolvente y el soluto):

$$\% \text{NaCl} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{m_{\text{NaCl}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100 = \frac{5}{5 + 80} \cdot 100 = \frac{5}{85} \cdot 100 \approx 5,88\%$$

Si queremos preparar una disolución igual de concentrada con los 12 g de sal, tendrá que ser:

$$\begin{aligned} 5,88 &= \frac{12}{12 + m_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100 \rightarrow 12 + m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{12}{5,88} \cdot 100 \rightarrow 12 + m_{\text{H}_2\text{O}} = \\ &= \frac{12}{5,88} \cdot 100 = 204 \rightarrow m_{\text{H}_2\text{O}} = 204 - 12 = 192 \text{ g} \end{aligned}$$

☞ Si tenemos una disolución de ácido sulfúrico al 15% en peso, con densidad 1.102 g/L, calcular la molaridad, la molalidad, la fracción molar del soluto, la fracción molar del disolvente y la normalidad de la disolución.

El problema puede resolverse de dos formas, puedes elegir la que entiendas mejor. En la primera, usamos las fórmulas y despejamos a partir de ellas. En la segunda, lo hacemos mediante un razonamiento.

## RESOLUCIÓN A PARTIR DE LAS ECUACIONES:

Para calcular la molaridad usamos la fórmula que la define:

$$M = \frac{n_{\text{SOLUTO}}}{V_{\text{DISOLUCIÓN}}} = \frac{\frac{m_{\text{SOLUTO}}}{M_{\text{R}}}}{V_{\text{DISOLUCIÓN}}} = \frac{m_{\text{SOLUTO}}}{M_{\text{R}} \cdot V_{\text{DISOLUCIÓN}}}$$

El problema nos da como dato el porcentaje en peso:

$$\frac{m_{\text{SOLUTO}}}{m_{\text{DISOLUCIÓN}}} \cdot 100 = P \rightarrow m_{\text{SOLUTO}} = \frac{P \cdot m_{\text{DISOLUCIÓN}}}{100}$$

Sustituyendo en la primera ecuación:

$$M = \frac{\frac{P \cdot m_{\text{DISOLUCIÓN}}}{100}}{M_{\text{R}} \cdot V_{\text{DISOLUCIÓN}}} = \frac{P}{100 \cdot M_{\text{R}}} \cdot \frac{m_{\text{DISOLUCIÓN}}}{V_{\text{DISOLUCIÓN}}} = \frac{P}{100 \cdot M_{\text{R}}} \cdot \rho_{\text{DISOLUCIÓN}}$$

Como sabemos la masa molecular del ácido sulfúrico ( $M_{\text{R}} = 98$ ), y la densidad, podemos calcular la molaridad:

$$M = \frac{15}{100 \cdot 98} \cdot 1.102 = 1,69 \text{ M}$$

Para la molalidad, usamos la fórmula correspondiente:

$$m = \frac{\frac{m_{\text{SOLUTO}}(\text{g})}{M_{\text{R}}}}{m_{\text{DISOLVENTE}}(\text{kg})} = \frac{\frac{m_{\text{SOLUTO}}(\text{g})}{M_{\text{R}}}}{\frac{m_{\text{DISOLVENTE}}(\text{g})}{1.000}} = \frac{1.000}{M_{\text{R}}} \cdot \frac{m_{\text{SOLUTO}}(\text{g})}{m_{\text{DISOLVENTE}}(\text{g})}$$

Pero  $\frac{m_{\text{SOLUTO}}(\text{g})}{m_{\text{DISOLVENTE}}(\text{g})}$  podemos calcularlo a partir del porcentaje en peso:

$$P = \frac{m_{\text{SOLUTO}}}{m_{\text{SOLUTO}} + m_{\text{DISOLVENTE}}} \cdot 100$$

Dividiendo numerador y denominador por  $m_{\text{DISOLVENTE}}$ , y despejando nos queda:

$$P = \frac{\frac{m_{\text{SOLUTO}}}{m_{\text{DISOLVENTE}}}}{\frac{m_{\text{SOLUTO}}}{m_{\text{DISOLVENTE}}} + 1} \cdot 100 \rightarrow \frac{m_{\text{SOLUTO}}}{m_{\text{DISOLVENTE}}} (100 - P) = P \rightarrow \frac{m_{\text{SOLUTO}}}{m_{\text{DISOLVENTE}}} = \frac{P}{100 - P} = \frac{15}{100 - 15} = \frac{15}{85} = 0,176$$

y la molalidad vale entonces:

$$m = \frac{1.000}{98} \cdot 0,176 = 1,8 \text{ mol/kg}$$

La fracción molar de soluto se calcula como:

$$\chi_s = \frac{n_s}{n_s + n_d} = \frac{\frac{m_s}{M_{\text{RS}}}}{\frac{m_s}{M_{\text{RS}}} + \frac{m_d}{M_{\text{Rd}}}}$$

Pero hemos visto que  $m_s = 0,176 \cdot m_d$ , que sustituyendo lleva a:

$$\chi_s = \frac{\frac{0,176 \cdot m_d}{98}}{\frac{0,176 \cdot m_d}{98} + \frac{m_d}{18}} = \frac{\frac{0,176}{98}}{\frac{0,176}{98} + \frac{1}{18}} = \frac{0,0018}{0,0018 + 0,0556} = 0,031$$

Para la fracción molar de disolvente simplemente usamos que:

$$x_s + x_d = 1 \rightarrow x_d = 1 - x_s = 1 - 0,031 = 0,969$$

Por último, la normalidad se calcula a partir de la molaridad, sabiendo que la valencia en este caso es el número de iones  $\text{H}^+$  que el ácido puede ceder, y que para el ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , es 2, con lo que:

$$N = v \cdot M = 2 \cdot 1,69 = 3,38 \text{ N}$$

## RESOLUCIÓN RAZONADA:

### Molaridad

Un litro de disolución tiene una masa de:

$$\rho = \frac{m_D}{V_D} \rightarrow m_D = \rho \cdot V_D = 1.102 \cdot 1 = 1.102 \text{ g}$$

En esa cantidad de disolución, hay una cantidad de soluto:

$$P = \frac{m_s}{m_D} \cdot 100 \rightarrow m_s = P \cdot \frac{m_D}{100} = 15 \cdot \frac{m_D}{100} = 15 \cdot \frac{1.102}{100} = 165,3 \text{ g}$$

Y esto corresponde a un número de moles:

$$n_s = \frac{m_s}{MR_s} = \frac{165,3}{98} = 1,69$$

Como éste es el número de moles de soluto que hay en un litro de disolución, la molaridad vale:

$$M = \frac{n_s}{V_D} = \frac{1,69}{1} = 1,69 \text{ M}$$

### Molalidad

En el paso anterior hemos visto cómo en un 1.102 g de disolución habían 165,3 g de soluto (y, por tanto, 936,7 g de disolvente). También calculamos cómo esa cantidad de soluto correspondía a 1,69 moles, con lo que podemos calcular la molalidad:

$$m = \frac{n_{\text{SOLUTO}}}{m_{\text{DISOLVENTE}} \text{ (kg)}} = \frac{1,69}{0,937} = 1,80$$

### Fracción molar de soluto

Como hemos dicho antes, en un litro tenemos 165,3 g de soluto y 936,7 g de disolvente. Hemos visto cómo eso corresponde a 1,69 moles de soluto, y para el disolvente que es agua ( $M_R = 18$ ), el número de moles es:

$$n_d = \frac{m_d}{MR_d} = \frac{936,7}{18} = 52$$

y la fracción molar será:

$$\chi_s = \frac{1,69}{1,69 + 52} = 0,031$$

## 4. PROPIEDADES COLIGATIVAS

☞ Se llaman **PROPIEDADES COLIGATIVAS** a aquellas propiedades de las disoluciones que dependen principalmente de la concentración del soluto, no de la naturaleza de este.

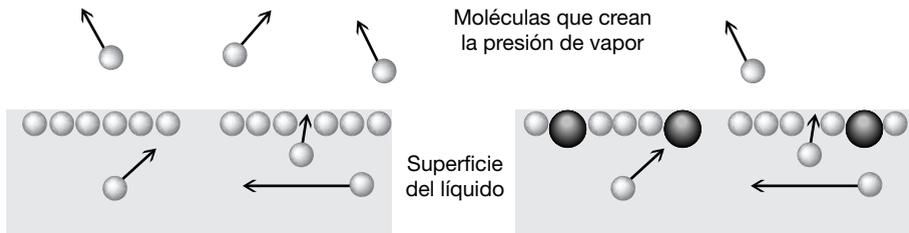
Las propiedades coligativas son las siguientes:

### *PRESIÓN DE VAPOR*

La presión de vapor de una disolución es menor que la presión de vapor del disolvente puro. En general, hay una relación entre la variación de la presión y la concentración de la disolución (**ley de Raoult**):

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = \chi_s$$

El motivo de esta disminución puede explicarse considerando que las moléculas de soluto dificultan el «escape» de las moléculas del líquido disolvente, que son las que causan la presión de vapor (véase «teoría cinético-molecular» pág. 36).



 Ejemplo:

☞ La presión de vapor de un líquido ( $M_R = 18$ ) a una temperatura determinada es de 0,073 atm. Si preparamos una disolución con 200 g. de ese líquido y 0,5 moles de azúcar  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , ¿cuál será la presión de vapor de la disolución resultante a esa temperatura?

La presión de vapor de una disolución respecto al disolvente puro varía según la ley de Raoult:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = \chi_s$$

Necesitamos calcular entonces la fracción molar de soluto. Hay 0,5 moles de azúcar, y de disolvente será:

$$n_d = \frac{m}{M_R} = \frac{200}{18} = 11,1 \text{ moles}$$

con lo que la fracción molar es:

$$\chi_s = \frac{n_s}{n_s + n_d} = \frac{0,5}{11,1 + 0,5} = \frac{0,5}{11,6} = 0,043$$

Aplicando entonces la primera ecuación:

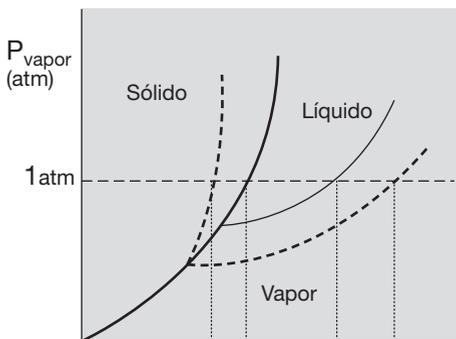
$$\frac{p^0 - p}{p^0} = 0,043 \rightarrow 0,073 - p = 0,043 \cdot 0,073 = 0,003 \rightarrow$$

$$p = 0,073 - 0,003 = 0,07 \text{ atm}$$

## TEMPERATURA DE FUSIÓN

Hemos visto como la presión de vapor del disolvente de una disolución disminuye en función de la concentración de esa disolución. En el tema «Materia y transformaciones químicas» vimos los diagramas de estado.

Al disminuir la presión de vapor, las curvas del diagrama de estado pasan de las líneas fijas a las discontinuas del gráfico inferior. Eso implica que a una presión determinada (por ejemplo, la presión atmosférica, como se representa en el gráfico), la temperatura de fusión disminuye y la de ebullición aumenta:



La fórmula que relaciona la variación del punto de fusión con la concentración (expresada en forma de molalidad), tiene la expresión:

$$\Delta t_c = K_c \cdot m$$

$K_c$  recibe el nombre de **constante crioscópica molar**, y depende sólo del disolvente considerado, no de cuál es el soluto.

Este efecto se utiliza en las sustancias anticongelantes de los circuitos de refrigeración de los coches.

## TEMPERATURA DE EBULLICIÓN

La explicación del incremento de la temperatura de ebullición la hemos dado en el punto anterior. La expresión que relaciona la variación de la temperatura de ebullición con la concentración es la siguiente:

$$\Delta t_c = K_c \cdot m$$

$K_c$  recibe el nombre de **constante ebulloscópica molar**.

 Ejemplo:

✍ *Calcular el punto de congelación y ebullición de una disolución de 12 g de urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) en 500 g de agua ( $K_c = 1,86$   $K_e = 0,52$ ).*

Las ecuaciones que nos dan los cambios en las temperaturas de fusión y ebullición dependen de la molalidad. Vamos a calcularla para la disolución considerada:

$$M_R(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = 12 + 16 + 2 \cdot (14 + 2) = 60$$

$$n_s = \frac{m_s}{M_R} = \frac{12}{60} = 0,2 \text{ moles}$$

$$m = \frac{n_{\text{SOLUTO}}}{m_{\text{DISOLVENTE}}(\text{kg})} = \frac{0,2}{0,5} = 0,4 \text{ molal}$$

Para la temperatura de fusión:

$$\Delta t_c = K_c \cdot m = 1,86 \cdot 0,4 = 0,74 \text{ }^\circ\text{C}$$

y para la de ebullición:

$$\Delta t_e = K_e \cdot m = 0,52 \cdot 0,4 = 0,21 \text{ }^\circ\text{C}$$

Así, la disolución congelará a  $-0,74$  °C y hervirá a  $100,21$  °C

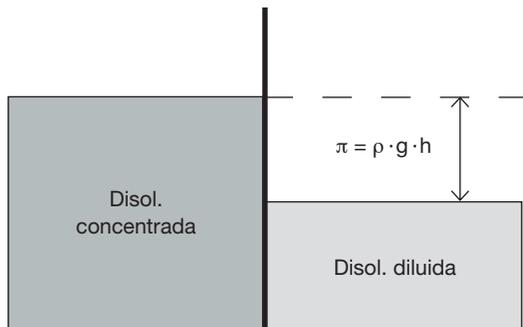
## ÓSMOSIS

Cuando tenemos dos disoluciones de diferente concentración separadas por una membrana semipermeable (se llama así a una membrana que permite el paso de las moléculas de agua, pero no, por ejemplo, de las de soluto), la diferencia de concentración entre ambos lados de la membrana hace que fluya agua desde el lado con menor concentración al lado que tiene mayor concentración (el sistema intenta que exista la misma concentración en ambos lados de la membrana).

La diferencia de altura del líquido en ambos lados de la membrana crea una diferencia de presión, llamada presión osmótica cuya ecuación es similar a la ecuación que usábamos para la presión de los gases ideales:

$$\pi \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow \pi = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T \rightarrow \pi = M \cdot R \cdot T,$$

donde  $\pi$  es la presión osmótica;  $M$ , la concentración molar; y  $T$ , la temperatura en la escala de Kelvin.



Ejemplo:

¿Cuál es la presión osmótica a 40 °C de una disolución de sacarosa  $C_{12}H_{22}O_{11}$  ( $M_R = 342$ ) al 5% en peso, con densidad 1,017 kg/L?

La presión osmótica nos la da la ecuación:

$$\pi = M \cdot R \cdot T$$

Para calcular la molaridad, hacemos como en el ejemplo anterior de cambio de expresión en la medida de las disoluciones.

En un litro de disolución hay una masa de soluto igual a:

$$\rho = \frac{m_D}{V_D} \rightarrow m_D = \rho \cdot V_D = 1.017 \cdot 1 = 1.017 \text{ g}$$

$$5 = \frac{m_s}{m_D} \cdot 100 \rightarrow m_s = 5 \cdot \frac{1.017}{100} = 50,85 \text{ g}$$

que son:

$$n_s = \frac{m_s}{MR_s} = \frac{50,85}{342} = 0,15 \text{ moles}$$

La molaridad es:

$$M = \frac{n_s}{V_d} = \frac{0,15}{1} = 0,15 \text{ M}$$

y la presión osmótica de la disolución valdrá:

$$\pi = 0,15 \cdot 0,082 \cdot (273 + 40) = 0,15 \cdot 0,082 \cdot 313 = 3,85 \text{ atm}$$

## 5. DISOLUCIONES COLOIDALES

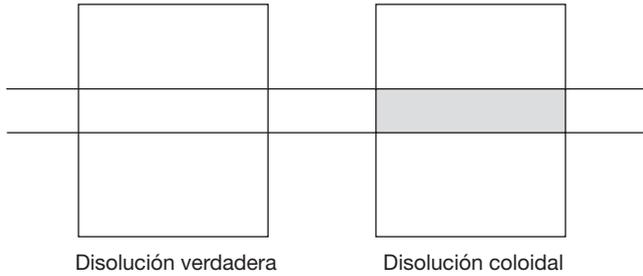
Las disoluciones se caracterizan porque salvo que la disolución esté saturada, el soluto no precipita. En eso se diferencia de una mezcla como la de arena y el agua.

En una mezcla de arena y agua, cuanto más fina sea la arena, más puede tardar en precipitar. Esa mezcla en la que la arena parece estar disuelta, pero que sólo ocurre de forma temporal, recibe el nombre de **suspensión**.

Ya hemos visto que las disoluciones verdaderas se producen porque las moléculas de disolvente hidratan a las de soluto. En el caso de las suspensiones, las moléculas de disolvente no son capaces de interactuar con el soluto de forma que éstas no quedan incorporadas al líquido.

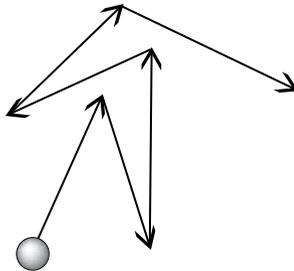
Intermedias entre las suspensiones y las disoluciones verdaderas están las llamadas **disoluciones** o **dispersiones coloidales**. Las disoluciones coloidales son mezclas en las que las partículas no sedimentan, y aparentemente se comportan como disoluciones, sin embargo, hay algunas propiedades que caracterizan a las disoluciones coloidales:

⇒ **EFEECTO TYNDALL**. Cuando se hace pasar un haz de luz por una disolución verdadera, la atraviesa sin más, mientras que una dispersión coloidal dispersa la luz haciéndose visible en la oscuridad.



El efecto es el mismo que cuando un rayo de luz atraviesa una habitación en la que hay polvo.

⇒ **MOVIMIENTO BROWNIANO.** Observando el movimiento de las partículas coloidales, se observan movimientos erráticos e irregulares. La explicación de este movimiento viene de la teoría cinética y se debe al choque de las moléculas del líquido sobre las del coloide.



# **CINÉTICA Y EQUILIBRIO QUÍMICOS**

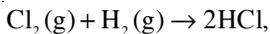
# 1. VELOCIDAD DE REACCIÓN

Cuando ocurre una reacción química, inicialmente sólo tendremos los reactivos, pero conforme pasa el tiempo, las cantidades de productos van aumentando. Este proceso puede ocurrir de forma casi inmediata (como la explosión de la dinamita) o muy lentamente (como la oxidación de un clavo de hierro).

La rapidez de la reacción dependerá de la velocidad con la que varían las cantidades de reactivos y productos. Cuando hablamos de cantidades, nos referimos a las concentraciones (producto presente en un volumen determinado). La concentración de un compuesto A se representa como [A].

☞ Definimos la **VELOCIDAD DE FORMACIÓN** o desaparición de los productos o los reactivos como la variación de las concentraciones de las sustancias de la reacción en un intervalo de tiempo determinado.

Así, si tenemos la reacción de formación del ácido clorhídrico:



se pueden medir las concentraciones de cada sustancia en dos instantes cualesquiera, y podríamos calcular la velocidad de formación del HCl entre esos dos instantes como:

$$v_{\text{HCl}} = \frac{[\text{HCl}]_t - [\text{HCl}]_{t_0}}{t - t_0} = \frac{\Delta[\text{HCl}]}{\Delta t}$$

Si medimos las concentraciones de cloro e hidrógeno, podemos calcular las correspondientes velocidades de desaparición (se toma el signo negativo, para que la

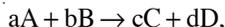
velocidad sea siempre positiva, porque el cloro y el hidrógeno están desapareciendo en la reacción y la concentración final es menor que la inicial) de estos reactivos:

$$v_{\text{Cl}_2} = -\frac{[\text{Cl}_2]_t - [\text{Cl}_2]_{t_0}}{t - t_0} = -\frac{\Delta[\text{Cl}_2]}{\Delta t}$$
$$v_{\text{H}_2} = -\frac{[\text{H}_2]_t - [\text{H}_2]_{t_0}}{t - t_0} = -\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}$$

Como cuando desaparece un mol de moléculas de cloro se forman dos moles de HCl la velocidad de formación del HCl será el doble de la de descomposición del  $\text{Cl}_2$  y el  $\text{H}_2$ :

$$v_{\text{HCl}} = 2v_{\text{Cl}_2} = 2v_{\text{H}_2}$$

☞ Para que no haya confusiones respecto a la velocidad que estamos considerando en una reacción determinada, se llama **velocidad de reacción** a la velocidad de variación de cada sustancia dividida por su coeficiente estequiométrico en la ecuación de la reacción:



la velocidad de reacción viene dada por:

$$v_m = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[\text{D}]}{\Delta t}$$

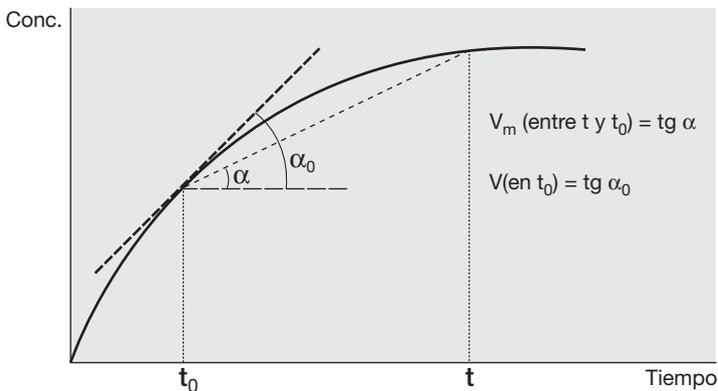
La velocidad de una reacción se mide en **moles por litro y segundo** ( $\text{mol}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Igual que ocurre con la velocidad en física, esta velocidad de reacción que hemos calculado sería la velocidad media entre los dos instantes considerados. Si tomamos los intervalos cada vez más pequeños (recuerda que matemáticamente esto es tomar el límite cuando  $t$  tiende a  $t_0$ ), podremos calcular la velocidad de la reacción en un instante cualquiera.

$$v = \lim_{t \rightarrow t_0} \frac{\Delta[\text{X}]}{\Delta t} = \frac{d[\text{X}]}{dt}$$

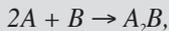
Si representamos la concentración de un producto o reactivo, la velocidad media es la pendiente de la recta que une los puntos de las concentraciones en los momentos

considerados, mientras que la velocidad instantánea es la pendiente de la recta tangente a la gráfica de concentraciones en el punto que corresponde al instante en el que se calcula (mira el dibujo inferior):



### Ejemplo:

✍ *En la reacción química siguiente:*



*la concentración de la sustancia A se ha medido en el tiempo, obteniéndose la siguiente expresión:*

$$[A](t) = 0,1 \cdot e^{-\frac{t}{50}} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}:$$

*¿Cuál es la velocidad de la reacción entre los instantes  $t = 0$  y  $t = 5$  s? ¿Cuál es la velocidad instantánea en  $t = 3$  s?*

Las concentraciones en  $t = 0$  y  $t = 5$  son:

$$[A](0) = 0,1 \cdot e^{-\frac{0}{50}} = 0,1 \cdot 1 = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[A](5) = 0,1 \cdot e^{-\frac{5}{50}} = 0,1 \cdot 0,905 = 0,0905 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$$

Aplicando la expresión de la velocidad media:

$$v_m = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{0,0905 - 0,1}{5 - 0} = -\frac{1}{2} \frac{0,0905 - 0,1}{5 - 0} = -\frac{1}{2} \frac{0,0095}{5} = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

La velocidad en el instante  $t = 3$  s se calcula obteniendo la derivada de la expresión que da la concentración en función del tiempo:

$$\frac{d[A]}{dt} = -0,1 \cdot e^{-\frac{t}{50}} \cdot \frac{1}{50} = -0,002 \cdot e^{-\frac{t}{50}}$$

que en el instante considerado vale:

$$v(3) = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = (-0,001 \cdot e^{-\frac{3}{50}}) = 0,001 \cdot e^{-0,06} = 0,001 \cdot 0,942 = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

## 2. ORDEN DE UNA REACCIÓN QUÍMICA. MOLECULARIDAD

Cuando tenemos una reacción química en la que los reactivos están en la misma fase, la reacción correspondiente se llama **homogénea**, y se puede comprobar que la velocidad de la reacción se puede expresar como función de las concentraciones de reactivos, en la forma:



$$v = k \cdot [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B} \dots \cdot [C]^{n_C}$$

$k$  se llama **constante de velocidad** y depende solamente de la temperatura.

La causa de esto es que de la velocidad de la reacción depende de la frecuencia y efectividad de los choques entre las moléculas de los reactivos (como luego explicaremos más despacio al ver la teoría de colisiones), y éstos dependen de las concentraciones (a mayor concentración de reactivos, más choques).

El exponente al que se eleva cada concentración recibe el nombre de **orden de la reacción respecto al reactivo** correspondiente.

A la suma de todos los exponentes  $n_A + n_B + \dots + n_C$  se le llama **orden de la reacción** u **orden total**.

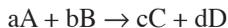
El valor de dichos exponentes se debe determinar de forma experimental.

☞ Se llama **MOLECULARIDAD** al número de moléculas o átomos de los reactivos que deben chocar entre sí para que se lleve a cabo una reacción determinada.

Esta definición supone que la reacción ocurre en un solo paso. La mayoría de las reacciones son más complejas y tienen lugar en varios pasos intermedios, cada uno de los cuales tendrá su propia molecularidad.

El orden está relacionado con la molecularidad para las reacciones sencillas. Por desgracia, ya hemos dicho que la mayor parte de las reacciones transcurren a través de varios pasos intermedios, de forma que no podemos conocer cuál es el orden más que de forma experimental.

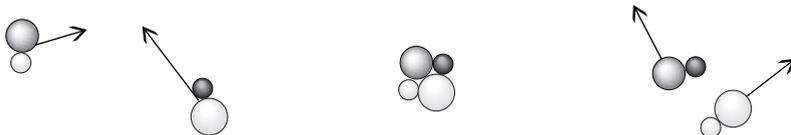
En las reacciones que nosotros vamos a estudiar, salvo indicación de lo contrario, usaremos los coeficientes estequiométricos como exponentes de las concentraciones en la ecuación de la velocidad.



$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

### 3. TEORÍA DE COLISIONES

Esta teoría explica lo que ocurre en las reacciones químicas, suponiendo que éstas se producen por el choque de los átomos o las moléculas entre sí.

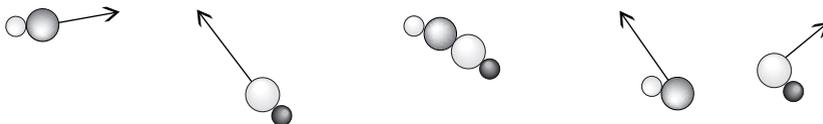


Estos choques deben cumplir determinadas condiciones para que desencadenen una reacción efectiva, y las moléculas o átomos no se limiten a rebotar tras el choque.

Hay **dos factores** principales que afectan a la validez o no del choque:

## ORIENTACIÓN MOLECULAR

Las moléculas que chocan entre sí deben estar adecuadamente orientadas entre sí para facilitar la reacción, (compara el dibujo inferior con el dibujo que aparece en la página anterior). Si las moléculas no chocan con una orientación determinada, es más probable que reboten que reaccionen.

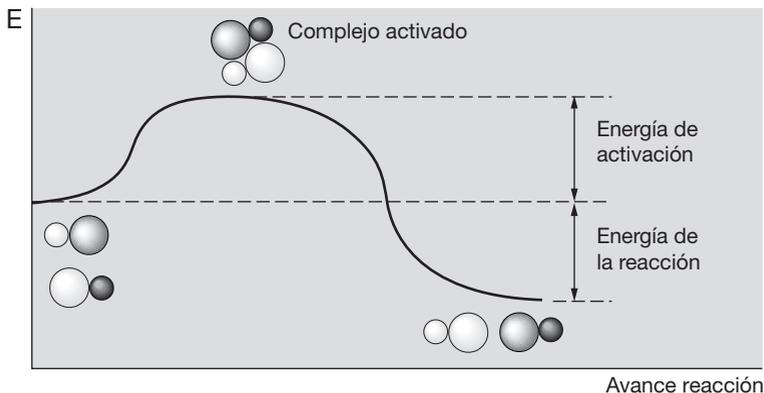


## ENERGÍA DE LAS MOLÉCULAS

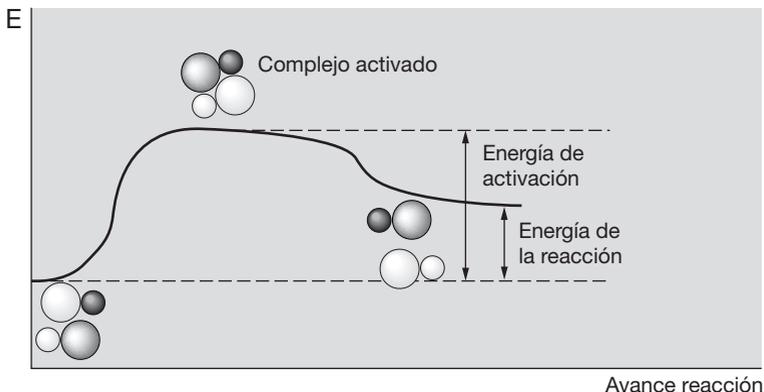
Aunque las moléculas choquen en la dirección adecuada, deben tener velocidad (energía cinética) suficiente para conseguir romper los enlaces existentes.

Cuando chocan varias moléculas, antes de la rotura de los enlaces inicialmente existentes, se forma una especie de estado intermedio (en el que todas las moléculas están «unidas» entre sí). Este estado recibe el nombre de estado de transición o complejo activado. A partir de este complejo activado, algunos enlaces se rompen y otros quedan formados, de forma que las nuevas moléculas de los productos se separan.

Para formar el complejo activado es necesaria una cierta energía, llamada **energía de activación**, parte de la cual se liberará al separarse en las moléculas de los productos de la reacción.



El balance energético de la reacción depende de la diferencia de energía entre el estado inicial y el final. En cada una de los gráficos (el de abajo y el de la página anterior) puedes ver un caso distinto, en primer lugar un proceso exotérmico (desprende energía), y en el segundo uno endotérmico (absorbe energía).



#### 4. FACTORES QUE AFECTAN A LA VELOCIDAD. CATALIZADORES

Hemos visto la explicación, según la teoría de colisiones, de lo que ocurre durante una reacción química. Si ésta depende de los choques entre las moléculas, los factores que faciliten dichos choques aumentarán la velocidad de la reacción.

##### ***FACILIDAD DE CONTACTO ENTRE LOS REACTIVOS***

Cuanto mayor sea el contacto entre los reactivos, mayor será la facilidad de reacción. Por ello, las reacciones son más rápidas si los reactivos están pulverizados y mezclados entre sí lo máximo posible, y por lo mismo las reacciones entre gases y líquidos, o con los reactivos disueltos suelen ser relativamente más rápidas que las que ocurren entre sólidos.

## CONCENTRACIONES DE LOS REACTIVOS

Cuanto mayor sea la concentración de los reactivos, mayor es el número de moléculas presentes en un volumen determinado, y por tanto, el número de choques entre ellas.

## TEMPERATURA

La energía cinética de las moléculas depende principalmente de la temperatura, con lo que un aumento de ésta, causa que aumente el número de choques (al tener más velocidad, las moléculas recorren más distancia y pueden chocar más veces) y que el número de choques efectivos (los que son capaces de romper los enlaces existentes y formar el complejo activado) sea mayor.

Hay una expresión que relaciona la constante de velocidad  $k$  de una reacción y la temperatura, que recibe el nombre de **ecuación de Arrhenius**:

$$k = C \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}},$$

donde  $C$  es una constante de la reacción, y  $E_A$  es la energía de activación de la misma en J/mol, y  $R$  es la constante de la ecuación de los gases ideales, y  $T$  la temperatura absoluta.

 Ejemplo:

☞ *Compara las velocidades de una reacción química con energía de activación de 170 kJ/mol cuando tienen lugar a 100 °C y a 150 °C. Dato:  $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$*

Utilizando la ecuación de Arrhenius (recuerda que tenemos que usar la temperatura absoluta), tendremos:

$$\left. \begin{array}{l} k_{423} = C \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot 423}} \\ k_{373} = C \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot 373}} \end{array} \right\} \rightarrow \frac{k_{423}}{k_{373}} = \frac{e^{-\frac{170 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 423}}}{e^{-\frac{170 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 373}}} = \frac{9,92 \cdot 10^{-22}}{1,52 \cdot 10^{-24}} = 652,6,$$

La relación entre las velocidades es:

$$\frac{v_{423}}{v_{373}} = \frac{k_{423}}{k_{373}} \approx 653$$

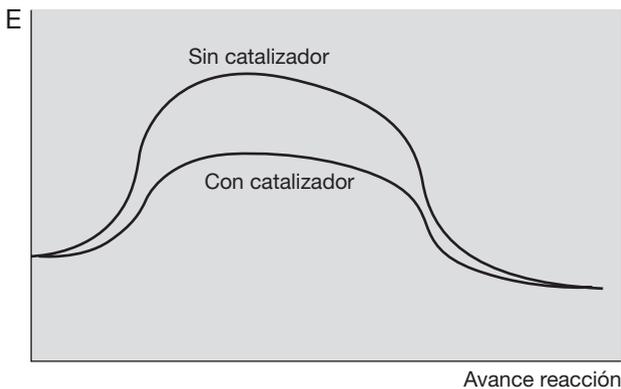
## CATALIZADORES

Otro medio que facilita las reacciones químicas es el uso de catalizadores.

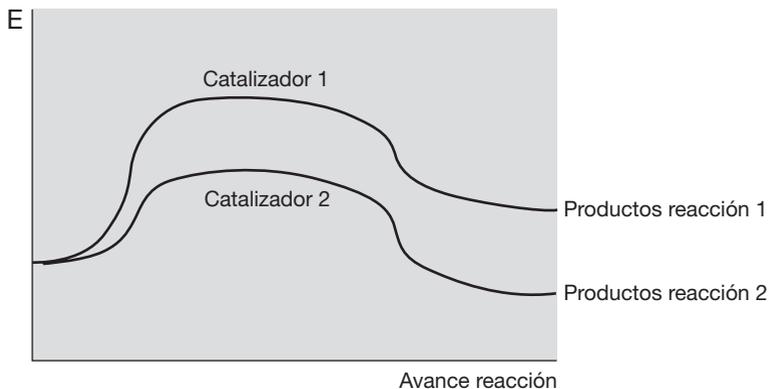
☞ Un **CATALIZADOR** es una sustancia que sin formar parte de una reacción, facilita la misma.

La explicación es que la sustancia catalizadora reacciona formando el complejo activado con una energía de activación menor que la necesaria en el caso de que el catalizador no estuviera presente.

El proceso de catálisis se llama **homogéneo** cuando el catalizador y los reactivos se encuentran en la misma fase. Si las fases son diferentes, la catálisis se llama **heterogénea**.



Según el catalizador que se utilice, los mismos reactivos pueden dar lugar a diferentes productos, porque entre las diferentes reacciones posibles con esos reactivos, cada catalizador favorezca más una reacción diferente.

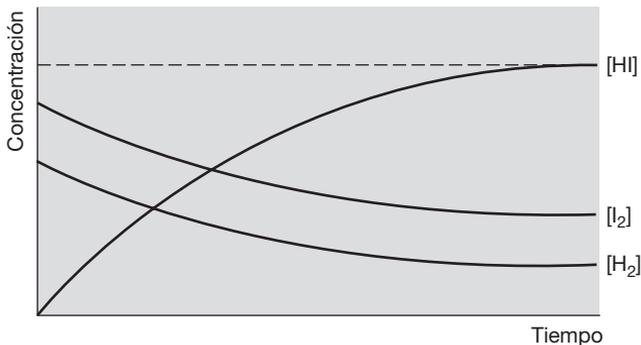
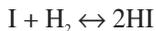


## 5. EQUILIBRIO QUÍMICO

Vimos en el tema «Materia y transformaciones químicas» que las reacciones químicas se pueden clasificar en dos tipos:

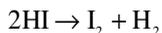
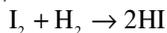
⇒ **Irreversibles.** Aquellas en las que los reactivos se consumen completamente.

⇒ **Reversibles.** Son las que tienen lugar hasta un momento determinado, sin consumo de todos los reactivos presentes, por que se da también la reacción inversa. Estas reacciones se representan con una doble flecha:



Las reacciones reversibles se producen hasta que se alcanza un punto de equilibrio. En este punto, las concentraciones de reactivos y productos permanecen constantes en el tiempo.

Lo que ocurre en realidad es que las reacciones reversibles transcurren en dos sentidos, es decir, hay una reacción directa y una reacción inversa que ocurren a la vez.



Cada una de las reacciones tiene su velocidad de reacción:

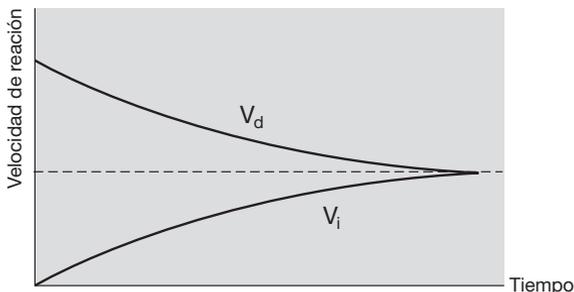
$$v_d = k_d \cdot [\text{I}_2][\text{H}_2]$$

$$v_i = k_i \cdot [\text{HI}]^2$$

En el equilibrio, las velocidades de las reacciones directas e inversas son iguales:

$$v_i = v_d \rightarrow k_i \cdot [\text{HI}]_{\text{eq}}^2 = k_d \cdot [\text{I}_2]_{\text{eq}} [\text{H}_2]_{\text{eq}} \rightarrow K_C = \frac{k_d}{k_i} = \left( \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2][\text{H}_2]} \right)_{\text{eq}}$$

La constante  $K_C$  recibe el nombre de **constante de equilibrio**. Como  $k_d$  y  $k_i$  dependen sólo de la temperatura, lo mismo ocurre con  $K_C$ .



Para una reacción cualquiera:



la constante de equilibrio se escribirá como:

$$K_C = \left( \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \right)_{\text{eq}}$$

☞ En la constante se dividen **productos** entre **reactivos**.

La constante de equilibrio  $K_c$  nos indica el grado de avance de la reacción química. Si es muy grande, es porque la parte de arriba del cociente es mucho mayor que la de abajo, que es lo mismo que decir que la cantidad de productos es mucho mayor que la de reactivos, por lo que la reacción agota prácticamente éstos. A la inversa, si el valor es muy pequeño, el punto de equilibrio se alcanza de forma que apenas se forman productos y las concentraciones de reactivos son mucho mayores.

En cualquier momento, podemos medir las concentraciones de cada sustancia, y calcular el valor de la expresión  $\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ . Esta expresión recibe el nombre de

**cociente de la reacción**, y se representa por la letra Q. Es decir:

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

Comparando el valor del cociente de reacción con el de la constante de equilibrio podemos saber hacia dónde evolucionará la reacción. Pueden ocurrir los siguientes casos:

- ⇒  $Q > K_c$ . Q es mayor porque las concentraciones de C y D (productos) es mayor que las correspondientes al equilibrio, luego para llegar a éste, tendrán que desaparecer productos. Esto quiere decir que la reacción debe moverse hacia la izquierda (hacia los reactivos).
- ⇒  $Q < K_c$ . Siguiendo un razonamiento opuesto al anterior, la reacción ocurrirá hacia los productos (hacia la derecha).
- ⇒  $Q = K_c$ . En este caso estamos en el equilibrio, y la reacción no evoluciona en ninguno de los sentidos.

 Ejemplo:

✍ *Calcula la constante de equilibrio para la reacción:*



sabiendo que a 327 °C, en el equilibrio, las concentraciones son:

$$[\text{NO}_2]_{\text{eq}} = 0,0146 \quad [\text{NO}]_{\text{eq}} = 0,00382 \quad [\text{O}_2]_{\text{eq}} = 0,00191$$

Usando la ecuación que hemos deducido antes para nuestra reacción:

$$\begin{aligned} K_C &= \frac{[\text{NO}]_{\text{eq}}^2 [\text{O}_2]_{\text{eq}}}{[\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2} = \frac{0,00382^2 \cdot 0,00191}{0,0146^2} = \frac{2,79 \cdot 10^{-8}}{2,13 \cdot 10^{-4}} = \\ &= 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

## 6. EQUILIBRIO EN REACCIONES GASEOSAS

Los gases se rigen por la ley de los gases ideales según vimos en el tema «Materia y transformaciones químicas»:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow \frac{n}{V} = \frac{P}{R \cdot T}$$

Si en una reacción intervienen gases, se cumplirá que la concentración de los mismos viene dada por la ecuación anterior:

$$[\text{X}] = \frac{n_X}{V} = \frac{P_X}{R \cdot T}$$

Aplicando a la ecuación de la constante de equilibrio esta expresión, tenemos:



$$K_C = \left( \frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b} \right)_{\text{eq}} = \left( \frac{\frac{P_C^c}{(RT)^c} \cdot \frac{P_D^d}{(RT)^d}}{\frac{P_A^a}{(RT)^a} \cdot \frac{P_B^b}{(RT)^b}} \right)_{\text{eq}} = \left( \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)_{\text{eq}} \cdot \frac{(RT)^{a+b}}{(RT)^{c+d}}$$

La expresión  $\left( \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)_{\text{eq}}$  recibe el nombre de **constante de equilibrio** para las presiones parciales, y se representa por  $K_p$ . Así, la relación entre esta constante y la constante de equilibrio de las concentraciones es:

$$K_C = K_p \cdot (RT)^{a+b-(c+d)}$$

El incremento del número de moles de sustancias en la reacción será:

$$\Delta n = n_{\text{PROD}} - n_{\text{REACT}} = c + d - (a + b),$$

con lo que podemos escribir:

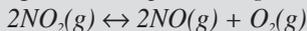
$$K_C = K_P \cdot (RT)^{-\Delta n} \rightarrow K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta n}$$

La constante de equilibrio en función de las presiones parciales depende únicamente de la temperatura:

$$K_P = \left( \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)_{\text{eq}}$$

### Ejemplos:

≍ A partir del resultado del ejercicio anterior, calcula el valor de la constante de equilibrio  $K_P$  para la siguiente reacción:



Hemos obtenido antes que  $K_C = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$ , y sabemos la relación entre las dos expresiones de las constantes de equilibrio para una reacción entre gases que es:

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta n},$$

y como el número de moles de gas es 2 inicialmente y 3 (=2+1) al final, el incremento será:

$$\Delta n = 3 - 2 = 1$$

La temperatura es:

$$327 + 273 = 600 \text{ K}$$

Entonces:

$$K_P = 1,31 \cdot 10^{-4} \cdot (0,082 \cdot 600)^1 = 6,45 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

☞ Sabiendo que la constante  $K_p$  para la reacción:

$2NO(g) + Cl_2(g) \leftrightarrow 2NOCl(g)$  vale  $K_p = 1,681 \text{ atm}^{-1}$ , y que en el equilibrio conocemos las siguientes presiones parciales:  $P_{NO} = 0,65 \text{ atm}$ .  $P_{NOCl} = 0,40 \text{ atm}$ .  
¿Cuánto valdrá la presión parcial del cloro? ¿Cuál será la presión total?

La ecuación que nos da la constante de equilibrio es:

$$K_p = \left( \frac{P_{NOCl}^2}{P_{Cl_2} \cdot P_{NO}^2} \right)_{eq} \rightarrow P_{Cl_2} = \frac{1}{K_p} \cdot \frac{P_{NOCl}^2}{P_{NO}^2} = \frac{1}{1,681} \cdot \frac{0,4}{0,65^2} = 0,23 \text{ atm}$$

La presión total será la suma de las presiones parciales de todos los gases presentes.

$$P_{TOT} = P_{Cl_2} + P_{NO} + P_{NOCl} = 0,23 + 0,65 + 0,40 = 1,28 \text{ atm}$$

## 7. PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER

Cuando tenemos una reacción química en equilibrio, podemos perturbarla de alguna manera. El principio de Le Châtelier nos servirá para predecir como evolucionará la reacción para encontrar un nuevo punto de equilibrio.

☞ El principio de **LE CHÂTELIER** afirma que cuando se somete una reacción en equilibrio a una perturbación, el sistema evoluciona de manera que compensa el efecto de dicha perturbación.

Veremos que significa esto aplicándolo a varios ejemplos:

### **ADICIÓN DE UN REACTIVO O PRODUCTO**

El añadir una sustancia hace que la reacción se mueva en el sentido en que disminuye la concentración de dicha sustancia. Es decir, si añadimos un reactivo, el punto de equilibrio se desplaza hacia la derecha de la reacción (menos reactivos) y si añadimos

un producto, el nuevo equilibrio estará más a la izquierda (menos productos).

Otra forma de analizarlo es en función del cociente de la reacción. Si añadimos un reactivo, la parte de abajo del cociente crece, y  $Q$  será más pequeño que en el equilibrio. Y ya vimos que si  $Q < K_c$ , la reacción debe evolucionar hacia los productos. A la inversa, añadir un producto significa que  $Q$  crecerá y se hará mayor que la constante de equilibrio, por lo que la reacción evolucionará hacia los reactivos.

### ***ELIMINACIÓN DE UNA SUSTANCIA***

El efecto es el contrario al caso anterior. La retirada de una cantidad de reactivo provoca un desplazamiento del equilibrio hacia los reactivos. Si retiramos una cantidad de algún producto, la reacción avanzará hacia la derecha.

¿Puedes hacer el razonamiento utilizando el cociente de reacción  $Q$  como hemos hecho en el punto anterior?

### ***CAMBIOS DE LA TEMPERATURA***

Si aumenta la temperatura, la reacción debe hacer lo posible porque ésta disminuya. Si la reacción es exotérmica se desplazará hacia la izquierda (para generar menos calor), y a la inversa.

### ***CAMBIOS DE LA PRESIÓN***

Si la presión aumenta en una reacción con gases, el desplazamiento será en el sentido en el que el número de moles gaseosos sea lo menor posible (para que la presión sea la menor posible). Una disminución de la presión hace que el equilibrio se desplace hacia el sentido que aumente el número de moles de gases.

## CAMBIOS DEL VOLUMEN

Una disminución del volumen equivale a un aumento de la presión (cuanto menor sea el espacio que ocupa el gas mayor será la fuerza que este hace sobre las paredes, y por tanto la presión), con lo cual la evolución es la que hemos visto en el punto anterior.

 Ejemplos:

☞ Si tenemos 21 g de nitrógeno, 4,85 g de hidrógeno y 4,13 g de amoníaco en un matraz de 1,5 L. ¿Se encuentra en equilibrio? ¿Hacia dónde se desplaza la reacción? El valor de  $K_c$  es 0,278



Calculando las concentraciones de cada sustancia:

$$n_{\text{N}_2} = \frac{21}{28} = 0,75 \text{ moles} \rightarrow [\text{N}_2] = \frac{0,75}{1,5} = 0,5 \text{ mol/L}$$

$$n_{\text{H}_2} = \frac{4,85}{2} = 2,43 \text{ moles} \rightarrow [\text{H}_2] = \frac{2,43}{1,5} = 1,62 \text{ mol/L}$$

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{4,13}{17} = 0,24 \text{ moles} \rightarrow [\text{NH}_3] = \frac{0,24}{1,5} = 0,16 \text{ mol/L}$$

El valor del cociente de reacción Q es:

$$Q = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{0,16^2}{0,5 \cdot 1,6^3} = 0,012$$

Como  $Q < K_c$ , la reacción no se encuentra en el equilibrio y se desplazará de forma que Q aumente, esto quiere decir que evoluciona de manera que se forme más amoníaco, o lo que es lo mismo hacia la derecha.

☞ ¿Qué ocurrirá en la siguiente reacción si la temperatura aumenta desde 100 °C a 169 °C? ¿Y si aumentamos la presión?



Como la reacción es endotérmica (absorbe energía), el sistema reacciona al incremento de temperatura intentando disminuir ésta, favoreciendo la absorción del exceso de energía. En resumen, la reacción endotérmica se favorece y, por tanto, aumenta la cantidad de  $\text{NO}_2$  en el equilibrio.

Para el cambio en la presión, el sistema intentará reducirla, y lo hará evolucionando en la dirección en la que el número de moles totales disminuye, es decir, hacia la izquierda.

## 8. EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS

Cuando en una reacción intervienen sólidos o líquidos puros (no en disolución), tendremos que la concentración será:

$$[x] = \frac{n_x}{V} = \frac{\frac{m_x}{M_R(x)}}{V} = \frac{m_x}{V} \cdot \frac{1}{M_R(x)} = \frac{\rho_x}{M_R(x)},$$

donde  $\rho$  es la densidad y  $M_R$  la masa molecular de la sustancia.

Este valor es constante para una sustancia determinada, lo que lleva a que se incluya en la correspondiente constante de equilibrio. Así, en la expresión de la constante de equilibrio únicamente aparecerán las concentraciones de las sustancias en disolución y los gases.

 Ejemplo:

∄ Dada la reacción:



sabiendo que en el equilibrio a  $1.000^\circ\text{C}$  las presiones parciales del metano y el hidrógeno son:  $P_{\text{CH}_4} = 2,98 \text{ atm}$   $P_{\text{H}_2} = 3,36 \text{ atm}$ , calcular la constante de equilibrio  $K_C$  de dos formas diferentes.

## PRIMERA FORMA

Calculamos directamente el valor de la constante de equilibrio en función de las presiones parciales, considerando sólo los gases presentes en la reacción:

$$K_p = \left( \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}} \right)_{eq} = \frac{3,36^2}{2,98} = 3,79 \text{ atm},$$

y a continuación, sabiendo que el incremento en el número de moles gaseosos es  $2-1 = 1$ , obtenemos la otra constante:

$$K_c = K_p \cdot (RT)^{-1} = \frac{3,79}{0,082 \cdot 1.273} = 0,036 \text{ moles/L}$$

## SEGUNDA FORMA

Calculamos las concentraciones de cada elemento gaseoso o en disolución. Como estamos considerando gases y conocemos la presión de los mismos, usando la ecuación de los gases ideales, podemos calcular las concentraciones:

$$PV = nRT \rightarrow \left[ \right] = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT},$$

con nuestros datos:

$$[H_2] = \frac{3,36}{0,082 \cdot 1.273} = 0,032 \text{ moles/L}$$

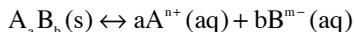
$$[CH_4] = \frac{2,98}{0,082 \cdot 1.273} = 0,029 \text{ moles/L},$$

y la constante de equilibrio vale:

$$K_c = \frac{[H_2]_{eq}^2}{[CH_4]_{eq}} = \frac{0,032^2}{0,029} = 0,035 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$$

## 9. PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

Ya estudiamos en su momento los procesos de disolución. Ahora vamos a estudiarlos desde el punto de vista del equilibrio de la correspondiente reacción:



La constante de equilibrio de este proceso reversible será (recuerda que las concentraciones de los sólidos son valores constantes):

$$K_s = \left( [A^{n+}]^a [B^{m-}]^b \right)_{eq}$$

La expresión anterior recibe el nombre de **producto de solubilidad**. La constante  $K_s$  depende de la temperatura. Cuando el producto  $[A^{n+}]^a [B^{m-}]^b$  es mayor que  $K_s$ , la disolución está sobresaturada, y se producirá la precipitación. Si es igual, estamos en el punto de saturación, y si es menor, se puede añadir más soluto a la disolución.

En el tema «Disoluciones químicas» definimos la solubilidad como la cantidad máxima de soluto que se puede disolver sin que se produzca la saturación de la disolución. Si medimos la solubilidad en moles/L, y consideramos las cantidades iniciales y finales del proceso de disolución.

	$A_a B_b (s) \leftrightarrow aA^{n+} (aq) + bB^{m-} (aq)$		
INICIAL	$C_0$	0	0
EQUILIBRIO	$C_0 - s$	$a \cdot s$	$b \cdot s$

El producto de solubilidad vale:

$$K_s = \left( [A^{n+}]^a [B^{m-}]^b \right)_{eq} = (a \cdot s)^a (b \cdot s)^b = a^a b^b \cdot s^{a+b}$$

Podemos despejar la solubilidad, para calcularla a partir de  $K_s$ :

$$s = \sqrt[a+b]{\frac{K_s}{a^a b^b}}$$

 Ejemplo:

☞ Sabemos que  $K_s = 4,8 \cdot 10^{-9}$  para la disolución del  $\text{CaCO}_3$  según el proceso:



¿Podremos disolver completamente (sin que se produzca una precipitación) 1 g de  $\text{CaCO}_3$  en 10 L de disolvente?

Como sabemos el producto de solubilidad y la reacción, podemos calcular la solubilidad del  $\text{CaCO}_3$  aplicando la ecuación anterior:

$$s = \sqrt[a+b]{\frac{K_s}{a^a b^b}} = \sqrt[1+1]{\frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{1^1 1^1}} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9}} = 6,93 \cdot 10^{-5} \text{ moles/L}$$

En 10 litros de disolvente podemos poner  $6,93 \cdot 10^{-5} \cdot 10 = 6,93 \cdot 10^{-4}$  moles  
Esto corresponde a una masa de:

$$n_{\text{CaCO}_3} = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{M_R(\text{CaCO}_3)} \rightarrow m_{\text{CaCO}_3} = 6,93 \cdot 10^{-4} \cdot 100 \rightarrow m_{\text{CaCO}_3} = 0,069 \text{ g}$$

Hay un exceso de  $\text{CaCO}_3$  que precipitará concretamente:

$$1 - 0,069 = 0,931 \text{ g CaCO}_3$$

# REACCIONES ÁCIDO-BASE

# 1. ÁCIDOS Y BASES

☞ **ÁCIDOS:** Al disolver algunas sustancias en agua, las disoluciones presentan unas características especiales:

- ⇒ Atacan a algunos metales, desprendiendo hidrógeno y disuelven materiales como el mármol.
- ⇒ Tienen un sabor ácido.

Dichas sustancias reciben el nombre de **ácidos**.

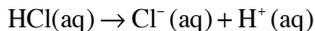
☞ **BASES:** Existen otras sustancias, que al ser disueltas tienen otras características:

- ⇒ Contrarrestan a las sustancias ácidas obteniendo compuestos salinos.
- ⇒ Tienen un sabor amargo.

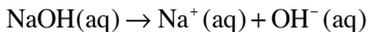
Estas otras sustancias reciben el nombre de **bases** o **álcalis**.

Una primera explicación de la naturaleza de ácidos y bases la dio a finales del siglo XIX Arrhenius, según la que:

⇒ Los ácidos son sustancias que contienen hidrógeno y que en disoluciones acuosas son capaces de disociarse en  $H^+$ .



⇒ Las bases son sustancias que contienen al grupo OH, de forma que en disolución acuosa son capaces de disociarse dando iones  $OH^-$ .



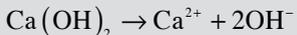
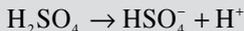
Los iones  $H^+$  en disolución acuosa tienden a combinarse con las moléculas de agua, convirtiéndose en iones  $H_3O^+$ , que reciben el nombre de iones hidronio.

 Ejemplo:

⌘ Según la teoría de Arrhenius, ¿las siguientes sustancias son ácidos o bases?:

$HI$ ,  $NaOH$ ,  $H_2SO_4$ ,  $Ca(OH)_2$

Las reacciones que tendrán lugar al disolver las sustancias en agua, son las siguientes:



Según Arrhenius, el  $HI$  y el  $H_2SO_4$  son ácidos pues ceden un ión  $H^+$ . Por su parte, el  $NaOH$  y el  $Ca(OH)_2$  son bases pues se disocian cediendo iones  $OH^-$ .

## 2. TEORÍA DE BRÖNSTED Y LOWRY

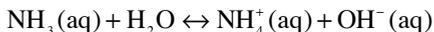
El amoníaco  $NH_3$  es una sustancia que se comporta como una base, a pesar de que no tiene el grupo  $OH^-$ , necesario según la definición de Arrhenius.

En 1923 dos químicos, Brönsted y Lowry enunciaron, cada uno por su lado, una teoría alternativa sobre la naturaleza de los ácidos y las bases:

⇒ Son ácidos las sustancias que son capaces de ceder un protón (ión  $H^+$ ).

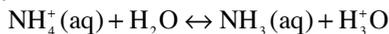
⇒ Son bases las sustancias que tienen la capacidad de aceptar un protón.

Según esta definición, puede explicarse el carácter básico del amoníaco mediante la reacción:



La teoría de Brönsted y Lowry amplía, incluyéndola, a la de Arrhenius.

Hemos escrito la ecuación anterior como una reacción reversible. Si consideramos la reacción inversa, se puede ver como el  $\text{NH}_4^+$  actúa como un ácido pues puede ceder un protón.

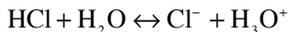


En general, si un compuesto es un ácido o una base, el compuesto iónico que se obtiene de la disolución acuosa del mismo será una base o un ácido. Estos pares reciben el nombre de **pares conjugados ácido-base**.

Son ejemplos de pares ácido-base los siguientes:



Si un ácido es muy fuerte (esto es, tiene mucha tendencia a ceder un protón), su base conjugada será débil, ya que el equilibrio de la reacción de disociación estará muy desplazado hacia la derecha:



Igual ocurrirá si hablamos de una base. En resumen:

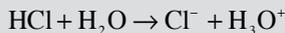
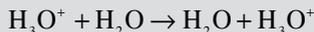
☞ Si un ácido o base es fuerte (débil), su base conjugada o ácido conjugado será débil (fuerte).

 Ejemplo:

☞ Clasifica según la teoría de Bronsted-Lowry las siguientes sustancias:



Las dos primeras corresponden a un ácido pues ceden un protón:



Y las dos últimas corresponden a una base pues aceptan un protón, según la reacción:



### 3. FUERZA DE UN ÁCIDO O BASE

Si consideramos una reacción de disociación de un ácido:



podemos considerar su constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Al ser el agua el disolvente, y la disolución ser diluida, su concentración permanece prácticamente constante, como hemos visto antes, y podemos incluirla en la constante:

$$K_a = K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]}$$

La fuerza del ácido será mayor cuanto más grande sea el valor de  $K_a$  (reacción más desplazada a la derecha), que recibe el nombre de **constante de acidez**.

Para una base ocurrirá algo similar:



y la constante de concentración se convierte en la **constante de basicidad** absorbiendo el término del agua:

$$K_c = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \rightarrow K_b = K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

Como ocurría con la constante de acidez,  $K_b$  mide la fuerza de una base, pues nos indica el punto de equilibrio de la reacción de disociación.

Como las constantes de equilibrio dependen de la temperatura, las constantes de basicidad y de acidez dependen de la temperatura. De no indicarse lo contrario, los valores medidos de  $K_b$  y  $K_a$  corresponden a una temperatura de 25 °C.

ÁCIDO	$K_a$
HClO <sub>4</sub>	muy grande
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	muy grande
HCl	muy grande
HI	muy grande
HBr	muy grande
HNO <sub>3</sub>	muy grande
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	1
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$1'5 \cdot 10^{-2}$
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$1'3 \cdot 10^{-2}$
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$7'1 \cdot 10^{-3}$
HF	$3'5 \cdot 10^{-4}$
CH <sub>3</sub> COOH	$1'8 \cdot 10^{-5}$
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$4'5 \cdot 10^{-7}$
H <sub>2</sub> S	$9'1 \cdot 10^{-8}$
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$5'6 \cdot 10^{-8}$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$5'6 \cdot 10^{-10}$
HCN	$4'9 \cdot 10^{-10}$
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$4'7 \cdot 10^{-11}$
HS <sup>-</sup>	$1'1 \cdot 10^{-12}$
H <sub>2</sub> O	$1 \cdot 10^{-14}$
HClO <sub>4</sub>	$3'5 \cdot 10^{-4}$

## 4. PRODUCTO IÓNICO DEL AGUA

Si consideramos el agua, sin ninguna sustancia disuelta en ella, las moléculas se disocian según el siguiente proceso:



La constante de equilibrio toma la forma:

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Absorbiendo las concentraciones del agua en la constante queda otro valor constante que recibe el nombre de producto iónico del agua:

$$K_w = K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-],$$

cuyo valor a 25 °C es:  $K_w = 10^{-14}$ .

El agua por sí sola no tiene carácter ácido o básico, por lo que se considera una sustancia neutra, en la que hay tantos iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  como  $\text{OH}^-$ . ( $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ ).

Entonces,

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 10^{-14}$$

Lo que quiere decir que en el caso del agua,

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

Cuando disolvemos en agua un ácido, el número de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  se incrementa. Análogamente cuando se disuelve una base, el número de iones  $\text{OH}^-$  se hace mayor que el existente en el agua pura.

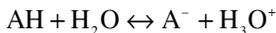
Así, dependiendo de la proporción entre los iones, estaremos en presencia de un ácido o una base:

$$\text{ÁCIDO} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$$

$$\text{NEUTRO} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$\text{BASE} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$$

Si consideramos un par de ácido y base conjugados, las reacciones correspondientes sabemos que son:



Si escribimos las constantes de acidez y basicidad correspondientes:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

$$K_b = \frac{[\text{AH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

Multiplicando ambas expresiones:

$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \cdot \frac{[\text{AH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$$

O sea, entre la constante de acidez de un ácido y la de basicidad de su base conjugada hay una relación que es:

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

## 5. MEDIDA DE LA ACTIVIDAD SEGÚN LA ESCALA DE pH

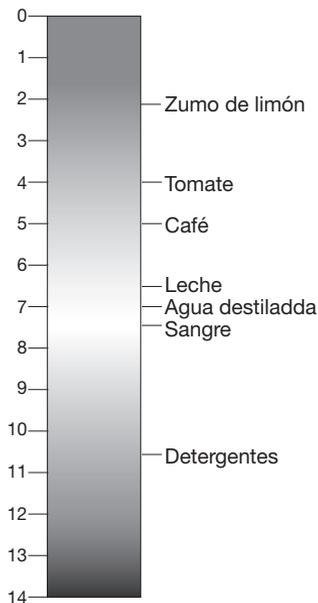
Para medir la cantidad de iones presentes en una determinada disolución usamos el llamado pH que viene dado por la fórmula:

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

El pH del agua será entonces:

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log_{10} 10^{-7} = -(-7) = 7$$

En el caso de que tengamos disuelto un ácido, el número de iones  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  será mayor que  $10^{-7}$  por lo que el pH será menor. Así, podemos medir también la fuerza de un ácido según el valor de su pH.



Recuerda que una sustancia es más ácida conforme menor sea su pH.

Aquí puedes ver una tabla de pH en la que aparecen algunas sustancias comunes.

Si nos fijamos además en la expresión de la constante del producto iónico del agua:



podemos sacar logaritmos a ambos lados de la igualdad quedando:

$$-\log([\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]) = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log[\text{OH}^-] = -\log 10^{-14} = 14$$

Pero por la expresión del pH y el pOH, esto quiere decir que:

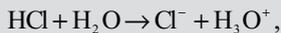
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14,$$

que sirve para relacionar el pH y el pOH de una disolución.

 Ejemplos:

≈ *Calcula el pH de una disolución 0,01 M de HCl, sabiendo que se disocia totalmente en disolución acuosa.*

Si se disocia totalmente, la reacción que tiene lugar es la de disociación completa:



y por ser completa, por cada mol de HCl que se disuelva aparecerá un mol de  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Por eso;

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}]_0 = 0,01 \text{ M},$$

y el pH valdrá:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,01 = -(-2) = 2$$

≈ *Sabiendo que para HF, la constante de acidez vale  $K_a = 3,5 \cdot 10^{-4}$ , calcula el pH de una disolución 0,01 M.*

En este caso la reacción es una reacción reversible:



que alcanzará el equilibrio, cuya constante viene dada por  $K_a$ .

Si consideramos las concentraciones presentes inicialmente y en el equilibrio:

	[HF]	[F <sup>-</sup> ]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]
INICIAL	0,01	0	0
EQUILIBRIO	0,01-x	x	x

la constante del equilibrio será

$$K_a = \frac{[\text{F}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]} \rightarrow 3,5 \cdot 10^{-4} = \frac{x \cdot x}{0,01 - x}$$

De esta ecuación se puede obtener  $x$  despejando de la ecuación de segundo grado, pero podríamos probar haciendo una aproximación, que consiste en suponer que  $x$  es pequeña comparada con 0,01 (luego cuando lo calculemos comprobaremos si es verdad o no). En ese caso, será:

$$3,5 \cdot 10^{-4} \approx \frac{x \cdot x}{0,01} \rightarrow x \approx \sqrt{3,5 \cdot 10^{-4} \cdot 0,01} = \sqrt{3,5 \cdot 10^{-6}} = 0,0019 \text{ M}$$

Con esta aproximación obtenemos un pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x \approx -\log 0,0019 = 2,72$$

Si no hubiéramos usado la aproximación el resultado exacto sería:

$$3,5 \cdot 10^{-4} \approx \frac{x \cdot x}{0,01 - x} \rightarrow x^2 + 3,5 \cdot 10^{-4} \cdot x - 3,5 \cdot 10^{-6} = 0,$$

ecuación de segundo grado cuya solución es:

$$x = \frac{-3,5 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{3,5^2 \cdot 10^{-8} + 4 \cdot 3,5 \cdot 10^{-6}}}{2} = \frac{0,0034}{2} = 0,0017$$

Y el pH exacto será:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x = -\log 0,0017 = 2,77$$

El valor de la aproximación es muy similar al real, y el pH también.

✎ Para el  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , la constante de acidez vale  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ , calcula el pH de una disolución 0,01 M.

Este ejercicio es igual al anterior:



	$[\text{CH}_3\text{COOH}]$	$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$
INICIAL	0,01	0	0
EQUILIBRIO	0,01-x	x	x

Y la constante de equilibrio se escribirá como:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,01 - x}$$

En este caso la aproximación vale:

$$1,8 \cdot 10^{-5} \approx \frac{x \cdot x}{0,01} \rightarrow x = \sqrt{0,01 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-7}} = 4,24 \cdot 10^{-4}$$

Ahora  $x$  nos da un valor que es 25 veces más pequeño que el 0,01 al que se supone que va restado, por lo que la aproximación será apropiada. (El valor sin aproximación es  $4,15 \cdot 10^{-4}$ ).

El pH de la disolución vale:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x = -\log 4,24 \cdot 10^{-4} = 3,37$$

✍ *Calcular el pH de una disolución 0,1 M de  $\text{NH}_3$  ( $K_a = 5,6 \cdot 10^{-10}$  para el  $\text{NH}_4^+$ ).*

Este problema se resuelve planteando la ecuación de la reacción del amoníaco en disolución acuosa como:



y el balance de las concentraciones iniciales y finales (el amoníaco no consigue disociar completamente al agua) se hace como en los casos anteriores:

	$[\text{NH}_3]$	$[\text{NH}_4^+]$	$[\text{OH}^-]$
INICIAL	0,1	0	0
EQUILIBRIO	0,1-x	x	x

Y la constante de basicidad, que no es más que la de equilibrio para esta reacción, se escribe:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Pero nosotros no tenemos la constante de basicidad, sino la de acidez del ácido conjugado. Hemos visto que entre ellas hay una relación dada por:

$$K_a \cdot K_b = 10^{-14} \rightarrow K_b = \frac{10^{-14}}{K_a} = \frac{10^{-14}}{5,6 \cdot 10^{-10}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Y el resto del problema es idéntico a los anteriores:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,1 - x} \approx \frac{x^2}{0,1} \rightarrow x = 0,0013$$

El pOH de la disolución vale:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log x = -\log 0,0013 = 2,89$$

Y ahora sacamos el pH a partir de su relación con el pOH:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,89 = 11,11$$

## 6. HIDRÓLISIS

☞ Cuando se disuelve una sal en agua, los iones que la forman se separan y se diluyen en el agua. En algunos casos, los iones correspondientes reaccionan con el agua en la forma en la que lo hace un ácido o una base. Este proceso por el cual un ión de una sal actúa como ácido o base se llama **HIDRÓLISIS**.

Los iones que se hidrolizan actúan como ácidos o bases como las que hemos estudiado hasta ahora. La hidrolización o no de un ión depende principalmente de la fuerza del ácido o base conjugada de la que se deriva.

Si la sal procede de:

- ⇒ **Base fuerte y ácido fuerte.** Los iones no reaccionan, pues son conjugados de ácidos y bases fuertes y, por tanto, son una base y un ácido débiles. La disolución será **neutra**.
- ⇒ **Base fuerte y ácido débil.** Únicamente el ión derivado del ácido débil se hidrolizará. Dicho ión actúa como una base fuerte, con lo cual la solución resultante será **básica**.

- ⇒ **Base débil y ácido fuerte.** En este caso ocurre lo contrario, y la disolución resultante será **ácida**.
- ⇒ **Base débil y ácido débil.** Se hidrolizarán los dos iones, de forma que el carácter ácido o básico dependerá de la fuerza relativa de dichos iones.

Este proceso explica, por tanto, el hecho de que sustancias que en principio no deberían tener carácter ácido o básico, en disolución actúan de esta forma.

 Ejemplo:

✎ ¿Qué carácter (ácido o básico) tendrán las disoluciones de las siguientes sustancias?  $KCN$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $CH_3COONH_4$ ,  $CH_3COONa$ .

Para contestar esta pregunta hay que ver de qué ácido o base procede cada uno de los iones, y recordar que sólo los que provienen de ácidos o bases débiles reaccionarán (pues son bases y ácidos conjugados muy activos). La fuerza se puede ver en las tablas de las constantes de acidez

$KCN \Rightarrow$  Básico

$K^+ \Rightarrow KOH(\text{fuerte}) \rightarrow$  No reacciona

$CN^- \Rightarrow HCN(\text{débil}) \rightarrow$  Se hidroliza

$NH_4NO_3 \Rightarrow$  Ácido

$NH_4^+ \Rightarrow NH_3(\text{débil}) \rightarrow$  Se hidroliza

$NO_3^- \Rightarrow HNO_3(\text{fuerte}) \rightarrow$  No reacciona

$NH_4CN \Rightarrow$  Básica

$NH_4^+ \Rightarrow NH_3(\text{débil}) \rightarrow$  Se hidroliza

$CN^- \Rightarrow HCN(\text{débil}) \rightarrow$  Se hidroliza

$CH_3COONa \Rightarrow$  Básica

$Na^+ \Rightarrow NaOH(\text{fuerte}) \rightarrow$  No reacciona

$CH_3COO^- \Rightarrow CH_3COOH(\text{débil}) \rightarrow$  Se hidroliza

Las razones de los resultados anteriores son claras. La única duda nos quedaría en el caso del  $\text{NH}_4\text{CN}$  en el que ambas sales derivan de un ácido y una base débil. Dependiendo de la «fuerza relativa» de ambas sustancias, la disolución será de una forma u otra. Para saber la capacidad de hidrólisis, debemos mirar los valores de las respectivas constantes de acidez y basicidad y compararlas.

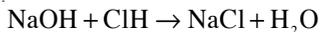
En nuestro caso:

$$K_a(\text{NH}_4^+) = 5,6 \cdot 10^{-10} \quad K_b(\text{CN}^-) = \frac{10^{-14}}{K_a(\text{HCN})} = 2 \cdot 10^{-5}$$

Como la capacidad de reaccionar es mayor para el  $\text{CN}^-$ , que actúa como una base, la disolución tendrá más iones  $\text{OH}^-$ , y, por tanto, será básica.

## 7. VALORACIONES

Vamos a ver la reacción química que se produce al hacer reaccionar un ácido y una base, por ejemplo:



Si a una disolución de  $\text{ClH}$  vamos añadiendo  $\text{NaOH}$ , inicialmente la disolución será ácida, pero conforme vamos añadiendo la base, vamos neutralizando el ácido. En un momento determinado, cuando todo el ácido esté neutralizado, la disolución será neutra. Si seguimos añadiendo base, la disolución comenzará a ser básica.

El proceso mediante el que se calculan las concentraciones que hacen al ácido y la base neutralizarse se llama **valoración**.

En una valoración el número de iones  $\text{H}^+$  cedido por uno de los compuestos debe coincidir con el número de iones aceptado por el otro. Un mol de un determinado compuesto cederá o aceptará un determinado número de iones.

Cuando hablamos de las disoluciones definimos el concepto de peso equivalente ¿recuerdas?

☞ Considerando ácidos y bases, se llama **PESO EQUIVALENTE** a la cantidad de sustancia que es necesaria para ceder o aceptar un mol de iones  $\text{H}^+$ .

Por ejemplo, para el HCl, cada mol de ácido es capaz de ceder un mol de iones, con lo cual el peso equivalente será la masa de un mol de HCl, pero la masa de un mol de cualquier sustancia es su masa molecular. O sea:

$$\text{Peq}(\text{HCl}) = \text{masa 1 mol}(\text{HCl}) = M_R(\text{HCl}).$$

En el caso del NaOH, también tendremos que:

$$\text{Peq}(\text{NaOH}) = M_R(\text{NaOH}).$$

Sin embargo, para el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , cada mol de compuesto da lugar a dos moles de iones  $\text{OH}^-$ . En este caso, la cantidad de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  necesaria para aceptar un mol de  $\text{H}^+$ , será la mitad de un mol, es decir:

$$\text{Peq}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{\text{masa 1 mol}(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{2} = \frac{M_R(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{2}.$$

En general, se cumplirá que para cualquier sustancia:

$$\text{Peq}(\text{X}) = \frac{M_R(\text{X})}{v}$$

☞ Cuando tenemos una masa  $m$  de una sustancia, se llama **NÚMERO DE EQUIVALENTES** a la masa entre el peso equivalente (igual que el número de moles es la masa entre la masa molecular), y coincide con el número de moles de iones cedidos o aceptados.

Entonces:

$$\text{neq}(\text{X}) = \frac{m}{\text{Peq}(\text{X})} = \frac{m}{\frac{M_R}{v}} = \frac{m}{M_R} \cdot v = n \text{ moles}(\text{X}) \cdot v$$

Se llama **normalidad** de una disolución al número de equivalentes por litro de disolución:

$$N = \frac{n^{\circ} \text{ eq}}{V(\text{L})} = \frac{n^{\circ} \text{ moles} \cdot v}{V(\text{L})} = M \cdot v,$$

siendo  $M$  la molaridad.

 Ejemplo:

¿Cuál es la normalidad de una disolución de 147 g de  $H_2SO_4$  en 300 mL de disolvente?

Cada molécula de ácido es capaz de ceder 2 protones, por lo que el peso equivalente del ácido val ( $M_R = 98$ ):

$$P_{eq} = \frac{98}{2} = 49$$

Entonces, los 147 g representan un número de equivalentes de:

$$n_{eq} = \frac{147}{49} = 3 \text{ eq,}$$

y esto equivale a una normalidad de:

$$N = \frac{n_{eq}}{V(L)} = \frac{3}{0,3} = 10 \text{ N}$$

Otra forma de hacerlo sería calcular la molaridad:

$$M = \frac{n_{moles}}{V(L)} = \frac{147/98}{0,3} = \frac{1,5}{0,3} = 5 \text{ M,}$$

y usar la expresión que la relaciona con la normalidad:

$$N = M \cdot v = 5 \cdot 2 = 10 \text{ N}$$

Cuando el ácido y la base se han neutralizado es porque el número de iones cedidos por el ácido han sido aceptados por la base. Como ya hemos dicho, el número de equivalentes es el número de iones cedidos por una masa determinada de una sustancia. Entonces:

$$\begin{aligned} n.\text{f} \text{ iones cedidos} &= n.\text{f} \text{ iones aceptados} \rightarrow \\ &\rightarrow n.\text{f} \text{ equivalentes ácido} = n.\text{f} \text{ equivalentes base} \end{aligned}$$

 Ejemplo:

¿Qué volumen de  $H_2SO_4$  de concentración 4 N es necesario para neutralizar una disolución con 7,5 g de NaOH?

La cantidad de moles de NaOH es:

$$n_{\text{moles}}(\text{NaOH}) = \frac{7,5}{40} = 0,1875$$

Esto corresponde a un número de equivalentes de:

$$n_{\text{eq}} = n_{\text{moles}} \cdot v = 0,1875 \cdot 1 = 0,1875 \text{ eq}$$

Como en la neutralización el número de equivalentes debe ser igual para el ácido y la base:

$$n_{\text{eq}}(\text{ácido}) = n_{\text{eq}}(\text{base}) \rightarrow N \cdot V(l) = n_{\text{eq}}(\text{base}) \rightarrow$$

$$\rightarrow V(l) = \frac{n_{\text{eq}}(\text{base})}{N} = \frac{0,1875}{4} = 0,047 \text{ litros}$$

En ocasiones ocurre que la sal resultante de la neutralización del ácido y la base puede hidrolizarse, de forma que la disolución resultante tendrá carácter ácido o básico. El pH de la disolución resultante, en la que el ácido y la base se han neutralizado, se llama **punto de equivalencia**.

## 8. MEDIDA EXPERIMENTAL DE ÁCIDOS Y BASES

Para medir el pH de una disolución determinada de un elemento se suelen usar sustancias que cambian de color para unos determinados valores de pH. Esas sustancias reciben el nombre de **indicadores**, y se pueden usar en un rango determinado (en el cual ocurre y se aprecia el cambio de color).

Los indicadores no son más que pares ácidos-base conjugados que tienen diferente color. La reacción que tiene lugar para esos ácidos es la conocida de disociación:



Supongamos que el color del ácido HX es el rojo, y el de la base asociada  $X^-$  es amarillo.

La constante de acidez del proceso es:

$$K_a = \frac{[X^-] \cdot [H_3O^+]}{[HX]} \rightarrow \frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{[X^-]}{[HX]}$$

Cuando la concentración de  $H_3O^+$  es mayor que  $K_a$ , hay más ácido que iones básicos, y la disolución tiene color rojo. Cuando la concentración de ión hidronio es menor que la constante de acidez, el indicador pasará a color amarillo.

En el momento en que las concentraciones del ácido y la base son iguales:

$$\frac{K_a}{[H_3O^+]} = 1 \rightarrow [H_3O^+] = K_a,$$

y el pH valdrá:

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log K_a$$

Dependiendo del pH que queramos medir, deberemos usar un indicador u otro. Para que el ácido o la base usados como indicadores no perturben demasiado la concentración de iones provocada por el ácido o la base que queremos medir, deben ser ácidos o bases lo más débiles posible.

# **REACCIONES OXIDACIÓN-REDUCCIÓN**

# 1. REACCIONES OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

☞ Se llama **REACCIÓN DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN** a una reacción química en la que se intercambian electrones. En cualquiera de estas reacciones un elemento pierde electrones (se oxida) y otro los gana (se reduce).

Puedes recordar una frase que te servirá de ayuda para evitar confusiones: «El que se reduce gana».

⇒ El elemento que se reduce oxida al otro, por lo que recibe el nombre de **oxidante**.

⇒ A la inversa el elemento que se oxida se llama **reductor** pues reduce al otro.

 Ejemplo:

⌘ Cuando un átomo de un elemento metálico se ioniza, ¿se oxida o se reduce? ¿Y si se trata de un no metal?

Cuando un metal se ioniza, lo hace según la siguiente reacción:



Como el elemento cede electrones (los pierde), el metal se oxida.

Para un no metal, la reacción de ionización ocurre cuando el átomo neutro captura un electrón, es decir, la reacción es:

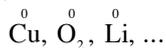


Como en este proceso, el átomo captura un electrón, estamos hablando de una reducción.

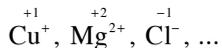
## 2. NÚMERO DE OXIDACIÓN

☞ Se llama **NÚMERO DE OXIDACIÓN** a la carga que tendría un átomo si los electrones de los enlaces en los que participa se asignaran al átomo más electronegativo. El número de oxidación se escribe arriba del elemento correspondiente.

Según la definición, el número de oxidación de cualquier átomo o molécula aislado es cero.



Los iones tienen como número de oxidación la carga del ión:



Los no metales del grupo I (Li, Na, K, ...) y los del grupo II (Be, Mg, Ca, ...) son muy poco electronegativos, con lo que se combinarán con números de oxidación +1 y +2 respectivamente (quedan con un exceso de carga de uno o dos, pues los electrones del enlace se lo asignaremos al otro elemento).

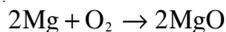
El **flúor** al ser el más electronegativo tiene siempre el valor -1.

El **oxígeno** tiene siempre el número de oxidación -2, excepto al combinarse como peróxido cuando tiene número -1.

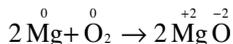
El **hidrógeno** tiene siempre número de oxidación +1, excepto en las combinaciones con los metales, en los que tiene el número -1.

Por último, la suma de los números de oxidación de los átomos que forman un compuesto debe ser igual a la carga total del compuesto (cero si es neutro y la carga si es un ión). Esta última regla permite calcular los números de oxidación de otros elementos.

En la reacción:



el magnesio y el oxígeno tienen número de oxidación cero, mientras que aplicando las reglas, el oxígeno tendrá número -2. Por tanto, el magnesio tendrá número de oxidación +2, pues el óxido tiene carga neutra.



Comparando cada uno de los elementos, vemos que uno de ellos ha aumentado su número de oxidación, mientras que el otro lo ha disminuido.

El elemento que ha incrementado su número de oxidación, el magnesio, tiene menos electrones que inicialmente y, por tanto, se ha oxidado. A la inversa, el oxígeno se ha reducido:

Podemos considerar entonces la reacción como combinación de dos semireacciones, una de oxidación y otra de reducción:



☞ Se llama **PESO EQUIVALENTE** de un elemento en una reacción redox a la cantidad de sustancia que cede o absorbe un mol de electrones.

Como ocurría en el caso de las reacciones ácido-base, el peso equivalente se calculará dividiendo la cantidad de materia que corresponde a un mol de la sustancia entre el número de electrones con los que reacciona, es decir, la masa molecular entre el número de electrones que cede o acepta:

$$\text{Peq}(\text{X}) = \frac{M_{\text{R}}(\text{X})}{v}$$

y la relación entre el número de equivalentes y el número de moles tiene la misma expresión:

$$\text{neq}(\text{X}) = \frac{m}{\text{Peq}(\text{X})} = \frac{m}{\frac{M_{\text{R}}}{v}} = \frac{m}{M_{\text{R}}} \cdot v = n \text{ moles}(\text{X}) \cdot v$$

y corresponde al número de moles de electrones cedidos o aceptados.

Por otro lado, como los electrones que cede el elemento que se oxida coinciden con el número de electrones que acepta el elemento que se reduce, en cualquier reacción redox en equilibrio, el número de equivalentes debe coincidir.

$$\text{neq}(\text{oxidante}) = \text{neq}(\text{reductor})$$

Si los elementos se han utilizado en disolución, en el equilibrio podemos saber qué cantidades de cada uno hacen falta (este proceso se llama **valoración de una reacción redox**). Recordando la expresión de la normalidad como medida de las disoluciones:

$$N = \frac{\text{neq}}{V} \rightarrow N_{\text{ox}} \cdot V_{\text{ox}} = N_{\text{red}} \cdot V_{\text{red}}$$

 Ejemplo:

≠ *Calcula los números de oxidación de todos los elementos incluidos en los siguientes compuestos:*



Usando las reglas que hemos escrito antes:



$$n_{\text{ox}}(\text{O}) \rightarrow -2$$

$$n_{\text{ox}}(\text{Pb}) + 2 \cdot n_{\text{ox}}(\text{O}) = 0 \rightarrow n_{\text{ox}}(\text{Pb}) = -2(-2) = +4$$



$$n_{\text{ox}}(\text{O}) \rightarrow -2 \quad n_{\text{ox}}(\text{K}) \rightarrow +1$$

$$2 \cdot n_{\text{ox}}(\text{K}) + n_{\text{ox}}(\text{Cr}) + 4 \cdot n_{\text{ox}}(\text{O}) = 0 \rightarrow n_{\text{ox}}(\text{Cr}) = -2 \cdot (+1) -$$

$$-4 \cdot (-2) \rightarrow n_{\text{ox}}(\text{Cr}) = -2 + 8 = +6$$



$$n_{\text{ox}}(\text{O}) \rightarrow -2 \quad n_{\text{ox}}(\text{Ca}) \rightarrow +2$$

$$n_{\text{ox}}(\text{Ca}) + 2 \cdot n_{\text{ox}}(\text{Cr}) + 7 \cdot n_{\text{ox}}(\text{O}) = 0 \rightarrow 2 \cdot n_{\text{ox}}(\text{Cr}) = -(-2) -$$

$$-7 \cdot (-2) \rightarrow n_{\text{ox}}(\text{Cr}) = \frac{1}{2}(-2 + 14) = +6$$

### 3. AJUSTE DE REACCIONES POR EL MÉTODO DEL NÚMERO DE OXIDACIÓN

Las reacciones de oxidación suelen ser muy complicadas, de forma que es muy difícil ajustar la reacción mediante la simple inspección.

Hay dos métodos principales de ajuste de las reacciones redox (oxidación-reducción). El primero se basa en un proceso similar al que hemos utilizado en el punto anterior. Los pasos que debemos seguir son:

1. Asignamos los números de oxidación a cada uno de los átomos presentes en la reacción.
2. Se localiza qué elemento es el que se oxida, y cuál el que se reduce, escribiendo las diferentes semirreacciones ajustando los átomos que se oxidan o reducen.
3. Se añaden el número de electrones que sean necesarios, de forma que se ajusten las cargas a un lado y otro de las ecuaciones.
4. Se multiplican las ecuaciones de forma que el número de electrones de ambas ecuaciones coincidan.
5. Se suman las semirreacciones, y se ajustan el resto de átomos, si ello es necesario, añadiendo moléculas de los compuestos que aparezcan en la reacción.

Vamos a seguir el proceso con una reacción:



Asignamos los números de oxidación:

Para el hidrógeno, el número de oxidación es +1. Para el oxígeno, valdrá -2.

Para el cinc, el número de oxidación vale 0 en la parte izquierda, pues no está ionizado.

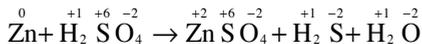
El resto de números se calcula:

$$2 \cdot n_{\text{ox}}(\text{H}) + n_{\text{ox}}(\text{S}) + 4 \cdot n_{\text{ox}}(\text{O}) = 0 \rightarrow n_{\text{ox}}(\text{S}) = -2 \cdot (+1) - 4 \cdot (-2) = -2 + 8 = +6$$

$$n_{\text{ox}}(\text{Zn}) + n_{\text{ox}}(\text{S}) + 4 \cdot n_{\text{ox}}(\text{O}) = 0 \rightarrow n_{\text{ox}}(\text{Zn}) = -(+6) - 4 \cdot (-2) = +2$$

$$2 \cdot n_{\text{ox}}(\text{H}) + n_{\text{ox}}(\text{S}) = 0 \rightarrow n_{\text{ox}}(\text{S}) = -2 \cdot (+1) = -2$$

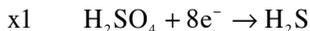
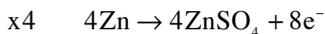
De esta forma, los números de oxidación quedan como:



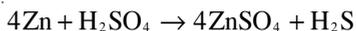
Podemos identificar las semirreacciones, ajustando los elementos que se oxidan o reducen, y añadiendo los electrones necesarios para igualar los números de oxidación a ambos lados:



Multiplicando ambas reacciones, para tener el mismo número de electrones en ambas reacciones, nos queda:



Sumando ambas reacciones, los electrones de ambos lados se cancelarán:



Si nos fijamos en la reacción, el único elemento que está ajustado es el Zn. Faltan cuatro átomos de azufre en la parte izquierda. Si añadimos cuatro moléculas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nos daremos cuenta de que el número de átomos de hidrógeno y oxígeno será:

	Izq (antes)	Der(antes)	Izq(después)	Der(después)
H	2	2	10	2
S	1	5	5	5
O	4	16	20	16
Zn	4	4	4	4

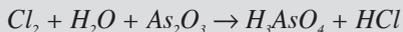
es decir, después de añadir el ácido sulfúrico, nos sobran ocho átomos de hidrógeno y cuatro de oxígeno. Pero en la ecuación original vemos que también aparece agua en la parte derecha, con lo que este exceso de átomos se cancelaría si añadiéramos cuatro moléculas de agua en ese lado.

Con todas estas operaciones, la ecuación ajustada será:

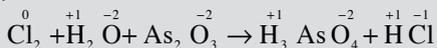


### Ejemplos:

✍ Ajusta la siguiente reacción redox:



Comenzaremos asignando los números de oxidación conocidos a partir de las reglas:

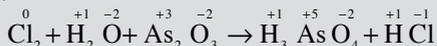


Para calcular el resto, hacemos el balance de la suma de los átomos de la molécula:

$$2 \cdot n_{\text{ox}}(\text{As}) + 3 \cdot n_{\text{ox}}(\text{O}) = 0 \rightarrow n_{\text{ox}}(\text{As}) = -\frac{1}{2} \cdot 3 \cdot (-2) = +3$$

$$3 \cdot n_{\text{ox}}(\text{H}) + n_{\text{ox}}(\text{As}) + 4 \cdot n_{\text{ox}}(\text{O}) = 0 \rightarrow n_{\text{ox}}(\text{As}) = -3 \cdot (+1) - 4 \cdot (-2) = +5$$

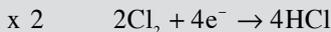
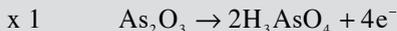
Nos quedarán entonces como números definitivos:



y las correspondientes semirreacciones son (ajustando As y Cl):



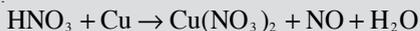
Multiplicamos la segunda por 2 y sumamos:



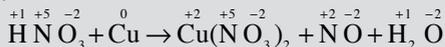
Podemos observar como a la derecha sobran cinco átomos de oxígeno y diez de hidrógeno, que corresponden a cinco moléculas de agua, que es el compuesto que faltaba por incluir en la parte izquierda de la ecuación. Nos quedará entonces:



✍ *Ajusta la siguiente reacción redox:*



Una primera asignación de números de oxidación conocidos lleva a:



El resto los podemos calcular como siempre:

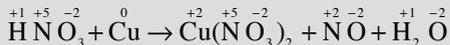
$$n_{\text{ox}}(\text{H}) + n_{\text{ox}}(\text{N}) + 3 \cdot n_{\text{ox}}(\text{O}) = 0 \rightarrow n_{\text{ox}}(\text{N}) = -(+1) - 3 \cdot (-2) = +5$$

$$n_{\text{ox}}(\text{N}) + n_{\text{ox}}(\text{O}) = 0 \rightarrow n_{\text{ox}}(\text{N}) = -(-2) = +2$$

$$n_{\text{ox}}(\text{Cu}) + 2 \cdot [n_{\text{ox}}(\text{N}) + 3 \cdot n_{\text{ox}}(\text{O})] = 0 \rightarrow n_{\text{ox}}(\text{Cu}) = -2[5 + 3 \cdot (-2)] =$$

$$= -2 \cdot (-1) = +2$$

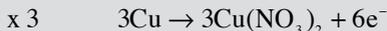
Es decir:



y las correspondientes semirreacciones son:



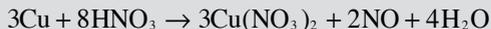
Multiplicamos y sumamos:



Para ajustar la ecuación hace falta añadir seis átomos de nitrógeno en la parte izquierda. Para ellos añadiremos seis moléculas de  $\text{HNO}_3$ , que nos dan:



Si contamos ahora los átomos de los diferentes elementos, sobran cuatro de oxígeno, y ocho de hidrógeno, que serían cuatro moléculas de agua, que debe aparecer en la parte derecha de la ecuación. Quedará entonces la ecuación ajustada como:



## 4. AJUSTE DE REACCIONES POR EL MÉTODO DEL IÓN-ELECTRÓN

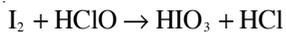
Para reacciones redox que ocurren en disoluciones acuosas existe otro método de ajuste de las mismas, llamado método del ión-electrón. Se distinguen dos tipos de reacciones, según trascurren en medio ácido o básico:

### *REACCIONES EN MEDIO ÁCIDO*

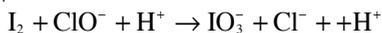
Los pasos para proceder al ajuste de estas reacciones son los siguientes:

1. Se localizan las sustancias que se disocian en disolución dando lugar a los iones, y escribir la reacción en forma iónica.
2. Identificar las semirreacciones de oxidación y reducción, ajustando los elementos que se oxidan y reducen.
3. Ajustar los átomos de oxígeno en ambas semirreacciones añadiendo las moléculas de agua que sean necesarias.
4. Ajustar los átomos de hidrógeno, añadiendo los iones  $H^+$  que sean necesarios.
5. Ajustar las cargas eléctricas añadiendo electrones en las dos semirreacciones.
6. Multiplicar para igualar el número de electrones en las semirreacciones.
7. Sumar ambas semirreacciones y simplificarlas.
8. Escribir la ecuación de forma que los iones formen los compuestos originales (es la inversa del primer paso).

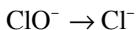
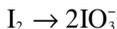
Ajustar la reacción:



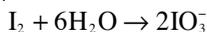
Los ácidos presentes en la reacción se descomponen en disolución acuosa, quedando la ecuación iónica como sigue:



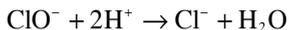
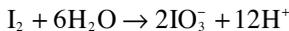
Se pueden identificar las semirreacciones iónicas, en las que ajustamos las sustancias que forman los iones:



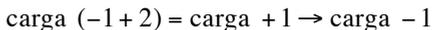
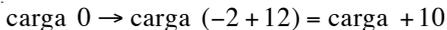
Ajustaremos ahora los átomos de oxígeno:



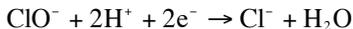
Ahora añadimos los iones de hidrógeno que sean necesarios:



Las cargas en cada parte de las semirreacciones son:



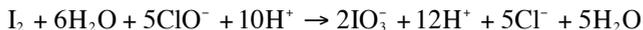
Deberemos añadir entonces los electrones en los lados correspondientes (recuerda que los electrones tienen carga -1):



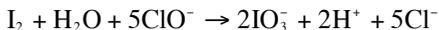
Para ajustar las reacciones, hemos de multiplicar la segunda por 5:



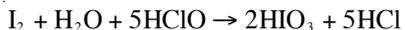
Sumando las semirreacciones:



Eliminamos ahora las moléculas de agua sobrantes, y los iones de  $\text{H}^+$ :

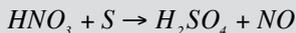


Por último, se vuelven a combinar los iones para formar las sustancias (en nuestro caso será necesario sumar cinco protones  $\text{H}^+$  a cada lado):

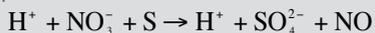


 Ejemplo:

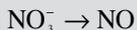
✍ Ajusta la siguiente reacción redox:



La ecuación en forma iónica es:



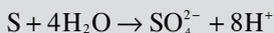
Hay dos semirreacciones entre iones:



Ajustamos los átomos de oxígeno, añadiendo agua donde corresponda:



A continuación se añaden iones de hidrógeno para igualar este elemento:

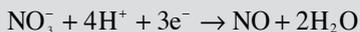


Mirando las cargas totales en ambos lados de las dos ecuaciones, se añaden los electrones que sean necesarios para que ambas sean iguales:

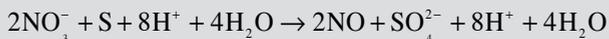
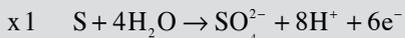
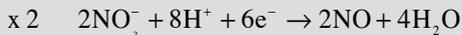
$$-1 + 4 \cdot (+1) = +3 \rightarrow 0 \Rightarrow +3 \rightarrow 0$$

$$0 \rightarrow -2 + 8 \cdot (+1) \Rightarrow 0 \rightarrow +6$$

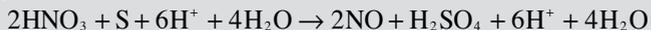
que nos llevan a sumar:



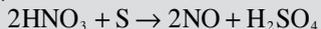
Ahora multiplicamos la primera ecuación por 2 y las sumamos:



Combinando los iones nos quedará:



Ahora se eliminan los iones de hidrógeno y las moléculas de agua sobrantes:

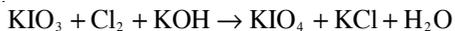


## REACCIONES EN MEDIO BÁSICO

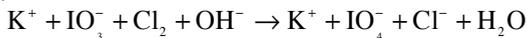
Sigue básicamente los mismos pasos que el método anterior, pero al final se añaden iones  $\text{OH}^-$  que al combinarse con los protones dan moléculas de agua. Así los pasos a seguir pueden escribirse como:

1. Se localizan las sustancias que se disocian en disolución dando lugar a los iones, y escribir la reacción en forma iónica.
2. Identificar las semirreacciones de oxidación y reducción, ajustando los elementos que se oxidan y reducen.
3. Ajustar los átomos de oxígeno en ambas semirreacciones añadiendo las moléculas de agua que sean necesarias.
4. Ajustar los átomos de hidrógeno, añadiendo los iones  $\text{H}^+$  que sean necesarios.
5. Ajustar las cargas eléctricas añadiendo electrones en las dos semirreacciones.
6. Multiplicar para igualar el número de electrones en las semirreacciones.
7. Sumar ambas semirreacciones y simplificarlas.
8. Sumar en ambos lados tantos iones  $\text{OH}^-$  como iones  $\text{H}^+$  estén presentes en la reacción.
9. Convertir los iones en agua, simplificando las moléculas sobrantes y combinando los iones en los compuestos originales.

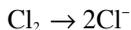
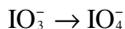
Como ejemplo ajustaremos la reacción



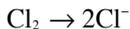
En forma iónica tenemos:



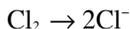
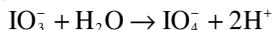
Hay dos semirreacciones iónicas:



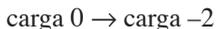
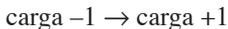
Igualando el número de átomos de oxígeno:



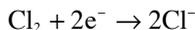
Ajustando el número de átomos de hidrógeno:



Si calculamos la carga de cada semirreacción:



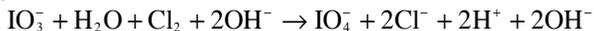
podemos saber los electrones a añadir en cada lado:



Sumando las semirreacciones:



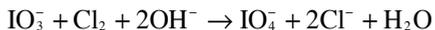
Como tenemos dos protones en la parte derecha, añadimos dos iones  $\text{OH}^-$  en ambos lados, quedando:



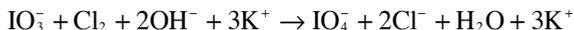
Combinando los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$ , para formar moléculas de agua:



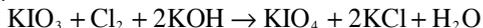
Ahora simplificamos las moléculas de agua existentes en ambos lados de la ecuación:



Por último combinamos los iones, sumando tres  $\text{K}^+$  a cada lado:



Que queda:

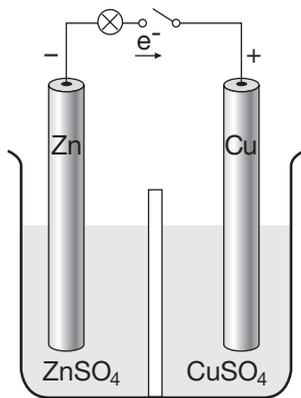


## 5. UTILIDAD DE LAS REACCIONES REDOX. PILAS

En cualquier reacción redox hemos visto como la existencia de un elemento que se reduce y otro que se oxida, conlleva el intercambio de una cantidad determinada de electrones. En las reacciones que se producen en la naturaleza, el intercambio de esos electrones suele darse a causa de que los elementos acostumbran a estar en disolución acuosa, o con la presencia de agua, que es el medio en el que se realiza el transporte de electrones.

Pero no es la única manera en la que los electrones pueden moverse desde un elemento a otro. Si se conectan los elementos que sufren las semirreacciones de oxidación y reducción mediante un conductor, los electrones fluirán a través del mismo, estableciéndose una corriente eléctrica que durará hasta que los elementos de las semirreacciones se agoten.

El dispositivo en el que las semirreacciones permiten el flujo de electrones a través de un circuito recibe el nombre de **pila galvánica**. Una pila está entonces formada por dos semirreacciones redox. Cada uno de los elementos a los que se conecta el cable eléctrico, y que corresponde a cada una de las semirreacciones, recibe el nombre de **electrodo**.



El electrodo en el que se produce la oxidación recibe el nombre de **ánodo**, y es de donde parten los electrones. El electrodo donde se produce la reducción recibe el

nombre de **cátodo** y es donde se dirigen los electrones. Para recordarlo, sólo tienes que pensar en la palabra anoxidación (en el ánodo la oxidación).

Como el ánodo tiene un exceso de electrones, tiene carga negativa, mientras que el cátodo tiene carga positiva, porque tiene un déficit de los mismos.

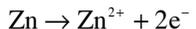
Así, para especificar una pila sólo hemos de conocer las semirreacciones que la forman. En función de cuáles son esas semirreacciones, las características de la pila serán diferentes. Las semirreacciones que forman una pila se escriben separadas por una barra doble (la oxidación a la izquierda y la reducción a la derecha), mientras que los procesos de cada semirreacción se escriben separados por una barra simple. Por ejemplo:



Un truco para que lo recuerdes, es que está en orden alfabético (1- oxidación, 2- reducción) o también (1- ánodo, 2- cátodo).

En el dibujo que aparece en la página anterior puedes ver una pila formada por una lámina de cinc y una de cobre sumergidas en disoluciones de  $\text{ZnSO}_4$  y  $\text{CuSO}_4$ .

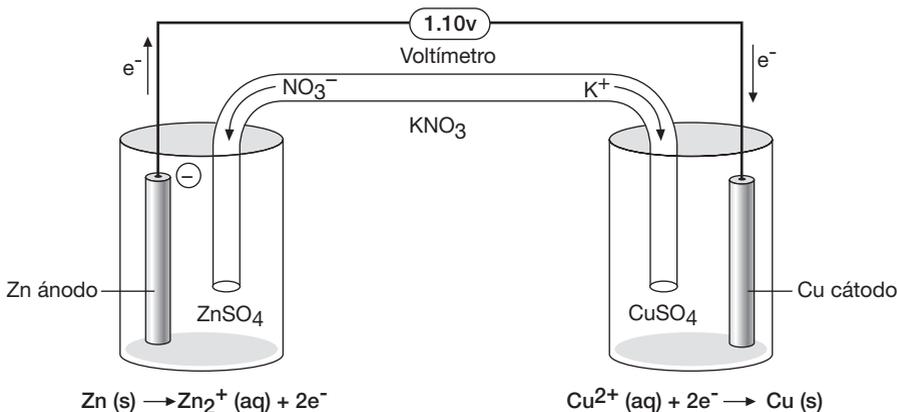
En ella tienen lugar las reacciones:



Los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  que sobran en la celda derecha por la disociación del  $\text{CuSO}_4$  y la combinación del Cu, viajan hacia la celda izquierda para combinarse con los iones  $\text{Zn}^{2+}$  que se liberan en el electrodo.

En el dibujo de la página siguiente puedes ver otra pila, con los mismos electrodos, sumergidos en disoluciones de  $\text{ZnSO}_4$  y  $\text{CuSO}_4$ , en cubas separadas y unidas mediante un puente salino de  $\text{KNO}_3$ .

Los iones de esta sal viajan hacia los electrodos correspondientes, de forma que se combinan con los iones  $\text{Zn}^{2+}$  para dar  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , y con los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  de la cuba derecha, para dar  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

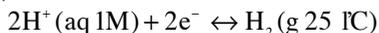


## 6. POTENCIALES DE ELECTRODO

Cuando construimos una pila, la diferencia de potencial entre los electrodos depende de las semirreacciones de oxidación-reducción que tienen lugar en los mismos.

La diferencia de potencial total puede considerarse como la contribución de cada uno de sus electrodos, es decir: cada electrodo es responsable de una parte de esa diferencia de potencial de la pila.

Para saber el valor de este potencial de electrodo, se mide la **fem** (fuerza electromotriz) de una pila construida con el electrodo correspondiente y un electrodo de referencia. El electrodo de referencia recibe el nombre de electrodo estándar de hidrógeno y está formado por una placa de platino sumergido en una disolución 1 M de  $\text{H}^{+}$  a 25 °C de temperatura, a través de la cual se hace circular hidrógeno  $\text{H}_2$  a 1 atm de presión. La semirreacción que tiene lugar en dicho electrodo es:



La diferencia de potencial que se puede medir en la pila que se ha construido recibe el nombre de **potencial estándar de reducción**.

Si el potencial medido es positivo, quiere decir que el electrodo considerado actúa de cátodo (se reduce frente al hidrógeno), mientras que si es negativo, el electrodo hace las funciones de ánodo (en la reacción que forma la pila, se oxida).

Así, si tenemos dos electrodos con potenciales estándar  $E_{\text{reacc.1}}^0$  y  $E_{\text{reacc.2}}^0$ , con  $E_{\text{reacc.1}}^0 > E_{\text{reacc.2}}^0$  y se construye una pila con ambos, la reacción que tenga mayor potencial será el cátodo, y el electrodo con el menor potencial será el ánodo. La diferencia de potencial de la pila será el potencial mayor menos el potencial menor,  $E = E_{\text{reacc.1}}^0 - E_{\text{reacc.2}}^0$ .

Los potenciales estándar son una medida de la tendencia del electrodo a reducirse (a mayor potencial, más tendencia a que el electrodo correspondiente actúe como cátodo, reduciéndose en el proceso). Otra manera de verlo es que los potenciales nos indican la capacidad de actuar como oxidante de la especie química presente en la semirreacción (recuerda que en una reacción, el oxidante es el que se reduce).

Si el potencial de una semirreacción es  $E_{A/B}^0$ , el potencial que corresponde a la reacción inversa tiene el signo cambiado  $E_{B/A}^0 = -E_{A/B}^0$

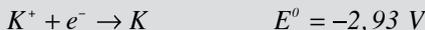
A continuación tienes una lista con algunos potenciales de reducción estándar:

REACCIÓN	$E^0(\text{V})$
$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	-3,05
$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2,93
$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2,71
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,37
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1,66
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0,40
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,25
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,14
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,13
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0

REACCIÓN	$E^0(V)$
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,13
$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,15
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,34
$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	+0,80
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{F}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2,87

 Ejemplos:

≒ Queremos construir una pila con un potencial de 5,3 V. A partir de la tabla de los potenciales de reducción estándar, vemos que:

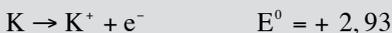


¿Podremos obtener a partir de dos electrodos con estas semirreacciones la pila con el potencial pedido?

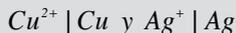
No se podrá, pues si construimos una pila uniendo dos sistemas donde se lleven a cabo estas dos reacciones, hemos dicho que el cátodo es el de mayor potencial estándar (en este caso el magnesio, ya que  $-2,37 > -2,93$ ), mientras que la fem de la pila viene dada por la diferencia entre los potenciales correspondientes. En este caso, la fem que obtendríamos sería:

$$\varepsilon = E^0(\text{Mg}^{2+}|\text{Mg}) - E^0(\text{K}^+|\text{K}) = -2,37 - (-2,93) = +0,56 \text{ V},$$

y las reacciones que tienen lugar serían:



≒ Se conectan dos electrodos formados por una lámina de plata y otra de cobre. Las semirreacciones químicas asociadas son las siguientes:

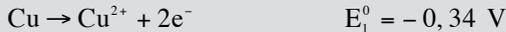


*¿Cuál será la fem de la pila construida de esta forma? ¿Quién actúa como cátodo? ¿Y cómo ánodo?*

Viendo la tabla de potenciales estándar de reducción, se observa que para las reacciones dadas:

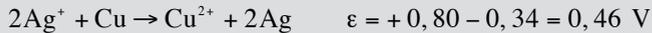
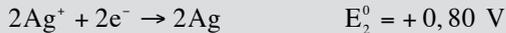
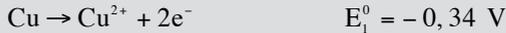


Y sabemos que el cátodo será la semirreacción con el mayor potencial, es decir, la plata. La otra semirreacción, la del cobre, transcurrirá al revés (y el cobre se oxidará).



La fem de la pila la podemos calcular restando el potencial menor del mayor (+0,80 - (+0,34) = +0,46.

También podríamos haber sumado las reacciones que tienen lugar:



☞ *¿Qué pila construida a partir de la combinación de las siguientes semirreacciones tiene la mayor fem? ¿Cuál es la combinación que nos da la pila con menor fem?*



Consultando la tabla, como los potenciales están ordenados crecientemente, el que esté más abajo actuará de cátodo en cualquier combinación. Además, cuanto mayor sea la diferencia entre los potenciales, mayor será la fem de la pila que se construya con ellas.

Por eso, la pila formada por las semirreacciones  $\text{Li} | \text{Li}^+ || \text{Pb}^{2+} | \text{Pb}$  será la de mayor fem. Exactamente:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\text{Li} | \text{Li}^+ || \text{Pb}^{2+} | \text{Pb}) &= E^0(\text{Pb}^{2+} | \text{Pb}) - E^0(\text{Li} | \text{Li}^+) = \\ &= -0,13 - (-3,05) = +2,92 \text{ V} \end{aligned}$$

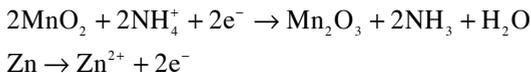
La pila con menor fem de las posibles será la construida por la pareja de semirreacciones:  $\text{Sn} \mid \text{Sn}^{2+} \parallel \text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}$ . La fem de esta pila es:

$$\begin{aligned}\epsilon(\text{Sn} \mid \text{Sn}^{2+} \parallel \text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}) &= E^0(\text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}) - E^0(\text{Sn} \mid \text{Sn}^{2+}) = \\ &= -0,13 - (-0,14) = +0,01 \text{ V}\end{aligned}$$

Las pilas que diariamente usamos no son más que pares de electrodos seleccionados adecuadamente para proporcionar el voltaje adecuado. Vamos a ver algunos de los tipos de pilas más comunes:

### ***PILA SECA***

La pila seca consiste en una barra de grafito (que se usa sólo como conductor de la electricidad), rodeada de  $\text{MnO}_2$ . Este conjunto se rodea de una disolución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $\text{ZnCl}$  que se mezcla con un material poroso para darle consistencia sólida (por eso se llama pila seca, porque la disolución que se usa tiene el aspecto de una «pasta»). Todo lo anterior se guarda en un recipiente de cinc. Las semirreacciones que tienen lugar, y que dan lugar a la pila son:

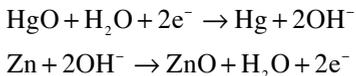


La fem de esta pila es aproximadamente 1,5 V.

### ***PILA DE MERCURIO***

En este tipo de pila, que tiene una fem de 1,35 V, se usa una mezcla de mercurio y cinc en el ánodo, y óxido de mercurio en el cátodo. Entre ambos hay una mezcla de  $\text{KOH}$  y  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

Las reacciones que tienen lugar son:



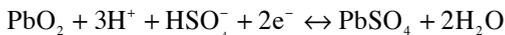
## **ACUMULADORES DE PLOMO**

Las pilas que hemos visto hasta ahora se van gastando conforme se van agotando los productos que con sus reacciones generan la fem. Los acumuladores son pilas reversibles, es decir, igual que las reacciones producen una fem, aplicando una corriente eléctrica, se puede forzar la reacción contraria, lo que provoca la recarga de la pila, porque se van regenerando las sustancias que producen la fem con sus reacciones.

El ejemplo más difundido de acumulador es el de plomo, que es el que usan las baterías de los coches.

Estos acumuladores están formados por láminas de plomo y de  $\text{PbO}_2$  colocadas de forma alternativa, y sumergidas en una disolución de ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Las semirreacciones que ocurren son:



La fem de este acumulador es de 2 V. Para las baterías de los coches se colocan varios de estos acumuladores en serie, de forma que la fem total es de 12 V.

## **7. ELECTRÓLISIS**

Una reacción electrolítica es una reacción redox que ocurre gracias al aporte de corriente eléctrica, es decir, el proceso es forzado mediante una corriente eléctrica, pues en condiciones normales no podría tener lugar, pues las semirreacciones redox que lo forman tienen una diferencia de potencial negativa que impide que los electrones circulen en la dirección adecuada.

En cierto modo, una reacción electrolítica sería la inversa a la reacción que tiene lugar en una pila que no es más que una reacción redox que, debido a que las semirreacciones implicadas generan un potencial eléctrico positivo, hace que los electrones fluyan entre los electrodos de forma espontánea.

 Ejemplo:

≈ *¿Por qué las reacciones redox son espontáneas si el potencial total de las semireacciones que la forman es positivo?*

Sin entrar en muchas complicaciones teóricas, podríamos decir que si el potencial total obtenido a partir de las semireacciones es positivo, esta diferencia empuja a los electrones a moverse en la dirección correcta, y la reacción tiene lugar.

Si el potencial es negativo, los electrones se ven forzados a moverse en la dirección contraria, y la reacción que resultaría espontánea sería la inversa.

Como en el caso de las pilas, el electrodo donde se produce la reducción se llama cátodo, y el correspondiente a la oxidación recibe el nombre de ánodo. Sin embargo, ahora los signos serán a la inversa que en el caso de una pila (en el caso de una reacción electrolítica, el cátodo tendrá signo negativo, y el ánodo signo positivo).

Cuando hay varias reacciones posibles, hay que tener en cuenta los potenciales de reducción, que son una medida de la tendencia a reducirse, para determinar cuáles son las reacciones que realmente ocurrirán.

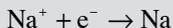
La reducción ocurrirá para la semireacción con un potencial estándar de reducción mayor, mientras que la oxidación será la semireacción, entre las posibles, con un potencial menor.

Veamos algunos ejemplos:

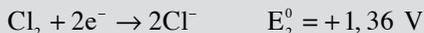
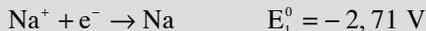
 Ejemplos:

≈ *Si se hace pasar una corriente de voltaje adecuado por una cuba donde se ha fundido ClNa se puede conseguir separar ambos elementos. ¿Cuál es la reacción que tiene lugar? ¿Qué voltaje es necesario para que ocurra este proceso?*

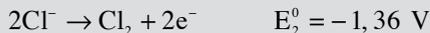
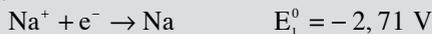
Cuando fundimos el ClNa, éste se disocia en los iones que lo forman:  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$ . Si queremos que se formen los elementos neutros Cl y Na, las reacciones que deberán tener lugar son:



Consultando la tabla de potenciales de reducción estándar, podemos ver que:



Como queremos obtener cloro gaseoso, la reacción del cloro transcurre a la inversa, y tendremos que cambiar el signo del potencial correspondiente:



Con lo que la reacción global es:



El potencial lo podríamos haber calculado como si se tratara de una pila:

$$E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = -2,71 - (+1,36) = -4,07 \text{ V}$$

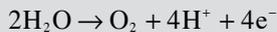
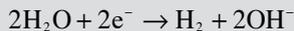
El signo negativo indica que la reacción no es espontánea, y es el potencial que habrá que suministrar para que la misma tenga lugar.

¿Qué reacción tendrá lugar cuando en una disolución acuosa de  $\text{ClNa}$ , aplicamos una diferencia de potencial de magnitud adecuada?

En la disolución acuosa, además de las reacciones posibles entre los iones de la sal:



hemos de considerar las posibles reacciones redox de las siguientes moléculas de agua:



Cuando hay varias reacciones oxidación-reducción posibles, la respuesta sobre cuál de ellas tiene lugar nos la da la tabla de potenciales estándar, pues es una medida de los elementos a reducirse (y cambiando el signo a oxidarse).

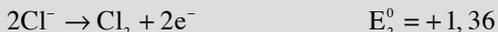
Es decir, la reacción de reducción será la que tenga un potencial estándar mayor, mientras que la de oxidación será la que lo tenga menor.

Comparando de la tabla vemos que para las posibles reducciones:

$$E^0(\text{Na}^+ | \text{Na}) = -2,71 \text{ V}$$

$$E^0(\text{H}_2\text{O} | \text{H}_2) = -0,83 \text{ V}$$

Como el potencial del  $\text{H}_2\text{O} | \text{H}_2$  es mayor, ésta será la reacción que tenga lugar. Por otro lado, para las reacciones de posible oxidación, es la del cloro la que tiene lugar. Así la reacción global es:



## 8. LEYES DE FARADAY

Las leyes de Faraday relacionan la corriente eléctrica de un proceso electrolítico con las cantidades de sustancias que toman parte en dicha reacción. Las leyes de Faraday dicen:

- ⇒ La cantidad de sustancia que reacciona en un proceso electrolítico es proporcional a la carga eléctrica que ha circulado por el circuito (esta carga corresponde al producto de la intensidad de la corriente por el tiempo transcurrido).
- ⇒ La masa que se obtiene de una sustancia para una carga determinada es proporcional al equivalente-gramo (o peso equivalente) de la sustancia.

Ya hemos visto como el peso equivalente de una sustancia en un proceso de electrolisis se define como la masa de sustancia que reacciona con un mol de electrones. O sea, si tenemos la siguiente reacción:



necesitaremos n moles de electrones para obtener un mol de A. Entonces, el equivalente grammo será:

$$\text{Peq}(\text{A}) = \frac{M_r(\text{A})}{n}$$

Y como ya hemos visto otras veces, el número de equivalentes está relacionado con el número de moles como:

$$n \text{ eq(A)} = \frac{m(\text{A})}{P_{\text{eq}}(\text{A})} = \frac{m(\text{A})}{M_{\text{R}}(\text{A})} \cdot n = n \text{ moles(A)} \cdot n$$

A la carga que corresponde con un mol de electrones se le llama Faraday, y corresponde con:

$$1 \text{ F} = N_{\text{A}} \cdot q_{\text{e}} = 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \approx 96.500 \text{ C}$$

### Ejemplos:

✍ *Tenemos una pila formada por la siguiente reacción redox:*



*¿Qué cantidad de plomo se deposita en el electrodo tras dos horas de suministrar una corriente de cinco amperios? ¿Qué cantidad de litio se convierte en ión?*

Durante dos horas ( $2 \cdot 3.600 \text{ s} = 7.200 \text{ s}$ ) de circulación de la corriente de cinco amperios, la carga que ha circulado es:

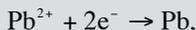
$$q = I \cdot t = 5 \cdot 7.200 = 36.000 \text{ C,}$$

que corresponden con:

$$36.000 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ F}}{96.500 \text{ C}} = 0,37 \text{ F}$$

Es decir, han circulado 0,37 moles de electrones.

Las semirreacciones que tienen lugar son:



por lo que cada mol de electrones viene de la ionización de un mol de Li, y la cantidad de Li ionizado será:

$$0,37 \text{ moles e}^- \cdot \frac{1 \text{ moles Li}}{1 \text{ mol e}^-} = 0,37 \text{ moles Li}$$

$$m = n \cdot M_{\text{R}} = 0,37 \cdot 7 = 2,59 \text{ g Li}$$

Para el plomo tendremos que:

$$0,37 \text{ moles } e^- \cdot \frac{1 \text{ moles Pb}}{2 \text{ mol } e^-} = 0,185 \text{ moles Pb}$$

$$m = n \cdot M_R = 0,185 \cdot 207 = 38,3 \text{ g Pb}$$

⌘ ¿Cuánto tiempo deberá circular una corriente de 2 A por una cuba de electrólisis en la que se quiere recubrir con una capa de 0,6 mm. de plata una lámina de 7 cm<sup>2</sup>?  $\rho(\text{Ag}) = 10,5 \text{ g/cm}^3$

El volumen de plata total en cm<sup>3</sup> que se va a depositar es:

$$V = S \cdot \text{espesor} = 7 \cdot 0,06 = 0,42 \text{ cm}^3$$

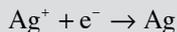
La cantidad de plata que necesitamos será:

$$m = \rho \cdot V = 10,5 \cdot 0,42 = 4,41 \text{ g}$$

Esto corresponde con:

$$n = \frac{m}{M_R} = \frac{4,41}{108} = 0,04 \text{ moles Ag}$$

La reacción de plateado que ocurrirá en la lámina es:



Como por cada mol de átomos de plata es necesario un mol de electrones, harán falta 0,04 moles que corresponden a una carga de:

$$0,04 \text{ moles } e^- \cdot \frac{1 \text{ F}}{1 \text{ mol } e^-} \cdot \frac{96.500 \text{ C}}{1 \text{ F}} = 3.860 \text{ C}$$

Como la corriente es de 2 A, deberá estar circulando:

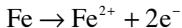
$$q = I \cdot t \rightarrow t = \frac{q}{I} = \frac{3.860}{2} = 1.930 \text{ s} = 32,2 \text{ min}$$

## 9. PREVENCIÓN DE LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN

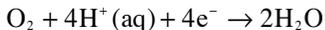
La oxidación o corrosión de metales es un proceso que se da muy a menudo en la naturaleza, provocando pérdidas económicas si no se evita de alguna manera. Antes

de estudiar las diferentes formas de evitar los procesos de oxidación de metales a la intemperie, vamos a fijarnos en qué consisten estos procesos. Especialmente, el proceso de oxidación del hierro, que tiene una gran importancia.

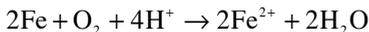
En un entorno atmosférico húmedo, la reacción que tiene lugar entre el hierro y el entorno es la siguiente:



Los electrones de la reacción son captados por el oxígeno del ambiente, según la reacción:



siendo la reacción global la siguiente:



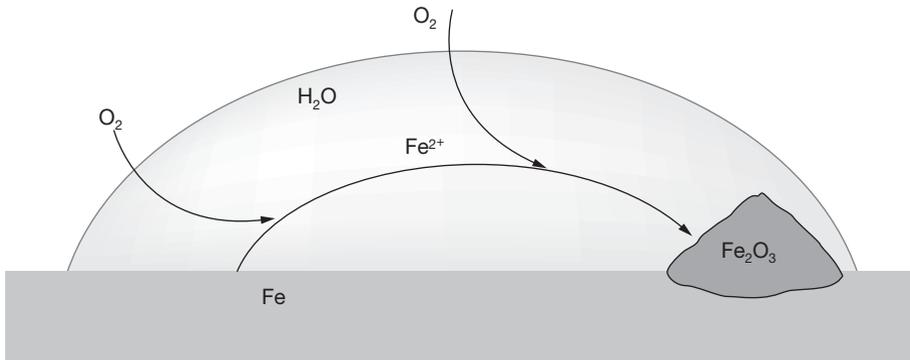
A su vez, el hierro  $\text{Fe}^{2+}$  reacciona con el oxígeno presente volviendo a oxidarse:



La segunda reacción global redox es:



Si consideramos un trozo de hierro, el agua que se sitúa sobre el hierro convierte el metal en el ión  $\text{Fe}^{3+}$ , cediéndose los electrones que circulan siendo captados por el oxígeno y formando el correspondiente óxido  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que es el conocido hierro oxidado de color rojizo.



La zona donde el agua se pone en contacto con el metal constituye el ánodo, y en el se forman los iones metálicos. Estos iones circulan en disolución hasta los puntos

donde se forma la herrumbre (el óxido  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Por su lado, los electrones viajan desde este punto hasta el de formación del orín a través del hierro. El punto donde se va acumulando el orín constituye el cátodo de la reacción redox.

Sabiendo ya cómo se oxida el hierro, podemos preguntarnos cómo podemos protegerlo de dicho proceso.

⇒ La manera más sencilla es recubrir el hierro de forma que no llegue la humedad y no se pueda llevar a cabo la reacción. Esto se hace con una delgada capa de pintura o de otro metal que no sufren corrosión. Esta protección es efectiva mientras no se rompa o raye la capa y quede el hierro expuesto a la atmósfera.

El aluminio cuando se oxida crea una fina capa de óxido que es capaz de proteger al metal que queda en su interior, de manera que el proceso de oxidación se detiene.

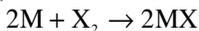
⇒ Hay otra forma un poco más compleja de proteger el hierro de la oxidación. Para ello se usa un metal más barato y con un potencial electrodo menor, de forma que son los que realmente se oxidan. Esos metales reciben el nombre de ánodos de sacrificio, porque se gastan en lugar del hierro. Los metales que se usan con más abundancia para estos fines son el cinc (hierro galvanizado) y el magnesio (utilizado sobretodo en tuberías de hierro enterradas).

# **LOS GRUPOS DE LA TABLA PERIÓDICA**

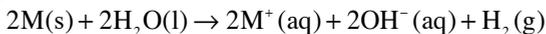
## 1. ELEMENTOS DEL GRUPO I (ALCALINOS)

☞ Los metales del grupo I tienen una gran tendencia a ceder un electrón, por lo que se ionizan con mucha facilidad y son muy reactivos. Estos elementos se oxidan muy rápido en contacto con el aire, por lo que se deben guardar aislados (normalmente sumergidos en aceites). Por esa reactividad, en la naturaleza es difícil encontrarlos en estado puro.

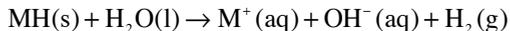
Reaccionan con los halógenos (no metales del extremo derecho de la tabla periódica), formando sales que forman redes cristalinas (lo hacen mediante enlaces iónicos). La reacción típica es:



En disolución acuosa se ioniza formando una disolución básica, con desprendimiento de hidrógeno, según la reacción:



Los compuestos de un metal alcalino y el hidrógeno reciben el nombre de **hidruro**, y en disolución reaccionan con el agua en la siguiente reacción:



⇒ El **litio** tiene mucha importancia como componente de baterías para aparatos electrónicos. También se utiliza en combinación con el aluminio para proporcionarle resistencia.

⇒ El **potasio** tiene importancia como abono para la agricultura.

Los iones de litio  $\text{Li}^+$ , sodio  $\text{Na}^+$  y potasio  $\text{K}^+$  son de gran importancia en la química de los seres vivos.

La forma de obtención de estos elementos es principalmente mediante la electrólisis de sus sales fundidas.

## 2. ELEMENTOS DEL GRUPO II (ALCALINOTÉRREOS)

☞ Los metales del grupo II tienen un número de oxidación +2 en sus compuestos. Tienen una reactividad similar a la de los metales alcalinos, formando enlaces iónicos con facilidad, aunque poseen una mayor energía de ionización.

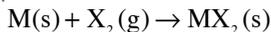
⇒ El **berilio** es el elemento menos reactivo de los del grupo, por su menor tamaño, lo que dificulta la promoción de los electrones, con lo que los enlaces que forman son predominantemente covalentes. Se usa en la construcción de herramientas de precisión y sometidas a condiciones extremas, por su elevado punto de fusión y su baja densidad.

⇒ El **magnesio** tiene importancia en procesos de metalurgia, especialmente del aluminio, para formar materiales ligeros, así como en reacciones bioquímicas.

⇒ El **calcio** es fundamental en muchos de los procesos que tienen lugar en los organismos vivos. Su óxido,  $\text{CaO}$  recibe el nombre de **cal viva** y es muy usado en todo tipo de procesos.

☞ Las **REACCIONES TÍPICAS** de los elementos de estos grupos son:

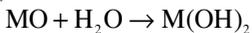
⇒ Formación de sales iónicas:



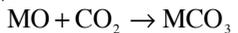
⇒ Reacción con el agua ionizándose en medio básico:



⇒ Formación de hidróxidos:



⇒ Formación de carbonatos



Estos elementos se obtienen mediante electrólisis de sus sales fundidas o a partir de sus óxidos.

### 3. METALES DE TRANSICIÓN

⇨ Los elementos de transición comienzan en el grupo III de la tabla periódica y corresponden con los elementos cuyos últimos electrones pertenecen al orbital d, con lo que cada serie está formada por 10 elementos.

Las propiedades de los elementos de los primeros grupos de los metales de transición como el titanio, el vanadio y otros, varían respecto de las que exhiben los elementos de los últimos grupos como el hierro, el cobre, el cinc, la plata, etc.

Hay, sin embargo, una serie de propiedades que en diferentes grados son comunes a estos elementos, como son: la capacidad de conducir la electricidad y el calor, densidades altas, y puntos de fusión y ebullición altos (excepto el mercurio). Además, son maleables (permiten la formación de láminas), dúctiles y presentan un brillo «metálico».

⇨ Los elementos como el **titanio** y el **vanadio** tienen gran importancia en la metalurgia pues se utiliza para formar aleaciones de gran resistencia y dureza.

⇨ De importancia también en aleaciones son los elementos de los grupos del **romo** y el **manganeso**.

⇨ El **hierro**, el **cobalto** y el **níquel** guardan entre sí un gran parecido en lo que a sus propiedades se refiere. Las configuraciones electrónicas llevan a que la valencia sea 2 por promoción de los electrones del orbital s exterior. Además, dependiendo del elemento puede tener varias valencias más, aunque la 3 es también típica del conjunto.



El hierro ha tenido una importancia histórica indudable como materia prima. Aunque por sí solo ofrece unas propiedades poco atractivas como metal, su aleación con el carbono (acero) le proporciona una dureza y resistencia destacables.

⇒ El **cobre** es de importancia capital para la fabricación de componentes como cables eléctricos, monedas, etc.

⇒ Por su parte, la **plata** y el **oro** son metales muy apreciados por sus características físicas para la fabricación de joyas y adornos.

En cuanto a las propiedades químicas del cobre, la plata y el oro, pueden actuar con diferentes valencias, pero algunas de éstas son difíciles de ver, porque los elementos tienden a reaccionar con otras valencias. Así, la valencia más habitual de la plata es la 1, aunque existen compuestos en los que actúa con valencia 2. Para el oro son frecuentes los compuestos en los que presenta valencia 1 y 3. El cobre por su parte se suele encontrar con valencia 1 y 2.

La ciencia que estudia el modo de aprovechamiento de los metales se llama **metalurgia**, y en el caso del hierro **siderurgia**.

## 4. METALES DE TRANSICIÓN INTERNA

☞ Los metales de transición interna corresponden con los elementos cuyo último electrón se encuentra en los orbitales f. Entre ellos se encuentran los lantánidos (con el último electrón en el nivel 4) y los actínidos (con el último electrón en el nivel 5).

Como los últimos electrones de cada elemento pertenecen a una capa interna, las diferencias entre los elementos son casi inexistentes, y su separación se hace mediante técnicas muy elaboradas.

La mayoría de los actínidos son radioactivos, y algunos de ellos se preparan de manera artificial.

Entre estos elementos destacan el **uranio**, por su utilidad como combustible nuclear y el **plutonio** por sus aplicaciones militares.

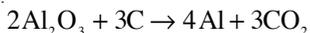
## 5. TÉRREOS

☞ Los elementos del grupo III A reciben el nombre de térreos. Entre ellos se encuentran el boro y el aluminio. Por la configuración electrónica  $s^2 p^1$ , presentan la valencia 3, por su capacidad de hibridarse.

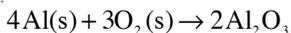
⇒ El resto de elementos, excepto el boro, presenta también valencia 1, cuando el electrón no promociona de nivel. El boro es también el único de los elementos que no presenta carácter metálico, y no es conductor de la electricidad.

⇒ El **aluminio** es, sin duda, el elemento de mayor importancia de este grupo. En la naturaleza se presenta como diferentes combinaciones del óxido  $Al_2O_3$ . El aluminio forma parte de muchas piedras preciosas como el rubí, el zafiro o la esmeralda.

La obtención se hace mediante electrólisis de la siguiente reacción:



La utilidad industrial del aluminio proviene de su capacidad de reaccionar según:



El óxido formado se deposita como una capa muy delgada sobre el metal que previene la oxidación del resto del mismo, por lo que el aluminio se usa para proteger otros metales y como materia prima para la elaboración de recipientes para conservas.

En metalurgia se aprovecha el poco peso del aluminio frente a otros metales para la construcción de estructuras ligeras. También se utiliza su carácter reductor para la obtención de otros metales a partir de sus óxidos.

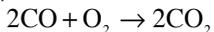
## 6. ELEMENTOS CARBONOIDEOS

☞ Los elementos del grupo IV A son el carbono, silicio, germanio, estaño y plomo.

⇒ El **carbono** es parte fundamental de los compuestos orgánicos sobre los que se asienta la vida. En la naturaleza se encuentra principalmente en dos formas: el grafito (formado por planos de átomos organizados hexagonalmente, es poco reactivo y

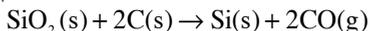
conductor) y el diamante (cristal tetraédrico de átomos de carbono, es aislante de la electricidad, muy buen conductor del calor y extraordinariamente duro).

El monóxido de carbono CO proveniente de la combustión incompleta (en deficiencia de oxígeno) de los hidrocarburos, es un compuesto contaminante y venenoso para los seres vivos por su capacidad de combinarse con la hemoglobina de la sangre desplazando al oxígeno, con lo que las células quedan sin el necesario aporte de este gas. La contaminación por monóxido de carbono puede reducirse mediante el empleo de un dispositivo en el que se encuentra un catalizador que favorece la reacción química:

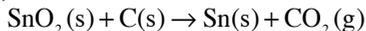


Por su parte el dióxido de carbono CO<sub>2</sub> es responsable, junto con otros gases del llamado efecto invernadero, por el cual la radiación solar no es reflejada al espacio en la cantidad que sería de esperar y origina un calentamiento anormal de la atmósfera. Los efectos de este proceso no se conocen completamente, pero además del incremento de las temperaturas, parece que causa el aumento de la frecuencia de fenómenos meteorológicos destructivos por el cambio de los equilibrios atmosféricos.

⇒ El **silicio** es un elemento muy abundante en la tierra, y se encuentra principalmente en la forma de óxido (sílice SiO<sub>2</sub>). El proceso de extracción del silicio es el siguiente:



⇒ El **estaño** es un elemento que resiste muy bien la corrosión, y se usa para proteger otros metales que se oxidan con más facilidad, como el hierro. Como el silicio, se obtienen a partir del correspondiente óxido:



⇒ El **plomo** es un metal de elevada densidad que se usa para proteger otros metales de la corrosión y para aislar de las radiaciones electromagnéticas o radiactivas.

## 7. ELEMENTOS NITROGENOIDEOS

☞ Los elementos del grupo V A son muy diversos. Los más destacados y parecidos entre sí en sus propiedades son el nitrógeno y el fósforo.

⇒ El **nitrógeno** es el componente que tiene una mayor presencia en el aire, con un 75% aproximadamente. En forma molecular  $N_2$  es muy estable debido a la gran energía de su triple enlace. Entre los compuestos más importantes del nitrógeno destacan el amoníaco  $NH_3$ , y el ácido nítrico  $HNO_3$ , y los compuestos derivados, formados por el ión nitrato  $NO_3^-$ .

Los óxidos de nitrógeno  $NO_x$  son unos contaminantes de gran alcance de la atmósfera terrestre, y originan fenómenos de lluvia ácida. Así mismo, estos óxidos son responsables de los fenómenos de contaminación por smog o niebla de contaminación, al dispersarse y mantenerse en suspensión en la atmósfera. Esto ocurre y es visible, sobre todo, en las ciudades.

⇒ El **fósforo** es un elemento con una gran importancia industrial, principalmente para el uso como fertilizantes de sus compuestos los fosfatos  $X_3PO_4$ .

El fósforo se presenta en la naturaleza de varias formas entre las que destacan el fósforo blanco y el fósforo rojo. El segundo se obtiene al calentar el primero, y su reactividad es mucho menor. La reactividad del fósforo blanco es tan alta que resulta muy venenoso y se inflama a bajas temperaturas, de forma que el contacto con el cuerpo humano puede hacerlo arder, causando quemaduras. Debido a estas características se debe almacenar con mucho cuidado, habitualmente bajo agua.

⇒ El **arsénico** se usa en la fabricación de componentes electrónicos y láseres. Es venenoso y tiene aplicación como tal en insecticidas.

## 8. ELEMENTOS ANFÍGENOS

⇒ Reciben el nombre de anfígenos los elementos del grupo del oxígeno. Los más importantes son el oxígeno y el azufre.

⇒ El **oxígeno** es el segundo elemento en abundancia en la atmósfera (el 23%). En ella existe como  $O_2$ , y como ozono (con fórmula  $O_3$ ). El ozono es mucho más reactivo que el oxígeno diatómico, y se forma por la interacción de la luz ultravioleta sobre las moléculas de oxígeno  $O_2$ . Por su reactividad, sólo existe en la capa exterior de la atmósfera terrestre donde su formación es más fácil. Algunas sustancias químicas de origen artificial, como los CFC (clorofluorocarbonos), son capaces de permanecer mucho tiempo en la atmósfera inalterados, de forma que se propagan hasta las capas

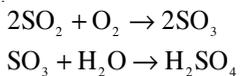
superiores donde se encuentra el ozono. La radiación ultravioleta descompone estos CFC, en iones de cloro, que reaccionan con las moléculas de ozono, dando lugar a una cadena destructiva, por la que el ozono se descompone en moléculas de oxígeno. Este fenómeno es el que causa el llamado **agujero de ozono**.

El oxígeno se obtiene industrialmente a partir del aire atmosférico, y sus aplicaciones van desde la metalurgia, para acelerar procesos de oxidación, en equipos de soldaduras a altas temperaturas y hasta usos médicos.

⇒ El **azufre** es un elemento bastante reactivo. En la naturaleza es muy frecuente encontrarlo en forma de ácido sulfhídrico  $\text{SH}_2$ , en forma gaseosa que proviene de la descomposición en ausencia de aire de la materia orgánica. En la naturaleza se presenta en varias formas, tanto sólidas como líquidas, destacando la estructura en forma de anillo  $\text{S}_8$ .

El azufre tiene una gran importancia industrial, sobre todo el ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Los óxidos de azufre  $\text{SO}_2$ , que aparecen durante la combustión de diversos compuestos (y que aparecen como productos contaminantes en las centrales térmicas, las calderas de calefacción, etc.), además de formarse en los procesos volcánicos, son peligrosos, pues producen efectos como la lluvia ácida por la reacción con oxígeno atmosférico y el vapor de agua, formándose ácido sulfúrico diluido:



⇒ El **selenio** tiene aplicaciones en la industria por sus propiedades ante la luz en la fabricación de células fotoeléctricas, fotorresistencias y otros.

## 9. HALÓGENOS

☞ Los halógenos son los elementos del grupo VII A y ya sabemos que por su configuración electrónica son muy reactivos y muy electronegativos. Por ello suelen formar enlaces iónicos con metales de los primeros grupos.

Por su reactividad no se encuentran en estado puro en la naturaleza, salvo en pequeñas proporciones y en forma de molécula diatómica, para los elementos de menor peso atómico.

⇒ El **flúor** se obtiene por electrólisis y sus usos principales son como componente de materiales de gran uso como el teflón, y el freón (con aplicación como refrigerante). Tiene aplicación en la industria médica como componente de dentífricos por su acción protectora.

⇒ El **cloro** se obtiene también por procesos electrolíticos, y forma parte de la composición de materiales como el PVC (un plástico de gran difusión), el cloroformo (un anestésico). Se utiliza también como biocida en la potabilización de aguas.

⇒ El **bromo** y el **yodo** se obtienen principalmente por oxidación a partir de sus compuestos.

Las aplicaciones del bromo son diversas, por sus propiedades frente al fuego, entrando en la composición de sustancias aislantes y extintores.

⇒ El **yodo** se usa como desinfectante en medicina, mediante disolución en alcohol.

## 10. GASES NOBLES

☞ Los gases nobles forman el último grupo de la tabla periódica. Por su configuración electrónica son prácticamente inertes, es decir no reaccionan químicamente con el resto de elementos.

⇒ El **helio** es el segundo elemento más abundante del universo, y de él se utiliza su ligereza para rellenar dirigibles, por su seguridad frente al uso del hidrógeno, también se usa para la fabricación de láseres, y como gas inerte en atmósferas controladas, para la realización de experimentos o la fabricación de compuestos químicos.

⇒ El **neón** y el **argón** se utilizan principalmente como componentes de elementos de iluminación por su propiedad de emitir luz cuando son atravesados por una corriente eléctrica.

# QUÍMICA ORGÁNICA

# 1. PROPIEDADES DEL CARBONO

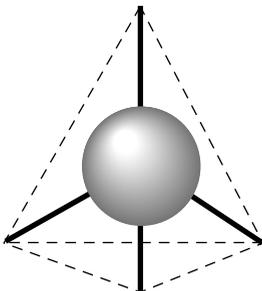
☞ La química orgánica se encarga de estudiar los compuestos que forman parte de los organismos vivos. Una característica común de éstos es que están formados por átomos de carbono. Se conocen cerca de cinco millones de sustancias orgánicas.

El hecho de que el carbono sea capaz de formar una variedad tan grande de compuestos se debe a sus propiedades a la hora de crear un enlace. La configuración electrónica del carbono se muestra en el dibujo inferior:

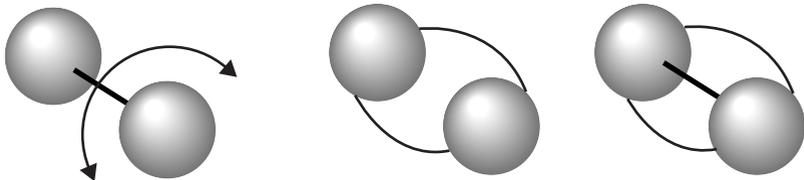


Por lo que se ve, el carbono podrá actuar con dos enlaces, siendo éstos relativamente inestables (la energía del enlace no es muy alta). Además de esta configuración electrónica, el carbono presenta hibridación  $sp^3$ , lo que implica la existencia de cuatro enlaces, que resultan ser muy estables.

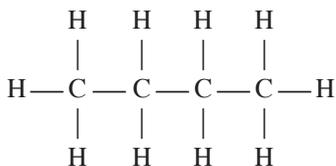
Los compuestos orgánicos están formados por carbonos con cuatro enlaces orientados formando un tetraedro.



⇒ Los átomos de carbono pueden combinarse entre sí y con otros elementos mediante un **enlace sencillo**, un **enlace doble** o un **enlace triple**. El enlace sencillo permite a los átomos girar, mientras que los enlaces dobles y triples hacen que los átomos de carbono queden en un plano orientados de forma fija.



⇒ Para representar un compuesto orgánico se escriben los átomos que lo componen y los enlaces entre ellos se dibujan con un guión. En el caso en el que los átomos se repitan y no sea posible la confusión, se suelen escribir los átomos agrupados



Es equivalente a:



## 2. TIPOS DE SUSTANCIAS ORGÁNICAS

### ***HIDROCARBUROS***

Los hidrocarburos son compuestos formados por **carbono** e **hidrógeno**. Si la cadena de átomos de carbono es cerrada, los hidrocarburos se llaman cíclicos, y en caso contrario se llaman lineales.

#### ☞ **HIDROCARBUROS LINEALES**

Son cadenas abiertas de átomos de carbono enlazados entre sí. Los enlaces que quedan libres se unen a átomos de hidrógeno. En función del número de átomos que forman la cadena, el hidrocarburo se nombra usando el prefijo:

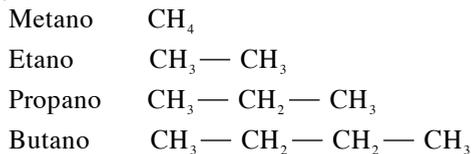
ÁTOMOS DE CARBONO	PREFIJO
1	met-
2	et-
3	prop-
4	but-
5	pent-
6	hex-
7	hept-

## ☞ ALCANOS

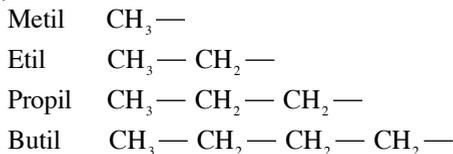
### ⇒ Formulación

Cuando los enlaces entre los carbonos son sencillos, los compuestos se llaman **alcanos**, que responden a la fórmula general  $C_nH_{2n+2}$ , en la que n representa los átomos de carbono presentes en la cadena.

Los anteriores prefijos se complementan con el sufijo **-ano**, quedando como:



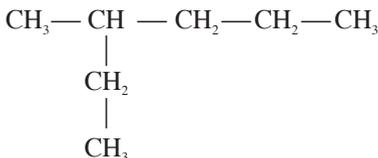
Cuando las sustancias anteriores pierden un átomo de hidrógeno, se forma el llamado radical alquilo que se nombra sustituyendo el sufijo **-ano** por el sufijo **-il**:



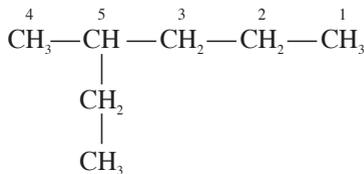
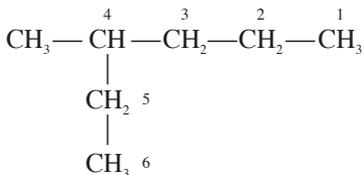
⇒ Puede ocurrir que algunas cadenas se ramifiquen uniéndose a estos radicales. En ese caso, los compuestos, se nombran siguiendo las siguientes reglas:

1. Se identifica la cadena con mayor número de carbonos, y ésta será la cadena principal.
2. Se numeran los átomos de esta cadena de forma que si hay ramificaciones, los números de los átomos de carbono donde se enlazan, sean lo menores posibles.
3. Si hay varios radicales del mismo tipo, se escriben separados por comas los números correspondientes a los átomos donde se unen (aunque se repitan) los radicales, y se anteponen los prefijos **di-**, **tri-**, **tetra-**, etc...
4. Si hay varios radicales de tipos diferentes, se nombran por orden alfabético, sin tener en cuenta los prefijos dichos en el punto anterior.
5. Entre los números localizadores y los nombres de los radicales se escriben guiones.

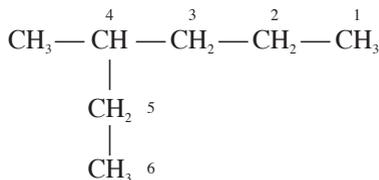
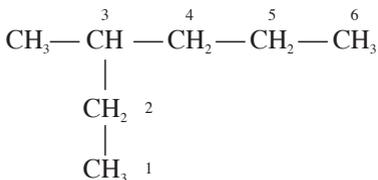
Algunos ejemplos de las reglas anteriores:



Para nombrar el compuesto anterior tenemos que contar el número de carbonos en la cadena más larga. Por la regla 1), y el dibujo siguiente, se ve que se trata de un hexano y no de un pentano:

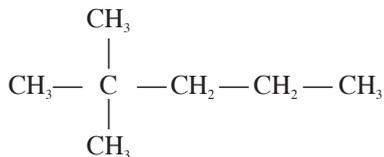


Después hay que ver dónde se coloca el radical. Dependiendo del extremo desde el que comencemos a nombrar los carbonos, hay dos posibilidades. Por la regla 2.) se usa la primera, que coloca la ramificación en el carbono 3, y no en el 4.



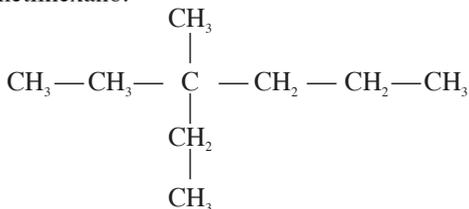
Aplicando la regla 5.), el compuesto se nombraría como 3-metilhexano.

El siguiente compuesto tiene dos radicales etil que por la regla 3.) se nombran:

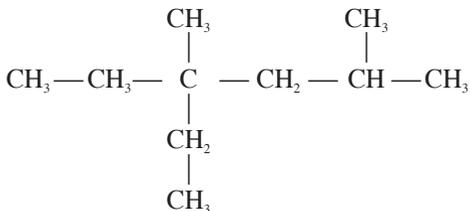


usando el prefijo di-. Numerando los carbonos de forma adecuada, el compuesto es el 2,2-dimetilpentano.

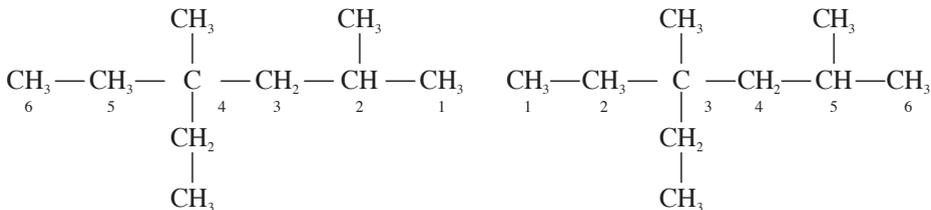
Para el siguiente compuesto, se usa la regla 4), ordenando los radicales en orden alfabético: 3-etil-3-metilhexano:



Por último, un ejemplo en el que se tienen que tener en cuenta todas las reglas anteriores:



Los carbonos se numeran de forma que los radicales quedan en las posiciones de



menor orden (244 es más pequeño que 335), y el compuesto se nombra como:

4-etil-2,4-dimetilhexano

## ⇒ Propiedades

Los alcanos son sustancias **moleculares apolares**. Por esta razón, no son solubles en agua, pero sí lo son en líquidos apolares. Por lo mismo, sólo están sometidos a fuerzas débiles como las de Van der Waals, con lo que las temperaturas de fusión y ebullición son bajas, aunque el valor concreto depende del peso molecular de la sustancia, y los de mayores masas moleculares permanecen sólidos a temperatura ambiente.

Los alcanos son poco reactivos en general, porque los enlaces C — C y C — H son bastante fuertes.

Los alcanos se obtienen a partir del petróleo, mediante separación por los diferentes puntos de fusión y ebullición.

## ⇒ ALQUENOS

### ⇒ Formulación

Si la cadena incluye por lo menos un enlace doble, los compuestos se llaman **alquenos**. Se nombran como los alcanos, sustituyendo el sufijo **-ano** por el sufijo **-eno**.

Eteno	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$
Propeno	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$
1-Buteno	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
2-Buteno	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$

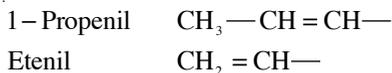
Como se ve en las fórmulas anteriores, si hay duda, se especifica la posición del enlace doble con un número antes que la indica, numerando los carbonos de forma que el enlace doble tenga el menor localizador posible.

Si hay varios enlaces, se especifican las respectivas posiciones y se anteponen los prefijos **di-**, **tri-**, ... a la terminación **-eno**.

1,2-Butadieno	$\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3$
1,3-Butadieno	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$

En el caso de existir ramificaciones, el enlace doble debe quedar en la cadena principal, no en una ramificación, aunque la longitud de la cadena sea menor que considerando la ramificación como cadena principal.

Los radicales derivados se nombran con el sufijo **-enil**:



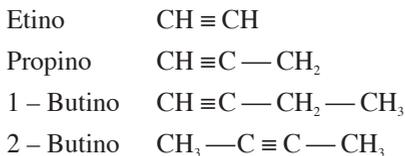
### ⇒ **Propiedades**

Los alquenos tienen unas propiedades similares a las de los alcanos, con la diferencia de presentar una mayor reactividad por la presencia del enlace doble que tiende a convertirse en sencillo cuando es atacado por algunos compuestos.

### ☞ **ALQUINOS**

#### ⇒ **Formulación**

Ocurren cuando en la cadena tenemos al menos un enlace triple. Se nombran usando el prefijo **-ino**:



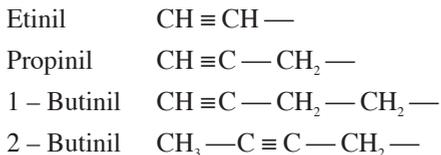
Las reglas de formulación son las mismas que en el caso de los alquenos.

En el caso de que en una cadena existan enlaces dobles y triples a la vez, se nombran primero los enlaces dobles (terminados en **-en**), y luego los triples, numerando de forma que queden los menores localizadores posibles para los enlaces dobles o triples, sin distinguir el tipo. Por ejemplo:



se nombra como 3-penten-1-ino (no 2-penten-4-ino).

El radical correspondiente se nombra con el sufijo **-inil**:



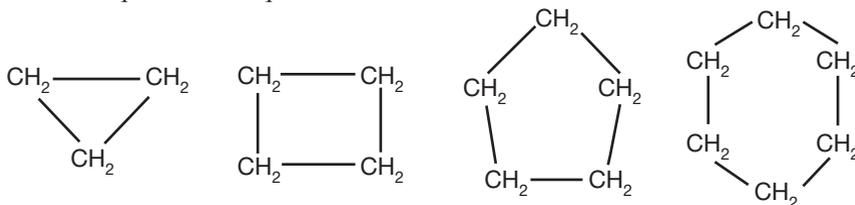
## ⇒ Propiedades

Las propiedades de los alquinos son similares a las de los alquenos.

## ☞ HIDROCARBUROS CÍCLICOS

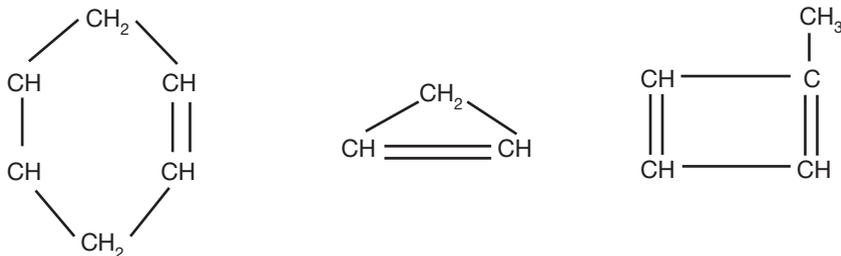
### ⇒ Formulación

Los hidrocarburos cíclicos son aquellos que forman una cadena cerrada. Se nombran anteponiendo el prefijo **ciclo-** antes del nombre correspondiente, según sea un alcano, un alqueno o un alquino.



Los compuestos anteriores se llaman, por tanto, ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano y ciclohexano.

Si hay radicales, se nombran siguiendo las mismas reglas que hemos explicado al ver los hidrocarburos lineales.



Estos compuestos corresponden con el 1,3-ciclohexadieno, ciclopropeno y 1-metil-1,3-ciclobutadieno.

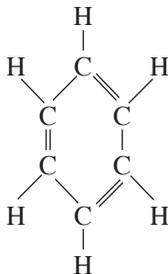
## ⇒ Propiedades

Las propiedades de los hidrocarburos cíclicos son similares a los equivalentes de cadena abierta, aunque los puntos de ebullición son algo mayores.

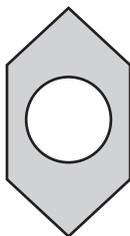
## ☞ HIDROCARBUROS AROMÁTICOS

### ⇒ Formulación

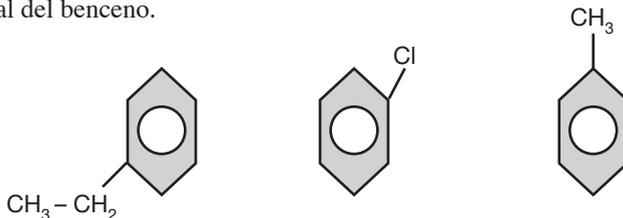
Los hidrocarburos aromáticos son compuestos que se derivan a partir del benceno, una cadena de seis carbonos unidos por enlaces alternativos simples y dobles:



Para no especificar los enlaces dobles o simples, el benceno se representa por el símbolo:



Cuando al benceno hay unido un elemento o radical, el nombre correspondiente se antepone al del benceno.



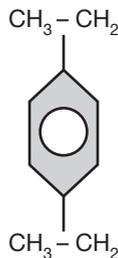
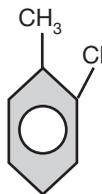
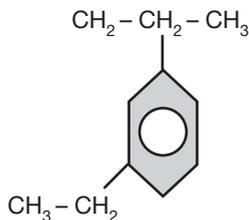
Los compuestos anteriores corresponden al etilbenceno, clorobenceno y metilbenceno.

Si hay dos grupos unidos, se nombran en orden alfabético anteponiendo los prefijos **orto-,meta-, para-**:

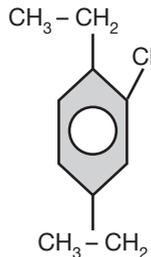
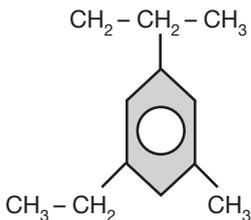
DISTANCIA ENTRE ENLACES	PREFIJO
1	orto-
2	meta-
3	para-

Cuando los grupos se repiten, se usan los prefijos **di-**, **tri-**, etc., como en el caso de los hidrocarburos de cadena abierta.

Así, los compuestos siguientes se llaman m-etilpropilbenceno (o 1-etil-3-propilbenceno), o-clorometilbenceno (o 1-cloro-2-metilbenceno) y p-dietilbenceno (1,4-dietilbenceno):

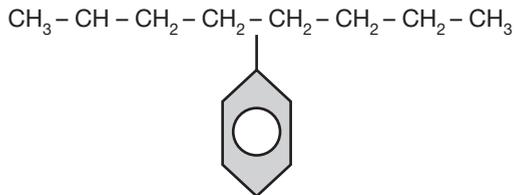


Cuando hay más de dos grupos, se siguen las mismas reglas que para nombrar cadenas abiertas de hidrocarburos (numerar las posiciones de los grupos buscando el menor número posible y por orden alfabético):



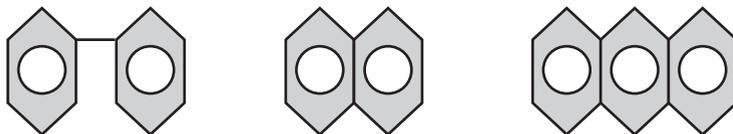
Las sustancias del dibujo superior son el 1-etil-3-metil-5-propilbenceno y el 1-cloro-2,5-dietilbenceno.

El radical que corresponde al benceno recibe el nombre de fenilo:



de forma que el compuesto anterior se nombra como 2-feniloctano.

Otros compuestos aromáticos se forman por la unión de varios anillos bencénicos. Algunos ejemplos son el bifenilo, el naftaleno y el fenantreno, representados en el dibujo inferior:



### ⇒ **Propiedades**

Los dobles enlaces interiores proporcionan al benceno y sus derivados una estabilidad mayor que a los correspondientes alquenos con igual número de átomos de carbono, así como un punto de fusión y ebullición también mayor.

Son apolares, con lo que sólo se disolverán en líquidos también apolares.

Las reacciones que se producen con mayor facilidad son aquellas en las que uno de los átomos de hidrógeno se sustituye por cualquier otro elemento o compuesto, ya que los enlaces que forman la estructura cíclica no se rompen con mucha facilidad.

## ***HALOGENUROS DE ALQUILO***

### ⇒ **Formulación**

Se llama halogenuros de alquilo a los hidrocarburos (por eso lo de alquilo) en los que algún átomo de carbono es sustituido por un átomo de algún elemento halógeno (principalmente el cloro).

Para nombrarlos, se antepone al nombre del hidrocarburo el nombre del elemento correspondiente. Si hay varios, se nombran como si de radicales se tratasen, siempre intentando que los localizadores formen el menor número posible:

Cloroetano	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Cl}$
1,1 – Dicloroetano	$\text{CH}_3\text{—CHCl}_2$
1,2 – Dicloroetano	$\text{CH}_2\text{Cl—CH}_2\text{Cl}$

### ⇒ Propiedades

Los halogenuros tienen unas temperaturas de fusión y ebullición superiores a los de los correspondientes hidrocarburos, pues tienen un peso molecular mayor.

Los compuestos de este tipo se utilizan en forma de polímeros (véase página 233) por sus especiales propiedades, como el teflón, el PVC y el neopreno.

## ALCOHOLES

### ⇒ Formulación

Los alcoholes se forman cuando un hidrógeno de un hidrocarburo se sustituye por un grupo  $\text{—OH}$ . Se nombran usando el sufijo **-ol** al nombre del correspondiente hidrocarburo, y especificando la posición del grupo  $\text{—OH}$ .

Metanol	$\text{CH}_3\text{OH}$
1 – Butanol	$\text{CH}_2\text{OH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$
2 – Butanol	$\text{CH}_3\text{—CHOH—CH}_2\text{—CH}_3$

Cuando el grupo hidroxilo se repite, se especifican las posiciones en el menor orden posible, cambiando el sufijo **-ol** por **-diol**, **-triol**, etc., dependiendo del número de grupos  $\text{—OH}$  presentes:

1,2 – Butanodiol	$\text{CH}_2\text{OH—CHOH—CH}_2\text{—CH}_3$
1,2,3 – Propanotriol	$\text{CH}_2\text{OH—CHOH—CH}_2\text{OH}$

Si el grupo  $\text{—OH}$  actúa como radical, se nombra con el prefijo **hidroxi-**.

### ⇒ Propiedades

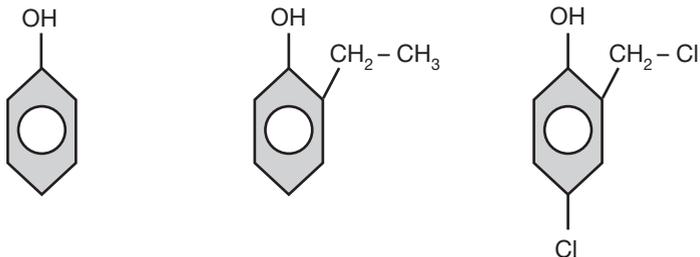
El grupo  $\text{—OH}$  hace que los alcoholes sean sustancias polares, lo que permite la formación de enlaces de puente de hidrógeno entre las moléculas, por lo que los al-

coholes presentan puntos de ebullición muy altos comparados con los correspondientes hidrocarburos, además de ser solubles en sustancias polares como el agua (aunque esta solubilidad va decreciendo con el número de carbonos que forman el alcohol).

## FENOLES

### ⇒ Formulación

Cuando se sustituye un hidrógeno por un grupo  $-OH$  en un derivado del benceno, se obtienen los llamados fenoles, que se nombran como cualquier hidrocarburo aromático.



Así los siguientes compuestos se llaman fenol, o-etilfenol y 4-cloro-2-etilfenol.

## ÉTERES

### ⇒ Formulación

Los éteres se forman a partir de la unión de dos hidrocarburos a ambos lados de un átomo de oxígeno. Es decir, tenemos algo como esto:



Se nombran escribiendo los nombres de los dos hidrocarburos, primero el más sencillo, y después el más complicado, unidos por la partícula **-oxi-**.

Una forma alternativa de nombrarlos es escribiendo en orden alfabético los dos radicales y añadirles el sufijo **-eter**. Si los hidrocarburos son iguales se puede escribir di- + nombre del radical hidrocarburo + éter:



## ⇒ Propiedades

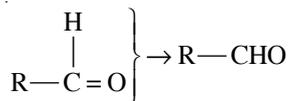
Los éteres son poco reactivos, de punto de ebullición bajo (a diferencia de los alcoholes no forman puente de hidrógeno entre sus moléculas). El oxígeno intermedio puede interactuar con los átomos de hidrógeno del agua, de forma que forma este puente.

Por la misma razón, pueden actuar como disolventes de muchas sustancias.

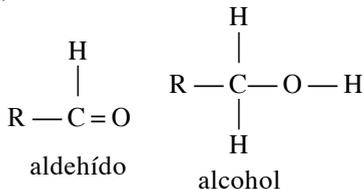
## ALDEHÍDOS

### ⇒ Formulación

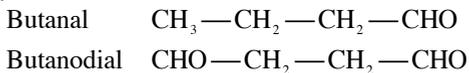
Los aldehídos son hidrocarburos en los que sustituimos un hidrógeno terminal (de los extremos de la cadena del alcano) por un grupo carbonilo (=CO). La estructura es la siguiente:



No debes confundir este grupo  $-\text{CHO}$  con el grupo  $-\text{COH}$  o  $-\text{CHOH}$ , que corresponden a un alcohol, pues como puedes ver en el dibujo cada uno representa una cosa diferente:



Se nombran escribiendo la terminación **-al** en la fórmula del correspondiente hidrocarburo. En el caso de tener los grupos carbonilo a ambos extremos de la cadena del hidrocarburo se añade el prefijo **di-**, quedando **-dial**:



## ⇒ Propiedades

El grupo carbonilo hace que aparezca polaridad en los compuestos que lo contienen, aunque no se crean enlaces por puente de hidrógeno. Por esta razón las temperaturas

de ebullición son intermedias entre los hidrocarburos y los alcoholes equivalentes en número de carbonos.

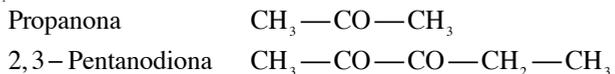
Los compuestos de menor peso atómico son solubles en agua, por la interacción de los oxígenos del grupo carbonilo con los hidrógenos de ésta.

La reactividad de estos compuestos es media.

## **CETONAS**

### ⇒ **Formulación**

Las cetonas corresponden al caso en que el grupo carbonilo está en un carbono intermedio (secundario) de la cadena que forma el hidrocarburo. Se nombran con la terminación **-ona**, y en caso de que el grupo aparezca varias veces se utilizan las terminaciones **-diona**, **-triona**, etc., numerando las posiciones de ser necesario:



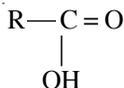
### ⇒ **Propiedades**

Las propiedades de las cetonas son básicamente iguales a las de los aldehídos, y por los mismos motivos.

## **ÁCIDOS CARBÓXÍLICOS**

### ⇒ **Formulación**

En este caso el grupo que aparece es el grupo carboxilo  $-\text{COOH}$ , cuya fórmula es la siguiente:

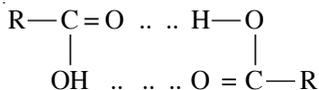


Se nombran usando la terminación **-oico**, anteponiendo al correspondiente nombre la palabra ácido. En el caso de dos grupos carboxilo, se antepone el prefijo **di-**:



## ⇒ Propiedades

El grupo carboxílico tiene propiedades que hacen que las correspondientes sustancias se comporten como ácidos. Son sustancias polares, como los alcoholes, y forman enlaces de puentes de hidrógeno. Sus puntos de ebullición son mayores que el de los alcoholes equivalentes. El motivo es que el puente de hidrógeno formado entre dos grupos carboxílicos es doble:

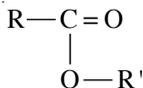


Para los compuestos de cadena corta, este enlace es tan fuerte que parecen formar una única molécula. Esta propiedad recibe el nombre de **dimerización**.

## ÉSTERES

### ⇒ Formulación

Los ésteres (no confundir con los éteres que hemos visto antes) se forman cuando en un ácido carboxílico (recuerda, con el grupo funcional  $-\text{COOH}$ ), el hidrógeno se sustituye por un radical de hidrocarburo. La fórmula general de estos compuestos es:



Se nombran sustituyendo la terminación **-oico** del ácido con la terminación **-ato**, y especificando el nombre del radical que se ha unido a él:



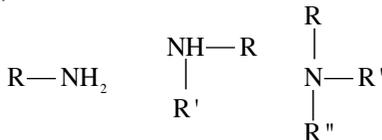
### ⇒ Propiedades

En los ésteres, como no se forman los enlaces de hidrógeno, las temperaturas de ebullición son menores y son menos solubles en agua que los ácidos correspondientes.

## AMINAS

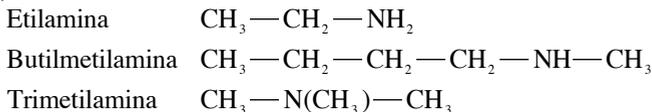
### ⇒ Formulación

Las aminas son compuestos en los que se unen una o varios radicales a un átomo de nitrógeno. Según el número de estos radicales podemos tener tres tipos de aminas:



Los tipos de amina representados arriba reciben el nombre de primarias, secundarias o terciarias.

Las aminas se nombran ordenando alfabéticamente los radicales que la forman y usando la terminación amina. En caso de repetición de estos radicales, se usan los prefijos **di-** o **tri-**.



En compuestos en los que la amina no es el grupo principal (un caso muy importante de este tipo son los aminoácidos), se utiliza el prefijo amino- al formular el compuesto. Por ejemplo:



### ⇒ Propiedades

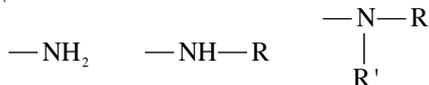
Suelen tener un fuerte carácter básico, capturando el grupo  $-\text{NH}_2$  protones del agua quedando como  $-\text{NH}_3$ .

Por otro lado, la diferente electronegatividad lleva a que exista enlace de puente de hidrógeno entre las moléculas, aunque por la diferencia de electronegatividad entre el N y el O, éste es más débil que en el caso de los alcoholes y, por tanto, los puntos de ebullición son menores que en el caso de los correspondientes alcoholes, y la solubilidad será también menor.

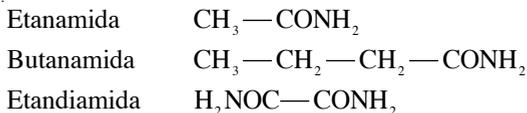
## AMIDAS

### ⇒ Formulación

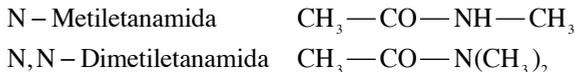
Las amidas son compuestos derivados de los ácidos carboxílicos en los que el grupo  $-\text{OH}$  del mismo se sustituye por un grupo amino, que puede ser sencilla, con un radical o unida a dos radicales:



Se nombran sustituyendo la terminación **-oico** del ácido del que derivan por la terminación **-amida**:



Cuando tenemos amidas secundarias o terciarias (llamadas también N-sustituidas y N,N- sustituidas), se antepone a los nombres de los radicales la letra N:



### ⇒ Propiedades

El grupo amida presenta una alta polaridad, por lo que las fuerzas intermoleculares serán intensas, y las sustancias tendrán puntos de fusión y ebullición altos.

También hay mucha menor afinidad y capacidad de reaccionar con los protones presentes en el agua, con lo que son sustancias menos básicas que las aminas equivalentes. En general, son sustancias bastante estables.

## NITROCOMPUESTOS

### ⇒ Formulación

Se llaman nitrocompuestos a aquellos que presentan el grupo  $-\text{NO}_2$ . Para nombrarlos se nombran como si de un radical normal se tratara, con el prefijo **nitro-**, especificando la posición del carbono al que se une cuando sea necesario.

### ⇒ **Propiedades**

El grupo nitro hace que aparezca polaridad en las moléculas. Si la cadena de carbonos no es muy grande, los compuestos correspondientes serán hidrosolubles.

En cuanto a los puntos de ebullición, son superiores a los de los hidrocarburos de equivalente peso molecular por la existencia de esta polaridad y las fuerzas bipolares asociadas.

## **NITRILOS**

### ⇒ **Formulación**

Se llaman nitrilos a los compuestos con el grupo funcional  $-C \equiv N$ . Se nombran usando el sufijo **-nitrilo** a continuación del nombre del hidrocarburo del que derivan:



Los compuestos de arriba reciben el nombre de propanonitrilo y 2-metilpropanonitrilo.

### ⇒ **Propiedades**

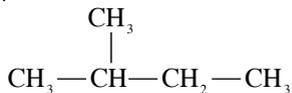
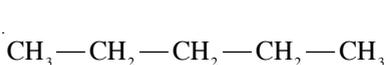
Las propiedades de los nitrilos son similares a las de los nitrocompuestos con la salvedad de la mayor polaridad que el grupo CN tiene respecto al grupo nitro.

Por eso, los compuestos correspondientes son bastante hidrosolubles, y los puntos de ebullición son relativamente elevados.

## **3. ISOMERÍA**

Se llaman **isómeros** a los compuestos que tienen la misma fórmula molecular (es decir, el mismo número de átomos de cada elemento), pero diferente estructura (los átomos están ordenados de diferente forma). Por ejemplo, el pentano y el 2-metilbutano

tienen como fórmulas moleculares  $C_5H_{12}$ , mientras que sus fórmulas estructurales son, respectivamente:



Hay varios tipos de isomería. La isomería puede ser **plana** (cuando la diferencia entre las sustancias depende de la distribución de los átomos y grupos de radicales en las moléculas, es decir, de cómo «se conectan» los átomos), o **espacial** (cuando teniendo la misma estructura, la diferencia se debe a la orientación relativa de alguno de los átomos o grupos).

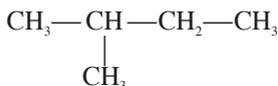
Dentro de cada tipo de isomería hay varias subclases:

## ISOMERÍAS PLANAS

### ☞ ISOMERÍAS DE CADENA

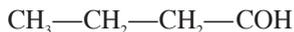
Los compuestos son diferentes por estar los radicales unidos de diferente forma, es decir, la cadena de átomos de carbono tiene diferente estructura.

Ejemplo de compuestos que tiene isomería de cadena son el 2-metilbutano y el pentano:



### ☞ ISOMERÍAS DE POSICIÓN

Se da este tipo de isomería cuando los compuestos tienen los mismos grupos o enlaces, pero la posición de éstos es diferente:



## ☞ ISOMERÍAS DE FUNCIÓN

Las isomerías de función aparecen cuando los isómeros están formados por diferentes grupos funcionales (como en el ejemplo, un grupo C=O actuando como aldehído o cetona).

## ISOMERÍAS ESPACIALES

### ☞ ISOMERÍAS CIS-TRANS

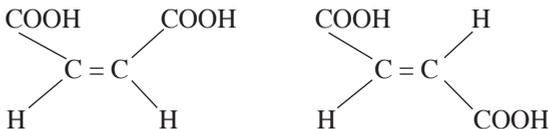
Este tipo de isomerías se dan cuando debido a dobles enlaces entre dos átomos de carbono (que impiden su rotación) un mismo compuesto puede tener radicales o átomos que pueden quedar uno al lado del otro (estructura cis), o enfrentados entre sí (estructura trans).

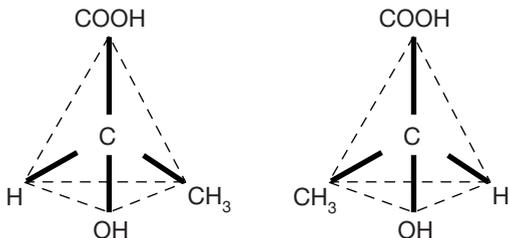
En el dibujo anterior se pueden ver dos compuesto, el primero con la estructura cis y el segundo con la estructura trans:

### ☞ ISOMERÍAS ÓPTICAS

Estas isomerías se dan si hay un carbono unido con especies diferentes en cada uno de sus enlaces. Cuando esto ocurre, hay dos posibles orientaciones de estos enlaces, que son una imagen especular del otro, denominadas orientación levógira y orientación dextrógira.

El que se llamen isomerías ópticas y los nombres de dextrógira y levógira tienen que ver con propiedades que presenta la luz polarizada cuando se la hace atravesar estas sustancias, y que tienen que ver con la orientación de dicha polarización (la polarización viene a ser la dirección en la que se produce el movimiento ondulatorio de la onda electromagnética que forma la luz).





## 4. REACCIONES DE LA QUÍMICA ORGÁNICA

☞ Las reacciones típicas de la química orgánica suelen ocurrir entre una sustancia que en el transcurso de la reacción cambia alguno de sus grupos funcionales o su estructura, y que recibe el nombre de sustrato, por la acción de otras sustancias a las que se llama reactivos.

Los reactivos que toman parte de las reacciones de la química orgánica, pueden clasificarse principalmente en tres tipos, según sus características y los motivos que originan su reactividad:

### *CLASIFICACIÓN DE LOS REACTIVOS*

#### ☞ RADICALES LIBRES

Los radicales libres tienen un electrón no apareado, lo que implica que tienen una gran reactividad, pues tienden a unirse a cualquier átomo o especie que acepte compartir ese electrón.

#### ☞ REACTIVOS NUCLEÓFILOS

Estas sustancias tienen un exceso de carga negativa, por lo que tienen afinidad por las zonas de los compuestos con un defecto de carga electrónica. Los iones negativos de cualquier tipo actuarán como reactivos nucleófilos, así como los compuestos con un par de electrones sin compartir (bases de Lewis).

## ☞ REACTIVOS ELECTRÓFILOS

Reciben este nombre los compuestos que presentan un defecto de carga electrónica que origina una tendencia a reaccionar o atacar compuestos (o aquellas partes de los mismos) con un exceso de carga negativa. Serán reactivos electrófilos los iones positivos o las sustancias con capacidad para aceptar un par de electrones (ácidos de Lewis).

## *POLARIDAD DE LAS SUSTANCIAS ORGÁNICAS*

En las moléculas orgánicas pueden existir diferencias respecto a las densidades electrónicas en diferentes zonas de las mismas. Hay dos causas principales que originan estas polaridades:

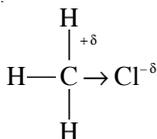
### ☞ EFECTO INDUCTIVO

En los enlaces  $\sigma$ , la diferente electronegatividad de los elementos que forman el enlace, origina el desplazamiento de los electrones, creando una distribución de carga negativa  $-\delta$  en un extremo del enlace y otra  $+\delta$  en el otro extremo. Este fenómeno recibe el nombre de **efecto inductivo**.

En una cadena de átomos, el efecto inductivo puede propagarse a los átomos contiguos, aunque la intensidad de dicho efecto decrece muy rápido y es casi imperceptible más allá de un par de átomos del enlace donde originalmente se genera la inducción.

Hay grupos como  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{OH}$  que atraen los electrones del correspondiente enlace con el átomo de carbono, y se dicen que tienen un efecto inductivo negativo, y otros grupos como el  $\text{CH}_3$  que tienden a ceder los electrones del enlace, presentando efecto inductivo positivo.

El efecto se representa como una flecha en la que se apunta hacia la dirección en la que se ceden los electrones, y se indica la diferencia de carga en cada parte.

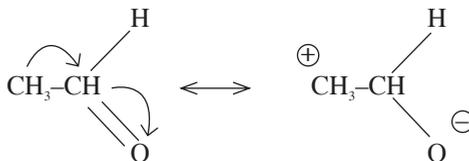


## ☞ EFECTO MESÓMERO

En un enlace  $\pi$ , la nube de probabilidad de los electrones que lo forman no está limitada al espacio entre los átomos, sino que permite que aquéllos se sitúen en las proximidades de uno de los núcleos enlazados.

En enlaces dobles y triples puede aparecer este efecto llamado mesómero, que puede propagarse en cadenas con enlaces alternados (un átomo sí y otro no) de forma más intensa que en el caso del efecto inductivo.

Este efecto se representa escribiendo las dos formas resonantes que pueden existir. Una en la que los electrones forman enlace, y otra en la que están localizados en uno de los átomos:



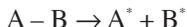
Es por este efecto mesómero por el que algunas veces, se dice que un enlace doble se comporta como un «enlace y medio».

## *MODOS DE RUPTURA DE LOS ENLACES*

Dependiendo del modo en que quedan los electrones después de la rotura de un enlace, las reacciones se clasifican en:

## ☞ REACCIONES RADICALARIAS

Se llaman así a las reacciones en las que los electrones que forman el enlace covalente quedan distribuidos entre los dos átomos o moléculas que se disocian. Esquemáticamente, podríamos escribir este tipo de reacciones como:



La **ruptura del enlace** se llama **homopolar** u **homolítica**.

Los elementos resultantes de estas reacciones son radicales libres y, por tanto, muy reactivos. Las reacciones de este tipo pueden producir reacciones en cadena en las que los radicales van atacando a otras sustancias, convirtiéndolas a su vez en radicales:

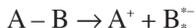


La cadena de reacciones termina cuando los diversos radicales generados acaban reaccionando y combinándose entre sí.

Este tipo de ruptura de enlace ocurre con más facilidad cuando las electronegatividades de los átomos que lo forman son similares.

## ☞ REACCIONES IÓNICAS

En estas reacciones, los electrones que formaban el enlace permanecen con una de las especies lo que origina que tengamos dos iones



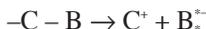
Esta forma de rotura del enlace se conoce como **heterolítica o heteropolar**.

La rotura de estos enlaces es más fácil cuanto mayor sea la polaridad del enlace (mayor desplazamiento de los electrones hacia uno de los compuestos o elementos), y cuanto mayor sea la facilidad del medio para la formación de iones (por ejemplo, en una disolución con un líquido polar).

Si el átomo de carbono es el que retiene los electrones, queda con carga negativa y recibe el nombre de carbanión:



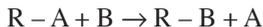
Si es el átomo de carbono el que pierde los electrones, queda con carga positiva formando un ión carbonio, también llamado carbocatión:



## TIPOS DE REACCIONES ORGÁNICAS

### ☞ REACCIONES DE SUSTITUCIÓN

El esquema general de una reacción de sustitución es el siguiente:

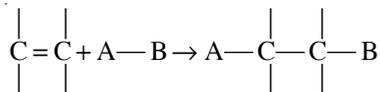


Un átomo o grupo del sustrato es sustituido por otro átomo o grupo reactivo.

Dependiendo de la naturaleza del reactivo, las reacciones se llaman de sustitución radicalica (SR), sustitución electrófila (SE) y sustitución nucleófila (SN).

### ☞ REACCIONES DE ADICIÓN

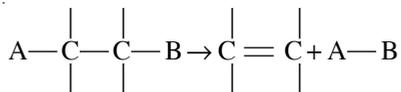
En las reacciones de adición se rompe un enlace doble o triple de la cadena de carbonos quedando las partes constituyentes de los reactivos incorporados a la cadena del sustrato original. Es decir:



Las reacciones de adición aprovechan el hecho de que el enlace doble o triple es menos fuerte (necesita menor energía para romperse) que un enlace simple. Las reacciones de adición pueden ser electrófilas o nucleófilas.

### ☞ REACCIONES DE ELIMINACIÓN

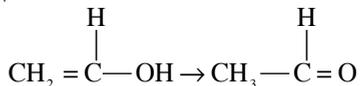
Serían las contrarias a las anteriores. En ellas el sustrato pierde dos grupos moleculares que se combinan entre sí. Es decir:



### ☞ REACCIONES DE TRANSPOSICIÓN

En estas reacciones un átomo o grupo de átomos cambia su posición dentro de la molécula. El compuesto resultante es un isómero del original.

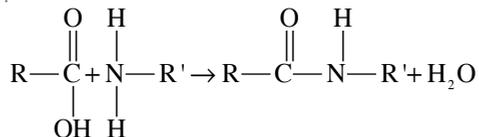
Un ejemplo de este tipo de reacción es:



## ☞ REACCIONES DE CONDENSACIÓN

En este tipo de reacciones dos moléculas orgánicas se combinan entre sí, obteniéndose, además de la molécula resultante, otras residuales (habitualmente agua y otras especies de pequeño tamaño).

En el siguiente ejemplo se combinan un ácido y una amina para dar una amida y agua:



## ☞ REACCIONES REDOX

Los principales procesos de oxidación reducción son las reacciones de combustión. En ellas la cadena de átomos de carbono se rompe, combinándose con oxígeno desprendiendo gran cantidad de energía, y quedando como principales productos resultantes CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O.

Hay otras reacciones redox más complejas, y que son muy habituales en la química orgánica. Algunas de ellas son la base de los ciclos metabólicos de los seres vivos.

# 5. PÓLIMEROS

El átomo de carbono tiene la capacidad de poder formar cadenas de gran longitud como ya hemos visto. Algunas de ellas llegan a los miles de átomos combinados. Estas sustancias reciben el nombre de macromoléculas (macro = grande).

Dentro de las macromoléculas hay unas sustancias muy importantes llamados **polímeros**. Los polímeros están formados por la combinación repetida de unidades pequeñas llamadas monómeros. Es decir, los polímeros son combinaciones de grupos de átomos. Estas combinaciones pueden repetirse cientos o miles de veces.

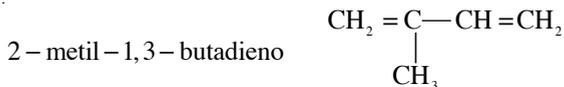
El proceso mediante el cual estas unidades básicas se combinan recibe el nombre de polimerización.

## CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS

Los polímeros pueden clasificarse en función de diversos criterios:

### ☞ ORIGEN: NATURALES Y SINTÉTICOS

En función de su origen se clasifican en naturales y sintéticos. Dentro de los polímeros naturales destaca el caucho, formado por la polimerización del 2-metil, 1,3-butadieno:



### ☞ PROPIEDADES: FIBRAS, ELASTÓMEROS Y PLÁSTICOS

Según sus propiedades físicas se puede hablar de:

- ⇒ **Fibras.** Son polímeros lineales. Su disposición molecular hace que puedan utilizarse como tejidos. La seda es un ejemplo de fibra natural, mientras que el nailon y el kevlar son ejemplos de fibras artificiales.
- ⇒ **Elastómeros.** Tienen una gran elasticidad, de forma que al deformarse recuperan su forma inicial. El neopreno es un ejemplo de elastómero.
- ⇒ **Plásticos.** Son polímeros moldeables. Dependiendo de si el proceso de moldeado (en caliente) puede hacerse una o varias veces hablamos de termoestables o termoplásticos. En los segundos, el proceso de polimerización ocurre durante el calentamiento, de forma que después éste es irreversible.

### ☞ COMBINACIÓN: HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS

En función de los elementos que forman la cadena del polímero, llamamos homopolímero a los polímeros formados por un único tipo de monómero, mientras que reciben el nombre de copolímero los polímeros formados por dos o más tipos de monómeros.

## REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN

### ☞ POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN

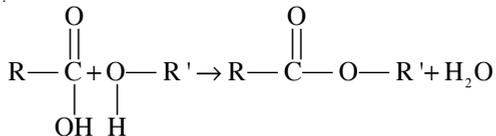
Estos polímeros se producen mediante una reacción de adición, en la que los monómeros se combinan formando el correspondiente polímero final.

Ejemplos de polímeros de adición son el polietileno (derivado del etileno o eteno), el polipropileno (a partir del propileno o propeno), el policloruro de vinilo o PVC (derivado del cloruro de vinilo o cloroeteno), el poliestireno (derivado del estireno,  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$  y el teflón (obtenido a partir del tetrafluoroeteno  $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ ).

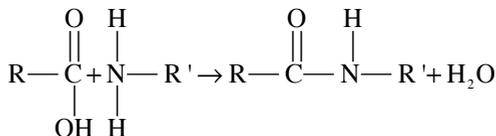
### ☞ POLIMERIZACIÓN POR CONDENSACIÓN

Como vimos en las reacciones de condensación en este caso, al unirse los monómeros obtenemos el polímero y agua u otra sustancia sencilla.

Ejemplos importantes de polímeros de condensación son los poliésteres y las poliamidas. Éstos son grupos generales de sustancias que consisten en la formación de los polímeros mediante una reacción de esterificación o una de amidación, que consisten en lo siguiente:



Reacciones de esterificación



Reacciones de amidación

Para que se puedan formar polímeros será necesario que tengamos los grupos que se unen en ambos extremos de las cadenas.

Ejemplos concretos de poliéster es el PET formado por la unión del ácido tereftálico y el etilenglicol, con propiedades de poca reactividad, resistencia y rigidez.

Por su parte una poliamida de gran difusión es el nailon, combinación del ácido adípico  $\text{COOH} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$  y la hexametildiamina  $\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$ . El nailon tiene características parecidas a la seda, pero es mucho más resistente.

*Química fácil para Bachillerato y acceso a la Universidad*  
Francisco Navarro González

No se permite la reproducción total o parcial de este libro, ni su incorporación a un sistema informático, ni su transmisión en cualquier forma o por cualquier medio, sea éste electrónico, mecánico, por fotocopia, por grabación u otros métodos, sin el permiso previo y por escrito del editor. La infracción de los derechos mencionados puede ser constitutiva de delito contra la propiedad intelectual (Art. 270 y siguientes del Código Penal)

© del diseño de la portada, Paso de Zebra

© de la realización de los textos, Francisco Navarro González, 2006

© de las ilustraciones del interior, Aurelia Sanz

© Espasa Libros, S. L. U., 2012

Av. Diagonal, 662-664, 08034 Barcelona (España)

[www.planetadelibros.com](http://www.planetadelibros.com)

Espasa, en su deseo de mejorar sus publicaciones, agradecerá cualquier sugerencia que los lectores hagan al departamento editorial por correo electrónico: [sugerencias@espasa.es](mailto:sugerencias@espasa.es)

Primera edición en libro electrónico (PDF): abril de 2012

ISBN: 978-84-670-0805-0 (PDF)

Conversión a libro electrónico: Newcomlab, S. L. L.  
[www.newcomlab.com](http://www.newcomlab.com)