



Química General Esteban Santos

Química (UNED)

QUÍMICA GENERAL

07134
09134

1

Soledad Esteban Santos
Raquel Navarro Delgado

CIENCIAS

FÍSICAS

UNIDAD DIDÁCTICA (07134UD01A05)
QUÍMICA GENERAL (TOMO I)

*Quedan rigurosamente prohibidas, sin la autorización escrita
de los titulares del «Copyright», bajo las sanciones establecidas en las leyes,
la reproducción total o parcial de esta obra por cualquier medio o procedimiento,
comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, y la distribución
de ejemplares de ella mediante alquiler o préstamo públicos.*

© UNIVERSIDAD NACIONAL
DE EDUCACIÓN A DISTANCIA - Madrid, 1991

Librería UNED: c/ Bravo Murillo, 38; 28015 Madrid
Tels.: 91 398 75 60/73 73, e-mail: libreria@adm.uned.es

© Soledad Esteban Santos, Raquel Navarro Delgado

ISBN: 84-362-1857-4 (Obra completa)
ISBN: 84-362-1858-2 (Tomo I)
Depósito legal: M. 17.672-2006

Quinta edición: junio de 1991
Décima reimpresión: abril de 2006

Impreso en España - Printed in Spain
Imprime: LERKO PRINT, S.A.
Paseo de la Castellana, 121. 28046 Madrid

PROLOGO

El contenido de esta asignatura está organizado en treinta y seis temas, distribuidos en seis Unidades Didácticas, comprendiendo cada una de ellas seis temas.

Cada Tema va precedido de un Esquema-resumen del mismo que, de una forma precisa, indica los puntos más significativos que se estudiarán en él. A continuación, se señalan los objetivos que se espera sean alcanzados por el alumno en su aprendizaje. Después, la materia del Tema en cuestión se expone amplia y detalladamente. A veces se intercalan en el texto aclaraciones a lo que se está tratando —o a otros aspectos estrechamente relacionados con ello— bajo la forma de «Notas», para llamar más la atención sobre ese particular. La inclusión de una lista de términos nuevos definidos en el Tema, tiene la finalidad de llamar su atención sobre los mismos. Si una vez consultados hubiese dificultad en definir o comprender alguno de ellos, es conveniente que vuelva a estudiarlo. Por último, el Tema contiene unos Ejercicios de Autocomprobación seguidos de las soluciones correspondientes.

Queremos insistir en la absoluta necesidad de que, una vez estudiado el Tema de una manera cuidadosa y razonada, se efectúen estos ejercicios de autocomprobación. Esta es la mejor forma de reafirmar los conceptos que se han estudiado y, al mismo tiempo, comprobar que se han asimilado verdaderamente. En general, estos ejercicios se realizarán cuando se haya estudiado todo el Tema, salvo en algunos casos en los que se especifica en el texto que se resuelvan inmediata-

mente después de tratar un apartado determinado. Esto tiene por objeto el que se insista de forma práctica sobre algunos conceptos concretos que se acaban de estudiar para así captarlos mejor.

Estas Unidades Didácticas han sido confeccionadas en el sentido de que resulten autosuficientes; es decir, que se encuentre en ellas el contenido esencial del material a estudiar en el programa de esta asignatura. No obstante, el alumno no debe limitarse a la utilización única de estas Unidades. Por ello, hemos sugerido, tanto en el desarrollo del Tema como en las Actividades Complementarias Recomendadas, qué aparecen al final de los Ejercicios de Autocomprobación, la lectura de otros textos —incluso artículos de revistas o libros de carácter más bien cultural— y la realización de ejercicios de otras referencias bibliográficas para que se acostumbren a ampliar sus fuentes de aprendizaje.

Estas actividades complementarias tienen un carácter plenamente voluntario y no son necesarias para la comprensión de la asignatura. Sin embargo, pensamos en la gran conveniencia de que las realicen, al menos en parte, para alcanzar una mayor riqueza en su conocimiento.

Consideramos que para superar la asignatura deberán estudiar una media de tres temas cada dos semanas, para lo que necesita dedicar un tiempo mínimo semanal de diez o doce horas, cifras que tienen un valor puramente orientador.

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

Textos básicos:

1. CASTELLS, J.: *Química General*, Ed. Alhambra, S. A., Madrid.
2. DICKERSON, R. E.; GRAY, H. B., y HAIGHT, G. P.: *Principios de Química*, Ed. Reverté, S. A., Barcelona.
3. LONGO, F. R.: *Química General*, Ed. Mc Graw-Hill, México, etc.
4. MAHAN, B. H.: *Química, curso universitario*, Fondo Educativo Interamericano, Bogotá, etc.
5. MASTERTON, W. L., y SLOWINSKI, E. J.: *Química General superior*, Ed. Interamericana, México, etc.
6. MORCILLO, J.: *Temas básicos de Química*, Ed. Alhambra, S. A., Madrid.

Textos de problemas:

7. BUTLER, I. S., y GROSSER, A. E.: *Problemas de Química*, Ed. Reverté, S. A., Barcelona.
8. NYMAN, C. J., y KING, G. B.: *Problemas de Química General y análisis cualitativo*, Ed. AC, Madrid.
9. BERMEJO MARTÍNEZ, F., y PAZ CASTRO, M.: *Problemas de Química General*, Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Santiago de Compostela.

Textos de formulación:

10. PETERSON, W. R.: *Formulación y nomenclatura. Química Inorgánica*, Eunibar, Barcelona.
11. PETERSON, W. R.: *Formulación y nomenclatura. Química Orgánica*. Eunibar, Barcelona.

Textos específicos:

12. CARTMELL, E., y FOWLES, G. W. A.: *Valencia y estructura molecular*, Ed. Reverté, S. A., Barcelona.
13. PINE, S. H., y otros: *Química Orgánica*, Ed. Mc Graw-Hill, Madrid, etc.
14. TEGEDER-MAYER: *Métodos de la industria*, vol. 1, Ed. Reverté, S. A., Barcelona.
15. MAHAN, B. H.: *Termodinámica Química Elemental*. Editorial Reverté, S. A., Barcelona.
16. ALLINGER, N. L., y otros: *Química Orgánica*, Ed. Reverté, S. A., Barcelona.

UNIDAD DIDACTICA 1

SOLEDAD ESTEBAN SANTOS

T E M A 1

Introducción:

La Química y la teoría atómica

ESQUEMA - RESUMEN

1.1. Objetivos de la Química:

- Qué estudia la Química y cómo lo estudia.
- Ramas de la Química.

1.2. La Química como ciencia: el método científico:

- Por qué es una ciencia.
- Fenómenos, leyes, hipótesis, modelos, teorías y esquema del desarrollo del método científico.

1.3. La materia: sus clases y transformaciones:

- Sistema. Fase.
- Sustancias puras: elementos y compuestos.
- Mezclas: homogéneas y heterogéneas.
- Transformaciones y propiedades físicas y químicas.
- Aspectos energéticos de las transformaciones físicas y químicas.

1.4. Teoría atómica de Dalton:

- Sus orígenes.
- Su base experimental: leyes fundamentales de las reacciones químicas (ley de la conservación de la masa, de las proporciones definidas, de las proporciones múltiples y de los volúmenes de combinación).
- Exposición de la teoría atómica de Dalton: sus éxitos y sus insuficiencias.

1.5. Hipótesis de Avogadro:

- Su importancia desde el punto de vista teórico: completó la teoría atómica de Dalton.
- Su importancia desde el punto de vista práctico: permitió el cálculo de pesos atómicos correctos.

1.6. Conclusiones.

OBJETIVOS GENERALES DE APRENDIZAJE

Los objetivos generales de este Tema consisten en que el alumno se dé cuenta de que el conocimiento en Química no se logra sólo a partir de la experimentación, sino también formulando preguntas, planteando hipótesis y comprobando las mismas. Asimismo, que conozca que la materia está constituida por unas partículas o átomos y la forma en que se llegó a esta conclusión.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Identificar cuál es el objeto de estudio de la Química.
2. Explicar cuándo la Química se eleva a la categoría de Ciencia.
3. Distinguir entre fenómenos, leyes, hipótesis, modelos y teorías.
4. Interpretar el desarrollo del método científico como alternancia observación de fenómenos-elaboración teórica.
5. Distinguir un elemento de un compuesto, una sustancia pura de una mezcla, una propiedad física de una química, una transformación física de una química.
6. Definir los conceptos de sistema, fase, entalpía, proceso endoérgetico y exoérgico, proceso endotérmico y exotérmico.
7. Enunciar las leyes fundamentales de las combinaciones químicas e interpretar su significado como base experimental de la teoría atómica de Dalton.
8. Explicar la teoría atómica de Dalton, su importancia en la evolución de la Química y sus insuficiencias.
9. Adquirir una idea clara de la hipótesis de Avogadro y de su importancia para el desarrollo de la Química como ciencia.

1.1. OBJETIVOS DE LA QUIMICA

La Química es una ciencia cuyo objetivo es el estudio de la materia en cuanto a su composición, propiedades y transformaciones. Pero lo que distingue a la Química de otras disciplinas que también se ocupan del estudio de la materia es que relaciona todo esto con su *microestructura*; es decir, con el mundo de las partículas que la constituyen.

En este sentido, la Química analiza estas partículas y las fuerzas que las mantienen unidas en esa microestructura. Por otra parte, aprovecha el conocimiento de las propiedades de una determinada sustancia para poder indentificarla o para poder utilizarla con unos fines concretos. Así aparecen las ramas fundamentales de la Química: la Química Física, la Química Orgánica, la Química Inorgánica, la Química Analítica o la Química Técnica. El aspecto más importante de la Química es, tal vez, el estudio de las transformaciones de unas sustancias en otras. Es decir, el estudio de las *reacciones químicas* en una doble vertiente: por qué y cómo ocurren estas reacciones. Esto abarca puntos tan diversos como la velocidad y los caminos por los que tienen lugar, sus efectos energéticos, las vías de síntesis de sustancias... Surgen de esta forma las distintas especializaciones de la Química: Cinetoquímica, Termoquímica, Metalurgia, Bioquímica, etc.

1.2. LA QUIMICA COMO CIENCIA: EL METODO CIENTIFICO

La Química es una ciencia. Esto significa que no va a consistir en una mera acumulación de datos observados sobre las características

o sobre las transformaciones de la materia. En sus primeros tiempos lo que se llamaba Química no era, efectivamente, más que eso: desde los egipcios, pasando por las distintas civilizaciones antiguas y por los estudios de los alquimistas, se fueron conociendo multitud de fenómenos sobre el comportamiento de la materia. Sin embargo, no podía concedérsele a la Química el calificativo de ciencia, ya que no existía una justificación teórica para esos fenómenos. Por otra parte, los griegos trataron sobre la naturaleza de la materia, pero de una manera más bien filosófica, alejada de los hechos experimentales.

La Química se hace *ciencia* cuando el hombre se dedica al estudio del fenómeno químico y es capaz de dar esa justificación teórica al hecho observado. Es decir, cuando se unen *hecho experimental* y *teoría*. Esto no ocurrirá plenamente hasta el siglo XIX, cuando se connexionaron las propiedades y comportamiento de la materia con su estructura a nivel microscópico.

1.2.1. El método científico

El método de investigación que se sigue en la Química obedece al esquema general del método científico de *planteamiento de problemas* y *puesta a prueba* de las soluciones postuladas. Suele considerarse que fue Galileo (1564-1642) quien lo inició en el campo de la Física. Consiste, en definitiva, en construir hipótesis y someterlas a contrastación mediante la evidencia empírica.

Para esto, es necesario reducir los **fenómenos** —o hechos reales— a esquemas más simples, prescindiendo de aquellos factores que no son pertinentes para su explicación, pero recogiendo las variables que sí lo sean. Estas variables se analizan empíricamente —mediante un control consciente de ellas por parte del investigador en una experimentación orientada por la teoría— y se establecen las relaciones de dependencia entre ellas. Si estas relaciones se dan con una regularidad, se le da a ésta una *forma matemática*, llegándose así a la expresión de una generalización o **ley universal**.

Este es otro rasgo característico del método científico moderno: la primacía otorgada a las relaciones cuantitativas entre las variables y fenómenos, sirviéndose de los poderosos métodos matemáticos. De esta forma, se pasa de lo simplemente cualitativo a lo cuantitativo.

Establecidas empíricamente estas generalidades, como acabamos de ver, habrá de buscarse un argumento teórico que las explique, el cual se expresa en forma de conjeturas o **hipótesis**. No hay un método determinado para la invención de hipótesis, sino que se accede a ellas de diversas maneras, como son la inducción y la analogía. Formulada la hipótesis, se ha de convalidar científicamente: una vez planteado claramente el problema a resolver y construida la hipótesis, se deduce de ella una serie de consecuencias particulares que deberían cumplirse, consecuencias que resultan más fáciles de ser constatadas empíricamente. Si mediante la *contrastación empírica* se pone de manifiesto que estas consecuencias *no se dan* en la realidad, resulta que la hipótesis es *falsa* y debe desecharse. Si, por el contrario, se comprueba que *sí se dan*, la hipótesis de la que se dedujeron será *admitida* en tanto no aparezcan fenómenos u observaciones que la contradigan.

En definitiva, hay una alternancia observación de fenómenos-elaboración teórica-observación de fenómenos. Es decir, *empiria-teoría-empiria* (fig. 1.1). Pero hay que señalar que el problema objeto de investigación no surge de la simple observación de los fenómenos, sino de la observación realizada a la luz de una teoría. La teoría misma precede la mayor parte de las veces al fenómeno experimental, porque suscita al investigador a efectuarse una serie de preguntas que le impulsan a realizar la experimentación en un sentido determinado.

Las hipótesis científicas no suelen darse aisladas, sino que se organizan en unidades más amplias conocidas como **teorías**, que contienen también leyes universales y que dan cuenta de clases enteras de fenómenos. De una teoría se podrán *deducir* o predecir, a su vez, nuevos fenómenos.

Las hipótesis muchas veces se formulan como **modelos**. Al hacer una serie de observaciones iniciales sobre un determinado fenómeno, podemos «fabricar» mentalmente una construcción artificial muy sencilla, o modelo, que nos explique, en principio, nuestras observaciones. Pero habremos de probar la validez de ese modelo realizando nuevas observaciones mediante experiencias provocadas por nosotros mismos. Ellas nos permitirán conservar nuestro modelo o rechazarlo. A lo largo de la asignatura aparecerán numerosos ejemplos de lo que es un modelo, que en realidad implica la construcción de hipótesis.

Como *fase* se entiende una parte de cualquier sistema que es física y químicamente homogénea, es decir, que a través de toda ella la composición y las propiedades son iguales. Como *materia*, objeto de estudio de la Química, puede definirse todo aquello que posee una masa y ocupa un espacio. A continuación veremos, de un modo breve y general, sus clases y transformaciones.

1.3.1. Clases de materia

La materia puede presentarse en forma de materia pura, o lo que es lo mismo, de sustancias químicas. *Sustancia* es la clase de materia que posee composición definida e invariable y unas propiedades específicas por las que puede ser identificada. Las sustancias químicas se subdividen en dos clases: a) *elementos*, sustancias que no pueden descomponerse en otras sustancias más simples, ej.: oxígeno, hierro, plata...; b) *compuestos*, sustancias formadas por la combinación química de dos o más elementos distintos y que, por tanto, pueden descomponerse en otras sustancias más simples, ej.: agua, óxido de plata, etc.

Sin embargo, la mayoría de las veces la materia no se presenta bajo esta forma de sustancias puras, aisladas, sino que lo hace en forma de *mezclas* de diversas sustancias (ya sean elementos o compuestos, o ambos a la vez), que aparecen en proporciones variables. Estas mezclas pueden ser: a) *homogéneas*, también llamadas disoluciones, cuando la mezcla es uniforme en su composición y características (es decir, constan de una sola fase), y b) *heterogéneas*, en caso contrario.

Las mezclas pueden separarse en sus sustancias componentes por métodos físicos. Sin embargo, para descomponer un compuesto en sus elementos es necesario recurrir a métodos químicos. Pero, ¿en qué consisten estos métodos físicos o químicos? Son los que provocan, respectivamente, transformaciones físicas o químicas de la materia, y que estudiaremos a continuación.

1.3.2. Transformaciones de la materia y sus aspectos energéticos

Las transformaciones de la materia son de dos tipos: a) *transformaciones físicas*, o procesos que no provocan ninguna modificación

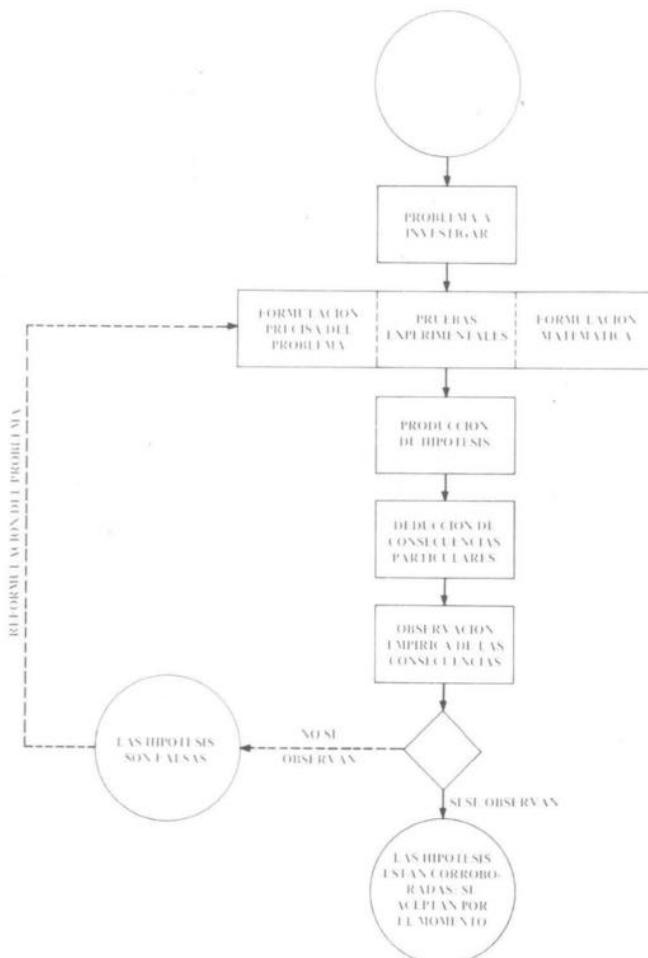


Fig. 1.1. Esquema del desarrollo de la investigación científica.

NOTA: *El empirismo es un sistema metodológico que toma la experiencia como única base para llegar al conocimiento. La inducción consiste en que, conociendo una serie de fenómenos o hechos que se repiten, se asciende a una ley general que los contiene a todos.*

(En este punto, intenten resolver el ejercicio de autocomprobación número 1.4.)

1.3. LA MATERIA: SUS CLASES Y SUS TRANSFORMACIONES

Daremos una serie de definiciones previas que el científico emplea con mucha frecuencia al referirse a la materia.

Normalmente, en física y química se utiliza el término *sistema* para definir la porción particular de materia que se está estudiando.

en la composición química de una muestra de materia (ej.: solidificación del agua, disolución de azúcar en agua); b) *transformaciones químicas*, o procesos que provocan un cambio en la naturaleza química de la materia que los sufren (ej.: electrólisis del agua, que la descompone en hidrógeno y oxígeno).

Asimismo, las *propiedades* de las sustancias se clasifican en *físicas*, cuando pueden ser observadas sin cambiar la composición de la sustancia, o *químicas*, cuando describen cambios que la sustancia sufre en su composición. De todas formas, a veces resulta difícil hacer una separación neta entre lo físico y lo químico.

Los dos tipos de transformaciones de la materia van normalmente acompañados de un *efecto energético*, es decir, de una absorción o de un desprendimiento de energía (ya sea en forma de calor, electricidad, luz, energía mecánica, etc.). De esta manera, los procesos se calificarán como *endoérgicos* o *exoérgicos* (endergónicos y exergónicos, respectivamente), según que en ellos se absorba o se desprenda una energía.

La forma más común de energía química es la que se manifiesta por una absorción o por un desprendimiento de energía térmica o *calor*, lo que a su vez se traduce en una disminución o en un aumento de la temperatura de los alrededores que rodean al sistema que reacciona. Por ello, las reacciones se denominan *endotérmicas* o *exotérmicas*, respectivamente.

NOTA: *No deben confundirse los términos de calor y temperatura. El calor es una forma de energía, mientras que la temperatura es una propiedad que determina la dirección del flujo del calor (el calor se dirige de un cuerpo con más temperatura a otro con menos).*

Por otra parte, la mayoría de las reacciones químicas ocurren en recipientes abiertos a la atmósfera; es decir, ocurren a presión constante. Por esto, se ha definido una función termodinámica denominada *entalpía*, H , o contenido calorífico de un sistema (se tratará más ampliamente en el Tema 13). De esta manera, el calor desprendido o absorbido en una reacción, realizada a presión y temperatura constantes, es igual a la variación de entalpía, ΔH , de dicha reacción. En estas condiciones, en las reacciones endotérmicas la entalpía del sis-

tema aumenta e ΔH es positivo, mientras que en las exotérmicas ocurre lo contrario.

NOTA: *Las unidades que deben utilizarse para todas las magnitudes son las establecidas por el Sistema Internacional de Unidades (abreviadamente, SI), así como sus múltiplos y submúltiplos. No obstante, aún siguen en uso muy frecuentemente otras unidades no pertenecientes al SI.*

Así, la energía se expresa a menudo en calorías (cal) o en kilocalorías (kcal). Sin embargo, es mejor reemplazarlas por las unidades SI: julios (J) o kilojulios (kJ). Equivalencias: 1 cal = 4,18 J; 1 J = 0,24 cal; 1 erg = 10^{-7} J.

1.4. TEORIA ATOMICA DE DALTON: SUS ORIGENES Y SU BASE EXPERIMENTAL

En el siglo v a. C. los griegos Leucipo y Demócrito propugnaban la teoría de que la materia era *discontinua*, constituida por unas partículas o *átomos* dotados de un movimiento al azar y que serían indivisibles, indestructibles e inmutables. Estas ideas fueron recogidas posteriormente por la escuela filosófica griega de los epicúreos, cuyo continuador en el mundo latino fue Lucrecio. Esta teoría atomista no fue, sin embargo, admitida por la filosofía aristotélica, que suponía la materia divisible hasta el infinito, es decir, que era continua. Por este motivo, la teoría atomista fue prácticamente abandonada durante toda la Edad Media. No será hasta más de dos mil años después, en el siglo XVII, cuando será de nuevo recogida por Boyle y por Newton como hipótesis que justificaba el comportamiento de la Naturaleza.

Es en el siglo XIX cuando esta hipótesis se convierte en una verdadera teoría gracias a Dalton. Dalton recoge las experiencias de descomposición de Boyle, las de peso de Lavoisier y las analíticas de Proust, las cuales, junto con las del propio Dalton, fueron conduciendo al enunciado de unas leyes generales sobre el comportamiento de la materia. Se conocen con el nombre de *leyes fundamentales de la Química* por ser la base de la teoría atómica moderna, que eleva la Química a la categoría de ciencia. Con esto, el atomismo pasó de especulación filosófica a teoría científica.

1.4.1. Leyes fundamentales de las reacciones químicas

Los primeros pasos trascendentales en el estudio de la Química fueron conocer las relaciones entre las *cantidades* de las sustancias que intervenían en una reacción, cuando se pasó de lo meramente cualitativo a lo cuantitativo. Tales relaciones de cantidades podían referirse a la masa de las sustancias (*leyes ponderales*) o a sus volúmenes cuando estaban en forma gaseosa (*leyes volumétricas*).

1.4.1.1. Ley de la conservación de la masa (o de Lavoisier)

Lavoisier, científico francés del siglo XVIII, observó en numerosas experiencias que en las reacciones químicas la masa de los productos obtenidos era igual a la masa de los reaccionantes. Esto le condujo a la generalización de que la materia ni se crea ni se destruye, sólo se transforma (ley de conservación de la masa).

Hoy conocemos que esta ley no es completamente exacta, ya que en ciertas reacciones —las reacciones nucleares, ver Tema 24— se observó había una pérdida de masa que se convertía en energía. Hay que hablar, pues, mejor de la ley de conservación masa-energía.

1.4.1.2. Ley de las proporciones definidas (o de la composición constante, o también ley de Proust)

En muchas experiencias se había comprobado que en cualquier muestra pura de un compuesto dado los elementos estaban siempre presentes en la misma proporción en peso, es decir, en una proporción ponderal constante. Así, en el agua los gramos de hidrógeno y los gramos de oxígeno estaban siempre en la proporción 1/8, cualquiera que fuera su origen.

Estos delicados análisis fueron realizados sobre todo por el químico sueco Berzelius (1779-1848). No obstante, será el francés Proust, en 1799, quien generalizará todos estos resultados en una ley: cuando dos o más elementos se combinan para formar un compuesto determinado, lo hacen siempre en una relación ponderal constante, independientemente del proceso seguido para formarlo.

Sin embargo, se han encontrado algunos compuestos sólidos, pertenecientes al tipo de los semiconductores, que no cumplen esta ley,

ya que su composición no es exactamente constante. Se denominan no estequiométricos (estequiometría, ver Tema 2) o berthólidos.

1.4.1.3. *Ley de las proporciones múltiples (o de Dalton)*

Berzelius, en sus estudios de meticulosos análisis de compuestos químicos, comprobó que algunos elementos podían combinarse entre sí para dar no sólo un compuesto, sino dos o, incluso, hasta varios compuestos distintos. Así, por ejemplo, 32 g de azufre podían combinarse con 48 g de oxígeno o con 32 g de este mismo elemento para dar dos compuestos distintos. La relación de pesos de oxígeno era por tanto de 3 : 2, respectivamente.

Con todo esto, Dalton enuncia en 1804 la ley de las proporciones múltiples: cuando dos elementos se combinan entre sí para formar más de un compuesto, los pesos del elemento que se combina con un peso fijo del otro están en la relación de números enteros pequeños.

1.4.1.4. *Ley de los volúmenes de combinación (o de Gay-Lussac)*

Gay-Lussac, en 1805, enuncia esta ley, resultado de sus experimentos sobre reacciones en estado gaseoso. En ellas medía los volúmenes de las sustancias gaseosas que reaccionaban y los de las que se producían, puesto que medir el volumen de un gas resultaba más fácil que pesarlo. Observó que la relación de volúmenes de los gases que reaccionaban era la de números enteros pequeños. También los volúmenes de los productos gaseosos resultantes de la reacción guardaban una relación sencilla y constante con cada uno de los reaccionantes gaseosos (todos los volúmenes habían de estar medidos a la misma presión y temperatura). Esta es la ley de los volúmenes de combinación, que es, pues, una ley volumétrica.

Por ejemplo, 2 l de hidrógeno reaccionan con 1 l de oxígeno para dar 2 l de agua (en estado gaseoso): volumen agua/volumen hidrógeno=1/1; volumen agua/volumen oxígeno=2/1; volumen hidrógeno/volumen oxígeno=2/1.

1.4.2. *Exposición de la teoría atómica de Dalton*

La teoría atómica actual debe su origen a Dalton que, aunque la formula en 1803, no la publica hasta 1808. Dalton reinterpreta las

leyes ponderales antes expuestas basándose en el concepto de átomo. Establece los siguientes *postulados*, partiendo de la idea de que la materia es discontinua: *a*) los elementos están formados por átomos, pequeñas partículas indivisibles que no pueden crearse ni destruirse; *b*) todos los átomos de un mismo elemento son exactamente iguales en su masa y en todas sus propiedades; *c*) los átomos de elementos diferentes tienen masa y propiedades distintas; *d*) dos o más átomos de distintos elementos pueden combinarse entre sí en una relación numérica sencilla y dar lugar a un compuesto, siendo los «átomos» de un mismo compuesto iguales.

Con estas hipótesis Dalton pudo explicar fácilmente las leyes ponderales. Al ser los átomos indestructibles, durante una reacción permanecerán inalterados, variando únicamente la forma en que se encuentran agrupados. Por tanto, la masa de los átomos que intervienen en cualquier reacción permanecerá constante (ley de la conservación de la masa). Como los «átomos» (es decir, las moléculas) de un compuesto son el resultado de la combinación de varios átomos, y cada átomo tiene una masa constante, la composición de un determinado compuesto será también constante (ley de las proporciones definidas). Al formarse una molécula se combinan átomos enteros, por lo que cuando átomos de un elemento se combinan con átomos de otro elemento para formar más de un compuesto, los números de átomos de este último elemento serán distintos, pero guardarán entre sí una relación de números enteros y pequeños (ley de las proporciones múltiples).

Aunque el químico irlandés Higgins, en 1789, había sido el primero en aplicar la hipótesis atómica a las reacciones químicas, es Dalton quien le comunica una base más sólida al asociar a los átomos la idea de *masa*. Sin embargo, Dalton no pudo explicar con su teoría la ley de los volúmenes de combinación. Y tampoco podía conocerse, partiendo únicamente de su teoría, el número real de átomos de que están formadas las moléculas.

Tenemos, pues, una teoría que explicaba sólo en parte las leyes experimentales. Era una teoría insuficiente y había que rechazarla o modificarla mediante nuevas hipótesis que explicaran ya todos los fenómenos observados al respecto.

(En este punto, traten de resolver el ejercicio de autocomprobación número 1.5.)

1.5. HIPOTESIS DE AVOGADRO

Esto es lo que hizo el físico italiano Avogadro en 1811. Admite de la teoría atómica de Dalton el que los átomos son indestructibles, y sus demás postulados, pero no así sus ideas sobre la composición de las moléculas. Avogadro supone que las reacciones ocurren entre números enteros de moléculas. De esta forma, la relación entre las moléculas de los reactivos y de los productos serán números enteros sencillos. Como ésta era también la relación entre los volúmenes de gases en las reacciones gaseosas (según las experiencias de Gay-Lussac), Avogadro establece una *hipótesis*:

«Volúmenes iguales de gases —en idénticas condiciones de presión y temperatura— contienen igual número de moléculas.»

Es decir, hablar de volúmenes de gases es lo mismo que hablar de moléculas. Por otra parte, Dalton había supuesto que las moléculas de los elementos gaseosos estaban constituidas por un solo átomo (así, H, Cl, N, O, ...) y que las de compuestos tan corrientes como el agua o el cloruro de hidrógeno, estaban formadas por sólo dos átomos distintos (HO, NH, ClH, ...). Sin embargo, con estas fórmulas no se podían explicar las relaciones volumétricas de Gay-Lussac. Por ejemplo, la relación en la formación de agua debería ser 1 volumen de hidrógeno/1 volumen de oxígeno/1 volumen de agua, y no de 2/1/2 como se encontró experimentalmente. Este hecho llevó a Avogadro a suponer que las moléculas del hidrógeno, cloro, nitrógeno, oxígeno..., eran diatómicas, y que las moléculas de agua, amoniaco, etc., no tenían por qué contener forzosamente sólo dos átomos. Si el agua, por ejemplo, tenía como fórmula H_2O , podía explicarse la relación de volúmenes de combinación (fig. 1.2). Por esto, es a Avogadro a quien se debe el concepto claro de lo que es una *molécula* (él mismo es el creador de este nombre, del latín «pequeña masa»).



Fig. 1.2. Reacción del hidrógeno con el oxígeno para formar agua.

A pesar de que con la teoría de Avogadro se explicaba la ley de los volúmenes de combinación, fue desechada en su tiempo. Por una parte, a Berzelius le parecía imposible que dos átomos iguales pudieran unirse, pues juzgaba que el enlace entre átomos sólo podía ocurrir por fuerzas eléctricas opuestas. Por otra, Dalton consideró como inexactos los resultados de Gay-Lussac. Se olvidó así la hipótesis de Avogadro hasta medio siglo después, en que el químico italiano Cannizzaro la reactualizara: la hipótesis de Avogadro le proporcionó un sencillo método para determinar pesos moleculares relativos de gases (ver Tema 2, apdo. 2.4), porque la densidad de un gas sería proporcional a su peso molecular. De ahí pudo calcular los pesos atómicos y obtener una escala correcta de los mismos.

El éxito alcanzado por los resultados de Cannizzaro confirmaron la hipótesis de Avogadro, que quedó convertida así en una *ley* y que, a su vez, complementó la teoría atómica de Dalton (por eso se conoce indistintamente como hipótesis, principio o ley de Avogadro).

1.6. CONCLUSIONES

La teoría atómica de Dalton y la hipótesis o principio de Avogadro son un claro ejemplo del desarrollo del método científico. Unos resultados experimentales, las leyes ponderales, llevan a Dalton a establecer una teoría que los justifique. Sin embargo, esta teoría ha de ser retocada, pues sólo explica parcialmente los fenómenos: no justifica la ley de los volúmenes de combinación. Era una teoría que resultaba insuficiente. Avogadro, aceptando una gran parte de esta teoría, lanzó una hipótesis con nuevos supuestos. Esta hipótesis pudo explicar ya aquella ley y quedó comprobada después con nuevos hechos experimentales, la obtención de pesos atómicos correctos.

Términos y conceptos significativos definidos en este Tema

Leyes; hipótesis; teorías; modelos; sistema; fase; materia; sustancia; elemento; compuesto; mezcla homogénea y heterogénea; transformación física; transformación química; propiedad física; propiedad química; procesos endo- y exoérgicos; procesos endo- y exotérmicos; entalpía; ley de la conservación de la masa; ley de las proporciones definidas; ley de las proporciones múltiples; ley de los volúmenes de combinación; teoría atómica de Dalton; átomo; hipótesis de Avogadro; molécula.

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 1.1. De los siguientes procesos, indicar cuál se trata de un cambio químico y cuál es un cambio físico:
 - a) La fusión del hielo.
 - b) La combustión de la madera.
 - c) La conversión de la leche en yogourth.
 - d) La rotura de un vaso.
 - e) El aumento de volumen de un cuerpo al calentarlo.
- 1.2. Indicar breve y claramente la diferencia entre las siguientes parejas de términos:
 - a) Sustancia y mezcla.
 - b) Sustancia y compuesto.
- 1.3. Señalar las afirmaciones correctas:
 - a) El hierro y el amoniaco son compuestos.
 - b) El amoniaco y el cemento son compuestos.
 - c) El azufre y el sodio son sustancias.
 - d) El azufre y el sodio son elementos.
 - e) El vino es una mezcla.
- 1.4. Señalar las afirmaciones correctas:
 - a) Una teoría es lo mismo que una hipótesis.
 - b) Las hipótesis, para ser aceptadas, deben ser confirmadas empíricamente.
 - c) Toda hipótesis, una vez admitida, es válida para siempre.
 - d) Un modelo es una reconstrucción real de un fenómeno que ha sido observado.
 - e) La formulación matemática de un proceso que ocurre con regularidad conduce a una ley.
- 1.5. De la teoría atómica de Dalton se afirma que:
 - a) Explica satisfactoriamente las leyes ponderales y la de los volúmenes de combinación de las reacciones químicas.
 - b) Sólo explica satisfactoriamente las leyes ponderales.

- c) Según ella, los elementos están constituidos por partículas pequeñísimas, indestructibles, cuya masa es nula.
- d) Su idea más innovadora fue la de asociar a los átomos una masa.
- e) Supone que los átomos en las reacciones se transforman en otros distintos.
- 1.6. Indicar cuáles de las siguientes afirmaciones sobre la reacción $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$, son incorrectas:
- Según la ley de los volúmenes de combinación, el hidrógeno y el cloro se combinan en una proporción de volúmenes de 1 a 1.
 - El hidrógeno y el cloro se combinan para dar cloruro de hidrógeno según una relación en peso constante de 2 a 71 (ley de las proporciones múltiples).
 - El hidrógeno y el cloro se combinan para dar cloruro de hidrógeno según una relación en peso de 2 a 71 (ley de las proporciones definidas).
 - La relación de volúmenes de hidrógeno y de cloruro de hidrógeno es de 1 a 1.
 - La suma de los gramos de hidrógeno y de cloro que se combinan es igual al número de gramos de cloruro de hidrógeno que se forman.
- 1.7. Si la fórmula del amoniaco fuese NH y el nitrógeno y el hidrógeno fuesen monoatómicos, como suponía Dalton, ¿cuál sería la relación volumétrica para la reacción hidrógeno+nitrógeno \rightarrow amoniaco? y ¿cuál sería si estas moléculas fueran NH_3 , H_2 y N_2 , como propuso Avogadro?
- 1.8. Explicar muy brevemente la importancia de la hipótesis de Avogadro.

ACTIVIDADES COMPLEMENTARIAS RECOMENDADAS

Para los alumnos que estén interesados en el tema de la teoría atómica de los epicúreos se recomienda la lectura siguiente: Lucrecio, *La naturaleza de las cosas*, Espasa-Calpe, S. A., Colec. Austral, Madrid, 1969 (lectura recomendada por su interés, pero no necesaria ni obligatoria para el estudio de esta asignatura).

SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 1.1. Cambios físicos: a), d) y e). Cambios químicos: b) y c).
- 1.2. a) Una sustancia posee composición y propiedades fijas, mientras que las mezclas, no, ya que están constituidas por diversas sustancias en proporciones variables. b) El concepto de sustancia es más amplio que el de compuesto, pues incluye a éstos y también a los elementos.
- 1.3. Correctas: c), d) y e). El amoniaco es un compuesto, pero el hierro, no (es un elemento), y el cemento, tampoco (es una mezcla).
- 1.4. Correctas: b) y e). Una teoría es más amplia que una hipótesis; una hipótesis admitida es válida mientras que no aparezca un fenómeno que la contradiga; un modelo es algo artificial, mental, pero no real.
- 1.5. Correctas: b) y d). No explica la ley de los volúmenes de combinación; según esta teoría, los átomos se caracterizan por su masa y, además, son indestructibles, por lo que no podrán transformarse en otros distintos.
- 1.6. Incorrectas: b) y d). La ley que indica lo expuesto en b) es la de las proporciones definidas, y la relación de volúmenes de hidrógeno a cloruro de hidrógeno es de 1 a 2.
- 1.7. a) Formulando la reacción, tendríamos $H + N \rightarrow NH$, con lo que la relación de volúmenes sería 1 volumen de hidrógeno : 1 volumen de nitrógeno : 1 volumen de amoniaco; b) la reacción sería $3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$, y la relación de volúmenes, 3 : 1 : 2.
- 1.8. Perfecciona la teoría atómica de Dalton al poder ya explicar la ley de volúmenes de combinación; con ella se introduce el verdadero concepto de molécula; suministra una base teórica para el cálculo de pesos atómicos correctos.

TEMA 2

Lenguaje de la Química

This document is available free of charge on

StuDocu.com

Descargado por Fco Javier Navas Gómez (fjnavasgomez@gmail.com)

ESQUEMA - RESUMEN

2.1. Pesos atómicos y moleculares:

- Su carácter relativo.
- Distintas escalas. Unidades de medida.
- Peso atómico y masa atómica.

2.2. Número de Avogadro y concepto de mol:

- Definición de átomo-gramo y molécula-gramo.
- Concepto de mol: su importancia y su carácter general.
- Significado del número de Avogadro.

2.3. Peso equivalente y equivalente-gramo:

- Su cálculo según el tipo de reacción correspondiente.

2.4. Volumen molar:

- Carácter general del concepto.
- Volumen molar normal de gases.
- Cálculo de pesos moleculares de gases por medidas de densidades relativas.

2.5. Fórmulas químicas: su significado y sus tipos:

- Capacidad de combinación: valencia y número de oxidación.
- Fórmulas empíricas y moleculares.
- La fórmula molecular y el peso molecular.

2.6. Formulación y nomenclatura:

- Normas de la IUPAC.
- Nomenclatura de compuestos inorgánicos: combinaciones binarias y ternarias en sus distintos tipos.

2.7. El mol y el ajuste de ecuaciones: estequiométría:

- Distintos tipos de cálculos estequiométricos.
- Rendimiento de una reacción. Reactivo limitante. Pureza de una muestra.

OBJETIVOS GENERALES DE APRENDIZAJE

En este Tema se pretende que el alumno adquiera soltura en el manejo y aplicación de términos y conceptos básicos necesarios para poder «moverse» dentro de la Química, así como en la formulación y nomenclatura de los compuestos inorgánicos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Explicar el significado de masa atómica y el carácter relativo de su valor.
2. Exponer la definición actual de la unidad de masa atómica y el significado de peso atómico medio de un elemento.
3. Discutir el factor más importante en el significado del término mol y su relación con los conceptos de átomo-gramo y molécula-gramo, así como lo que es el número de Avogadro.
4. Explicar el significado de peso equivalente en sus distintas acepciones.
5. Definir el concepto de volumen molar, en general, y el más particular de volumen molar normal de un gas.
6. Calcular la masa molecular de un gas, dada su densidad relativa respecto a otro gas de masa molecular conocida.
7. Comparar el distinto grado de información que proporcionan las fórmulas empíricas y las moleculares.
8. Formular y nombrar los principales tipos de compuestos inorgánicos.
9. Ajustar una ecuación química y especificar la información que de ella puede extraerse.
10. Realizar distintos tipos de cálculos estequiométricos.
11. Aplicar los conceptos de rendimiento de una reacción y de reactivo limitante a la resolución de problemas prácticos.

ORIENTACIONES GENERALES DE APRENDIZAJE

En este tema se presentan las orientaciones de aprendizaje que forman parte del marco de evaluación de competencias y conocimientos para la obtención de la titulación de Bachillerato en Química, así como su relación con la formación de competencias y competencias transversales.

ORIENTACIONES ESPECÍFICAS

1. Ejemplificar el significado de masa atómica y su relación con la masa molecular.
2. Explicar la definición científica de la unidad de masa atómica y su relación con la masa atómica de un elemento.
3. Distinguir el factor más importante en el significado de los conceptos de átomo-átomo y molécula y su relación con los conceptos de Avogadro.
4. Ejemplificar el significado de la constante de Avogadro.
5. Distinguir el concepto de volumen molar en general y el molar.
6. Clasificar los tipos de moléculas y sus características.
7. Comprobar si existe relación entre la temperatura de la solución y la velocidad de disolución.
8. Formular y manipular los balances químicos de combinación y descomposición.
9. Ajustar una ecuación química a especificaciones de titulación.
10. Realizar diagramas tipo de estímulos secundarios estimulantes.
11. Aplicar los conceptos de transferencia de una reacción a otra titulante a los procesos biológicos.

temperatura, el peso de una molécula de O₂ es 16 veces mayor que el de una molécula de H₂. Se obtiene así una ecuación de pesos moléculares y de ellos una de pesos atómicos.

NOTA: Aclarando más, las unidades utilizadas se determinan con

notas prácticas que se dan en la Tabla 4.

Dado el difícil manejo del hidrógeno a bajas temperaturas, se optó por usar moléculas más simples. Al elegir como unión la óxigeno se eligió como base del hidrógeno. Aunque como unión se eligió también agua, hidrógeno y oxígeno es más sencillo de separar y establecer 1601, basa en la definición de IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

2.1. PESOS ATÓMICOS Y MOLECULARES

Algunos se usan como C o como Cl, se da en el

En los postulados de la teoría atómica Dalton establece que los átomos de los distintos elementos tienen masas diferentes. Por otra parte, lo que ocurre en las reacciones químicas es una interacción de átomos, por lo que las sustancias no reaccionan entre sí gramo a gramo y resulta necesario conocer las masas de aquéllos. Como éstas son sumamente pequeñas, se recurrió al procedimiento de determinar su *masa relativa*. O lo que es equivalente, encontrar cuán pesado era un átomo de un elemento comparado con un átomo de otro elemento. Para esto, habría que tomar los átomos de un determinado elemento como *patrón de referencia*, patrón que sería elegido arbitrariamente. El número resultante de la comparación de los pesos respectivos de esos dos átomos es lo que se denominó *peso atómico*.

En un principio, se tomó el hidrógeno como patrón, por su cualidad de ser el elemento más ligero, y se le adjudicó también arbitrariamente el peso unidad. A la masa correspondiente se la denominó «unidad atómica de masa» (uam) y también «dalton».

La realización de estas primeras medidas tuvo como base teórica la hipótesis de Avogadro: como dos volúmenes iguales de gases distintos —en iguales condiciones de presión y temperatura— contienen el mismo número de moléculas, la relación de pesos de esos dos volúmenes dará la relación de pesos de sus moléculas respectivas. Así, por ejemplo, como un volumen de oxígeno (O₂) pesa 16 veces más que el mismo volumen de hidrógeno (H₂), a igualdad de presión y

temperatura, el peso de una molécula de O₂ es 16 veces mayor que el de una molécula de H₂. Se obtuvo así una escala de pesos moleculares y de ella una de pesos atómicos.

NOTA: Actualmente, las masas atómicas relativas se determinan con enorme precisión en el aparato denominado espectrómetro de masas, del cual se volverá a hablar en el Tema 4.

Debido al difícil manejo del hidrógeno y, sobre todo, a que con él se obtenían pesos moleculares no enteros para muchos gases, se adoptó como nuevo patrón al oxígeno en lugar del hidrógeno. Al átomo de oxígeno se le asignó, también arbitrariamente, una masa atómica de 16 uam. En la actualidad y desde 1961, para unificar criterios, la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) acordó utilizar un nuevo patrón: el isótopo del carbono de número másico 12 (que se representa como C¹² ó como C-12), al que se le adjudicó la masa atómica exacta de 12 uam.

NOTA: Los términos de isótopo y de número másico se encuentran explicados en el Tema 4. Isótopos son átomos de un mismo elemento que sólo difieren en su masa. Los elementos se presentan en la naturaleza como mezclas de varios isótopos.

De esta manera, el que el cloro tenga, por ejemplo, un peso atómico de 35,5, significa que sus átomos son 35,5 veces más pesados que 1/12 del átomo de C¹².

En definitiva, hay que considerar que: a) el peso atómico de un elemento es un peso relativo, comparado con el peso de un átomo de C-12; b) el peso atómico de un elemento es, en realidad, el peso atómico medio de todos los isótopos de ese elemento, teniendo en cuenta la cantidad relativa de cada isótopo, tal como se presenta dicho elemento en la naturaleza (abundancia relativa); c) en compuestos, habremos de referirnos a *pesos moleculares*, suma de los pesos atómicos de todos los átomos que constituyen su molécula.

Aunque los términos de peso atómico y molecular están muy extendidos, es más correcto hablar de masa atómica y molecular, ya que el peso deriva de la masa, necesitando la acción de un campo gravitatorio para su puesta en evidencia. Sin embargo, tradicionalmente se suele utilizar el término de *peso atómico* para designar la *masa*

atómica media de un elemento teniendo en cuenta sus isótopos, y el de masa atómica para designar la masa de los átomos de cada isótopo de un elemento. Esta es la terminología más extendida que se utiliza actualmente y que nosotros también adoptaremos. Los pesos atómicos de todos los elementos conocidos se encuentran recogidos en la figura 6.2 (Tema 6).

(En este punto, realicen el ejercicio de autocomprobación número 2.3.a.)

2.2. NUMERO DE AVOGADRO Y CONCEPTO DE MOL

En las experiencias ordinarias de laboratorio el químico no utiliza cantidades de sustancia del orden del átomo o de la molécula, sino otras muy superiores, del orden de gramos normalmente. Es, pues, mucho más útil introducir un nuevo concepto: una unidad que, siendo múltiplo de la masa de un átomo o de una molécula, representa cantidades de materia que sean ya manejables en un laboratorio.

Así, de un elemento se puede tomar una cantidad de gramos que sea igual al número expresado por su peso atómico (átomo-gramo). Ejemplo: el peso atómico del hidrógeno es 1,0079; luego, 1,0079 g de hidrógeno equivalen a un átomo-gramo de hidrógeno. De forma similar, se define la molécula-gramo de una sustancia como el número de gramos de esa sustancia igual a su peso molecular. Ejemplo: el peso molecular del hidrógeno (H_2) es 2,0158; luego, 2,0158 g de hidrógeno equivalen a una molécula-gramo de hidrógeno.

Un átomo-gramo o una molécula-gramo serán múltiplos de la masa de un átomo o de la de una molécula, respectivamente. Este múltiplo resulta de multiplicar el valor del peso atómico o del peso molecular por un factor N, que no es otro que el número de veces que es mayor la unidad de masa «gramo» que la unidad de masa «uam».

De todo esto se deduce que un átomo-gramo de cualquier elemento o una molécula-gramo de cualquier sustancia contiene igual número de átomos o moléculas, respectivamente, siendo precisamente ese número el factor N. El valor de N, determinado experimentalmente, es de $6,023 \times 10^{23}$ y es lo que se conoce como *número de Avogadro*. Esto condujo al concepto con el que se han sustituido los términos ya antiguos de molécula-gramo y de átomo-gramo: el *mol*. Mol es la cantidad de materia que contiene el número de Avogadro,

N, de partículas unitarias o entidades fundamentales (ya sean éstas moléculas, átomos, iones, electrones, etc.). También puede definirse como la cantidad de materia que contiene un número de entidades igual al número de átomos contenidos en 12 g de carbono-12.

Este concepto de mol es mucho más amplio, y lo importante es que hace referencia a un número determinado de partículas o entidades. Es, pues, una cantidad de unidades, y lo mismo que nos referimos a un docena de huevos (12 huevos), un cartón de cigarrillos (200 cigarrillos), etc., podríamos referirnos a un mol de huevos o de cigarrillos ($6,023 \times 10^{23}$ huevos, $6,023 \times 10^{23}$ cigarrillos, etc.).

NOTA: Deben desecharse los conceptos de átomo-gramo y de moléculo-gramo y sustituirlos por el de mol. Insistimos en la necesidad de considerar el actual concepto de mol como número de entidades fundamentales.

Hay que puntualizar que en los compuestos iónicos, como se verá más adelante en el Tema 7, no existen verdaderas moléculas, sino multitud de iones individuales dispuestos en redes cristalinas. Así, la fórmula NaCl no representa una molécula individual, sino que expresa que en el compuesto hay igual número de iones Na^+ que de iones Cl^- . El término mol no sería apropiado en este caso, pero para soslayar este problema la partícula unitaria se entendería aquí en el sentido de «fragmento que contiene el número de átomos de cada tipo indicado por su fórmula». Por eso, el mol de NaCl contendrá N iones Na^+ y N iones Cl^- . En este caso, en lugar de peso molecular sería más correcto hablar de peso fórmula.

2.3. PESO EQUIVALENTE Y EQUIVALENTE GRAMO

Otra unidad de cantidad de materia que el químico también utiliza es la de peso equivalente y su expresión en gramos, el equivalente-gramo. Estas unidades, aunque son mucho menos frecuentes que las anteriores, aparecen a veces en los cálculos químicos, sobre todo en la expresión de la concentración de disoluciones.

Se han dado diversas definiciones, pero todas resultan algo ambiguas. Como cuando más se emplea es en las reacciones ácido-base y en las redox, puede definirse el equivalente-gramo de una sustancia

como la cantidad en gramos de la misma que cede o acepta un mol de protones (en las reacciones ácido-base) o que gana o pierde un mol de electrones (en las reacciones redox). El *peso equivalente* será el peso molecular (o atómico, según los casos) dividido por un número n que dependerá del tipo de reacción de que se trate: en reacciones ácido-base, n es el número de H^+ o de OH^- puestos en juego; en una reacción redox, n es el número de electrones que se ganan o se pierden. Ej.: un equivalente de HCl: $\frac{\text{Pmol}}{1} = \frac{36,5}{1} = 36,5$; un equivalente de $Mg(OH)_2$: $\frac{\text{Pmol}}{2} = \frac{58,4}{2} = 29,2$; un equivalente de Al^{3+} (reacción $Al^{3+} \xrightarrow{3e^-} Al$): $\frac{\text{Pat}}{3} = \frac{27}{3} = 3$ (en el caso de elementos que no actúen en reacciones de oxidación-reducción, el peso equivalente es el peso atómico dividido por la valencia, pero en este caso su empleo tiende a desaparecer).

2.4. VOLUMEN MOLAR

Es el volumen ocupado por un mol de cualquier sustancia, ya se encuentre en estado sólido, líquido o gaseoso y bajo cualesquier condiciones de presión y temperatura.

Según ya se ha estudiado, un mol de cualquier sustancia contiene igual número de partículas. Por otra parte, si atendemos al caso particular de sustancias gaseosas, del principio de Avogadro se deduce que un mol de cualquier sustancia gaseosa —igual número de moléculas— ocupará idéntico volumen, siempre que las condiciones de presión y temperatura sean las mismas. Este volumen resulta ser de 22,4 L cuando el gas se encuentra en *condiciones normales* (o C.N.) de presión y temperatura (1 atmósfera y 0 °C). Este valor es lo que se conoce como *volumen molar normal de un gas* (muchas veces se le denomina simplemente volumen molar, aunque esto no es correcto, ya que se trata de un caso particular de volumen molar).

Este valor de 22,4 L, calculado experimentalmente, no es completamente exacto, aunque los valores verdaderos están muy próximos a él (así, el del dióxido de azufre es 21,9 L y el del amoniaco, 22,1 L). La razón de estas fluctuaciones será explicada en el Tema 3, dedicado al estudio del estado gaseoso.

El concepto de volumen molar es muy útil, pues permite calcular el peso molecular de un gas: a) bien por un sencillo razonamiento en sentido inverso, hallando cuánto pesan 22,4 L de dicho gas en condiciones normales; b) bien midiendo la densidad relativa de ese gas respecto a otro gas de peso molecular conocido: el volumen molar de una sustancia pesará el peso molecular, expresado en gramos(ya que, por definición, se refiere a un mol de sustancia). Refiriéndonos al caso del gas A, de peso molecular desconocido, si sabemos el valor de su densidad relativa respecto al gas B, de peso molecular conocido, $D_{A(B)}$, tendremos que:

$$D_{A(B)} = \frac{\text{densidad de A}}{\text{densidad de B}} = \frac{\text{Pmol.A/vol.molar}}{\text{Pmol.B/vol.molar}}$$

Como los volúmenes molares de gases, en idénticas condiciones de presión y temperatura, son iguales, quedará:

$$\text{Pmol.A} = \text{Pmol.B} \times D_{A(B)} \quad [1]$$

(en este punto, intenten resolver el ejercicio de autocomprobación número 2.4).

2.5. FORMULAS QUIMICAS: SU SIGNIFICADO Y SUS TIPOS

Una vez que se pudieron determinar los valores de los pesos atómicos, había que justificar la constitución de los compuestos. Es decir, el número de átomos de los distintos elementos que componen su molécula y, en definitiva, lo que se conoce como fórmula química de un compuesto. Esta es una forma abreviada de representarlos mediante los símbolos de los elementos que los integran, acompañados de un subíndice para indicar su proporción relativa.

Para la justificación de las fórmulas era necesario expresar la idea de la *capacidad de combinación* de los distintos elementos. Esto en un principio se efectuó adjudicando a cada elemento un número que indicase dicha capacidad, que se llamó también *valencia*. Se tomó como término de referencia el átomo de hidrógeno, al que se le adjudicó por definición una capacidad combinatoria de uno. Posterior-

mente, este concepto fue perfeccionado por el de *número de oxidación*, número que expresaba lo mismo, pero llevando un signo positivo o negativo, de tal forma que en una especie química neutra la suma de los números de oxidación ha de ser cero. Este concepto será tratado más ampliamente en el Tema 21.

Desde un punto de vista práctico, para saber la fórmula de un compuesto desconocido hay que partir de unos datos experimentales. Se realiza un análisis no sólo cualitativo, sino también cuantitativo de los elementos que lo integran. Conociendo así la proporción en peso de estos distintos elementos (que viene expresada en tantos por ciento en peso o *composición centesimal*) y, además, los pesos atómicos respectivos, que se hallan tabulados, puede llegarse a lo que se llama **fórmula empírica** del compuesto. Esta fórmula nos indica el número relativo de los distintos átomos de una molécula, expresado por la relación de los números enteros más pequeños.

Sin embargo, este tipo de fórmula no indica el número real de átomos que constituyen una molécula. Por el contrario, la **fórmula molecular** sí lo hace. Ej.: metano, fórmula molecular CH_4 y fórmula empírica CH_4 ; benceno, fórmula molecular C_6H_6 y fórmula empírica CH .

Por tanto, las fórmulas moleculares contienen también una información cuantitativa porque de ellas podemos obtener el peso molecular (o el peso fórmula, según el caso) de cualquier sustancia, y con esto, el número de moles de esa sustancia contenidos en x gramos de la misma.

$$\text{número de moles} = \frac{\text{masa(g)}}{\text{masa de un mol(g/mol)}}$$

Para pasar de la fórmula empírica a la fórmula molecular será necesario conocer el peso molecular del compuesto considerado.

(En este punto, intenten resolver el ejercicio de autocomprobación número 2.5.)

NOTA: *En las sustancias elementales no hay que confundir el símbolo con la fórmula molecular. Ej.: H representa un átomo de hidrógeno y H_2 , una molécula.*

2.6. FORMULACION Y NOMENCLATURA

Los compuestos se formulan y nombran correctamente según unas normas arbitrarias y sistemáticas dadas por la IUPAC. Dado lo imprescindible de este conocimiento, daremos una breve visión de las normas y casos más importantes, refiriéndonos en este Tema únicamente a los compuestos inorgánicos. El alumno deberá ampliar sus conocimientos y aclarar sus dudas en los textos citados en la bibliografía (referencia bibliográfica 10) o en otros similares.

2.6.1. Formulación

Para representar una molécula de un compuesto se utiliza la fórmula molecular, en la que el átomo menos electronegativo se coloca en primer lugar (en español y en francés muy a menudo acostumbra a hacerse al contrario, escribiendo los símbolos de los átomos en el mismo orden con que se nombran. Esto, aunque no del todo correcto, es una falta perdonable dado lo extendida que está). Así, debe escribirse KCl y no ClK. Excepción a esta regla son las fórmulas NH₃, PH₃ y alguna otra. Debajo de cada símbolo se escribe el subíndice correspondiente, que indica el número de átomos de cada elemento que entran a formar parte de una molécula. En los compuestos iónicos, como ya se ha dicho, no existen verdaderas moléculas, por lo que las fórmulas empleadas son, en realidad, fórmulas empíricas.

2.6.2. Nomenclatura

Los nombres de los compuestos deben ser claros, indicando exactamente su fórmula molecular. A continuación, haremos resumen de los casos más importantes y frecuentes. La clasificación más generalizada de los compuestos inorgánicos es la de combinaciones binarias y ternarias.

2.6.2.1. Combinaciones binarias

Están constituidas solamente por dos tipos de elementos distintos.

2.6.2.1.1. Combinaciones binarias sin oxígeno ni hidrógeno

- Metal + no metal

Se nombran dando a la raíz del nombre del elemento no metálico la terminación *-uro*, seguido del nombre del metal (a veces se utiliza un prefijo griego que indique el número de átomos de cada elemento). Ej.: KBr, bromuro de potasio (antes potásico); V₂S₅, pentasulfuro de divanadio.

Cuando el metal puede tener más de un número de oxidación (es decir, más de una valencia), se indica éste después del nombre del metal con un número romano entre paréntesis (regla de Stock). Ej.: FeCl₃, cloruro de hierro(III); FeCl₂, cloruro de hierro(II). Esta es la forma más moderna. Antiguamente, cuando sólo existían dos números de oxidación, el mayor se indicaba dando la terminación *-ico* a la raíz del metal, y el menor, con la terminación *-oso* (así, cloruro férrico y cloruro ferroso). Esta nomenclatura, aunque proscrita por la IUPAC, sigue teniendo un uso muy extendido.

b) No metal+no metal

Se nombra dando la terminación *-uro* a la raíz del nombre del más electronegativo, indicando el número de átomos con prefijos griegos. Ej.: PCl₅, pentacloruro de fósforo; CCl₄, tetracloruro de carbono.

2.6.2.1.2. Combinaciones binarias con oxígeno

Se nombran colocando primero la palabra *óxido*, seguida del nombre del otro elemento.

a) Metal+oxígeno

Si el metal tiene varios números de oxidación, se indican como en 2.6.2.1.1.a). Ej.: Cu₂O, óxido de cobre(I) (u óxido cuproso); CuO, óxido de cobre(II) (u óxido cúprico); Al₂O₃, óxido de aluminio (o también sesquióxido de aluminio, indicando el prefijo *sesqui-* la proporción metal/oxígeno de 2/3).

b) No metal+oxígeno

Se nombran según la regla de Stock, o bien con prefijos griegos que señalen el número de átomos de cada clase. Ej.: CO₂, óxido de carbono(IV) o dióxido de carbono; N₂O₃, óxido de nitrógeno (III) o trióxido de dinitrógeno; N₂O₅, óxido de nitrógeno(V) o pentóxido de dinitrógeno.

c) Peróxidos

Son compuestos binarios de oxígeno y otro elemento, en los que el oxígeno interviene como agrupación *peroxi*, $-O-O-$, es decir, $(O_2)^{2-}$. Se nombran con el prefijo *per-* delante de la palabra óxido. Ej.: H_2O_2 , peróxido de hidrógeno; BaO_2 , peróxido de bario.

2.6.2.1.3. Combinaciones binarias con hidrógeno

a) Metal + hidrógeno

Se nombran con la palabra *hidruro* seguida del nombre del metal. Ej.: NaH , hidruro de sodio; CrH_2 , hidruro de cromo(II) (o hidruro cromoso).

b) No metal + hidrógeno

Cuando el no metal es un halógeno o un anfígeno se nombran como las combinaciones binarias del caso 2.6.2.1.1.a). Ej.: HCl , cloruro de hidrógeno; H_2Se , seleniuro de hidrógeno. Normalmente estos compuestos, que suelen ser gaseosos, se emplean en el laboratorio disueltos en agua, soluciones que tienen un carácter ácido. Por ello, se les nombra muy frecuentemente con la palabra *ácido* seguida de la raíz del no metal con la terminación *-ídrico*.

Los de otros elementos suelen recibir nombres especiales. Ej.: NH_3 , amoniaco; PH_3 , fosfamina; SiH_4 , silano, etc.

2.6.2.2. Combinaciones ternarias

Contienen tres tipos de elementos distintos.

2.6.2.2.1. Oxiácidos (no metal + oxígeno + hidrógeno)

Se nombra con la palabra *ácido* seguida de la raíz del nombre del no metal (o metal en alto grado de oxidación) con la terminación *-oso* o *-ico* para el menor o mayor número de oxidación, respectivamente. Cuando no hay más que un número de oxidación, con la terminación *-ico*. Ej.: H_2CO_3 , ácido carbónico; H_2CrO_4 , ácido crómico. Cuando el elemento puede tener tres números de oxidación, se utiliza el prefijo *hipo-* con la terminación *-oso* para el menor. Si puede

tener cuatro, se emplea el prefijo *per-* con la terminación *-ico* para el mayor (no confundir este prefijo *per-* con el de los peróxidos). Ej.: HClO , ácido hipocloroso; HClO_4 , ácido perclórico.

Otras veces, además de los números de oxidación posibles, hay que considerar en el ácido correspondiente cuál es la relación moléculas de agua a moléculas del óxido correspondiente (así, en los ácidos de fósforo, arsénico, boro, etc.). Se emplea el prefijo *meta-* para indicar el de menor contenido en agua, *orto-* para el de mayor y *di-* o *piro-* cuando el número de átomos del no metal es el doble de lo normal (ha habido una dimerización). Ej.: HPO_3 , ácido metafosfórico(1 : 1); H_3PO_4 , ácido ortofosfórico o, simplemente, fosfórico(3 : 1); $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, ácido pirofosfórico.

En los ácidos de azufre hay otros casos que por ser más específicos no serán tratados aquí, pero que pueden ser consultados en la bibliografía.

Todos éstos son los nombres tradicionales. Sin embargo, la nomenclatura sistemática prescinde de estos prefijos y terminaciones, y utiliza en cambio un prefijo que indica el número de átomos de oxígeno y un número romano para señalar el número de oxidación del átomo central. Así: HClO , ácido oxoclórico(I); HClO_2 , ácido dioxoclórico(III); HClO_3 , ácido trioxoclórico(V). Esta nomenclatura sistemática no está aún muy extendida.

2.6.2.2.2. Hidróxidos (metal+oxígeno+hidrógeno)

Se nombra con la palabra *hidróxido* seguida del nombre del metal, según la regla de Stock, o con la terminación *-oso* e *-ico* (más antiguo). Ej.: Fe(OH)_3 , hidróxido de hierro(III) o hidróxido férrico (también trihidróxido de hierro).

2.6.2.2.3. Sales ternarias

Se nombran con la raíz del ácido del que teóricamente provienen, sustituyendo la terminación *-oso/-ico* por la de *-ito/-ato* (nombre del anión), seguido del nombre del metal, o por la nomenclatura sistemática. Ej.: Cu_2SO_4 , sulfato de cobre(I) o cuproso, tetraoxosulfato(VI) de cobre(I); CuSO_3 , sulfito de cobre(II) o cúprico, trioxosulfato(IV) de cobre(II).

Hay también sales que provienen de la pérdida de protones de un hidróxido, que son sustituidos por átomos metálicos. Ej.: K_2ZnO_2 , zincato potásico.

Otras sales (ya no ternarias)

Si los hidrógenos del ácido son sustituidos por metales diferentes, se obtienen sales dobles. Así $KNaSO_4$, sulfato de potasio y sodio.

Si no todos los protones del ácido se han sustituido por un ión metálico (sales ácidas) se nombran actualmente anteponiendo el prefijo *hidrógeno-* al nombre de la sal ternaria, o también como sales dobles del hidrógeno y del metal. Ej.: $NaHCO_3$, hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de hidrógeno y sodio (antiguamente, bicarbonato sódico o carbonato ácido de sodio); NaH_2PO_4 , dihidrogenofosfato de sodio, fosfato de dihidrógeno y sodio (también fosfato monosódico).

En otros casos ocurre lo contrario: no todos los grupos OH^- del hidróxido se sustituyen por el anión (sales básicas). Contienen aniones OH^- u O^{2-} , y se nombran anteponiendo los prefijos *hidroxi-* u *oxi-*, respectivamente. Ej.: $Bi(OH)(NO_3)_2$, monohidroxinitrato de bismuto (antes, nitrato monobásico de bismuto); $BiOCl$, oxicloruro de bismuto.

Hay otros tipos de sales, pero no nos detendremos en su enumeración.

Conviene tener también presente el nombre de algunos iones muy importantes y frecuentes: CN^- (anión cianuro); NH_2^- (anión amiduro); NH_4^+ (catión amonio), etc.

NOTA: *Para nombrar y formular los compuestos químicos es necesario aprender los nombres y símbolos de los elementos. Es muy conveniente tomar la Tabla Periódica actual y memorizarlos según los grupos principales de la misma, de arriba a abajo. También es de gran ayuda conocer, razonando, la valencia de los elementos (ver Temas 7 y 8).*

(En este punto, intenten resolver el ejercicio de autocomprobación número 2.6.)

2.7. EL MOL Y EL AJUSTE DE ECUACIONES QUÍMICAS: ESTEQUIOMETRÍA

En una reacción química determinadas sustancias (reactivos) interaccionan para dar otras nuevas sustancias (productos). El curso de esta transformación se describe mediante una ecuación química, que es una forma abreviada de representar lo que ha ocurrido:



Los reactivos se combinan entre sí en una relación definida (ley de las proporciones definidas) y los productos también se forman en una determinada proporción. Para expresar todo esto en forma de ecuación habrán de escribirse las fórmulas (o símbolos) correctas de todas las especies químicas, anteponiéndoles un número o coeficiente que indique cuántas especies de cada tipo intervienen en la reacción, de tal forma que se cumpla la ley de conservación de la materia. La reacción así descrita proporciona la relación cuantitativa entre todas las sustancias que intervienen en ella y se denomina *ecuación ajustada* o también *ecuación estequiométrica* («estequiometría», del griego, «medida de elementos»).

Como un mol de cualquier sustancia contiene igual número de partículas unitarias, en las reacciones químicas resulta lo mismo hablar de relación entre moléculas (o átomos) que de relación entre moles. Una ecuación ajustada nos permitirá calcular, pues, las cantidades relativas de reactivos y productos en una reacción química. Para realizar estos cálculos estequiométricos, conviene seguir el siguiente esquema: a) conocer todos los reactivos y productos de la reacción; b) escribir sus fórmulas (o símbolos) correctamente; c) escribir en la ecuación los coeficientes correspondientes delante de cada una de esas fórmulas o símbolos.

Así tendremos la ecuación ajustada. Con ella ya podrán realizarse distintos tipos de *cálculos estequiométricos*: cálculos peso-peso (cálculos de relaciones ponderales, o en peso, de todas las sustancias que aparecen en la ecuación); cálculos peso-volumen (cuando intervienen sustancias gaseosas, ya que hay una proporcionalidad entre los moles de un gas y el volumen que ocupa); cálculos volumen-volumen (relación de los volúmenes de los gases que intervienen en una reacción, que será igual a su relación molar). Multitud de variantes pueden realizarse sobre estas bases de cálculo.

(En este punto, intenten resolver el ejercicio de autocomprobación número 2.10.)

2.7.1. Rendimiento de una reacción

Cuando se desea preparar un determinado producto a través de una reacción química es muy importante conocer la cantidad del mismo que se va a obtener. Según la ecuación estequiométrica, se puede calcular, como ya hemos visto, la cantidad de producto que podría obtenerse partiendo de unas determinadas cantidades de reactivos. Esta sería la *cantidad teórica*.

Sin embargo, la cantidad que se obtiene en la realidad es generalmente menor que la calculada teóricamente. Esto se debe a distintas causas: a que ocurran a la vez otras reacciones secundarias; a que se pierda parte del producto en los procesos de purificación; a que se trate de un equilibrio químico (ver Tema 14). La eficacia de una reacción como método de obtención de un determinado producto se indica por el *rendimiento*, en tantos por ciento, según la expresión:

$$\% \text{ rend.} = \frac{\text{cantidad real obtenida}}{\text{cantidad teórica}} \times 100$$

Por otra parte, en muchas ocasiones las cantidades relativas reales de los reactivos pueden ser distintas a las indicadas por la ecuación estequiométrica, cuando alguno/s de los reactivos se encuentra/n *en exceso* (generalmente, el más barato). Entonces el rendimiento real de la reacción habrá de calcularse en base al reactivo que se encuentra en menor proporción o *reactivo limitante*, ya que el exceso del otro u otros reactivos queda sin reaccionar.

(En este punto, intenten resolver el ejercicio de autocomprobación número 2.9.)

En algunos casos puede ocurrir que los reactivos no estén puros, dándose su *riqueza* normalmente en tantos por ciento. Para conseguir una cierta cantidad de sustancia pura (y gramos, por ejemplo) obviamente se necesitará una cantidad superior de la sustancia no pura de la que partimos, según:

$$\frac{y \cdot 100}{\% \text{ riqueza}} \text{ gramos de la sustancia impura}$$

Ejemplo: Se necesitan para una reacción 70 g de clorato potásico, y se dispone de una muestra del mismo del 80 por 100 de riqueza. ¿De cuántos gramos de dicha muestra debemos partir?

$$x = \frac{70 \times 100}{80} = 88 \text{ g de clorato potásico del 80 por 100 de riqueza}$$

NOTA: *En los cálculos estequiométricos es muy útil emplear relaciones de proporcionalidad o reglas de tres. Con esto es difícil equivocarse y no es necesario memorizar ninguna otra regla.*

Términos y conceptos significativos definidos en este Tema

Peso atómico; masa atómica; unidad de masa atómica; IUPAC; peso molecular; número de Avogadro; mol; peso equivalente; equivalente-gramo; condiciones normales; volumen molar; capacidad de combinación; valencia; número de oxidación; composición centesimal; fórmula empírica; fórmula molecular; nomenclatura química; combinación binaria; combinación ternaria; estequiometría; reacción ajustada; rendimiento; reactivo limitante.



EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACIÓN

- 2.1. Se tienen dos moles de agua. Señalar las afirmaciones correctas:
- En ellos habrá $6,023 \cdot 10^{23}$ átomos de oxígeno.
 - En ellos habrá $24,092 \cdot 10^{23}$ átomos de hidrógeno.
 - Ocuparán 44,8 L, medidos en C.N. de presión y temperatura.
 - Habrá en ellos igual número de entidades fundamentales que en $12,046 \cdot 10^{23}$ átomos de neón (gas monoatómico).
 - Habrá en ellos igual número de moléculas que en 44,8 L de monóxido de carbono (en C.N.).
- 2.2. Responder a las cuestiones siguientes, justificando brevemente la contestación:
- ¿Puede afirmarse que un mol de cualquier sustancia gaseosa ocupa siempre, aproximadamente, 22,4 L?
 - ¿Es cierto que en 20 g de bromo molecular (diatómico) hay igual número de átomos que en 16 g de helio (gas monoatómico)?
- 2.3. Dígase muy brevemente:
- ¿Cuál es la definición actual de uam?
 - ¿Cuál es la definición de mol?
- 2.4. La densidad relativa del aire respecto al oxígeno es 0,905. Calcular el peso molecular medio del aire. Dato: peso molecular del oxígeno = 32.
- 2.5. Al analizar un compuesto resulta que contiene 48,7 por 100 de carbono, 8,1 por 100 de hidrógeno, siendo el resto oxígeno. Se sabe también que 0,30 g del mismo en estado de vapor ocupan un volumen de 90 cm³, reducido a C.N., ¿cuál es su fórmula empírica? ¿Y su fórmula molecular?
- 2.6. Nombrar y formular, respectivamente:
- Br₃P
 - Fe₂S₃
 - [Mg(OH)]₂CO₃
 - Ca(HCO₃)₂

- a') Dicromato potásico.
 b') Arsenamina.
 c') Dioxoclorato(III) de sodio.
 d') Fosfato cálcico.
- 2.7. Al hacer reaccionar completamente con una solución de ácido sulfúrico diluido 2 g de cada uno de los siguientes metales, sodio, magnesio, potasio y calcio, se desprende hidrógeno y se forma el sulfato del metal correspondiente. ¿Con qué metal se producirá mayor volumen de aquel gas (supóngase en todos los casos iguales condiciones de presión y temperatura):
- Con sodio.
 - Con magnesio.
 - Con potasio.
 - Con calcio.
 - En todos los casos se producirá igual volumen.
- 2.8. Según lo expuesto en el apartado anterior, ¿con cuál de los metales se formará mayor cantidad del sulfato correspondiente?:
- En todos los casos se producirá igual cantidad.
 - Con sodio.
 - Con magnesio.
 - Con potasio.
 - Con calcio.
- 2.9. La síntesis del explosivo denominado trinitrotolueno se realiza según la reacción:
- $$\text{C}_7\text{H}_8 + 3\text{HNO}_3 \rightarrow \text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$$
- Se hicieron reaccionar 30,0 g de C_7H_8 (tolueno) con 50,0 g de ácido nítrico, obteniéndose 40,5 g de trinitrotolueno. Calcular el rendimiento de esta reacción.
- 2.10. ¿Qué volumen de oxígeno, medido a 0 °C y a 1 atmósfera, se necesitarán para la combustión completa de 7,8 g de benceno (C_6H_6)?

ACTIVIDADES COMPLEMENTARIAS RECOMENDADAS

Si tiene suficiente tiempo, lea las introducciones de los capítulos 3, 4 y 7 de la referencia 8 y haga por su cuenta los ejercicios 3.42, 3.46, 4.24, 4.29, 7.27 y 7.42 de la misma.

SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 2.1. Correctas: b), d) y e). Habrá $2 \times 6,023 \cdot 10^{23}$ moléculas de H_2O , luego existirán $12,046 \cdot 10^{23}$ átomos de oxígeno. Como en C.N. el agua es líquida, su volumen molar ya no es de 22,4 L.
- 2.2. a) No. Solamente ocupa ese volumen cuando el gas se encuentra en C.N. b) Falso. El peso molecular del bromo es, aproximadamente, 160, por lo que un mol de bromo pesará 160 g. Por esto, el número de moles en 20 g de bromo será $\frac{20 \text{ g}}{160 \text{ g/mol}} = 1/8$ moles. El número de moléculas de bromo será $1/8 \times N$, y el de átomos de bromo será $1/4 \times N$. Sin embargo, como el peso atómico del helio es 4, haciendo un razonamiento análogo resulta que en 16 g de helio habrá $16/4 \times N = 4N$ átomos de helio.
- 2.3. a) Doceava parte de la masa de un átomo de carbono de número másico 12. b) Cantidad de materia que contiene el número de Avogadro de partículas unitarias. O también, cantidad de materia que contiene un número de partículas unitarias igual al número de átomos contenidos en 12 g de carbono-12.
- 2.4. Según lo explicado en este Tema (pregunta 2.4, ecuación [1]), resulta que:

$$\text{Pmolec. aire} = \text{Pmolec. O}_2 \times \text{densidad aire (O}_2)$$

Luego:

$$\text{Pmolec. aire} = 32 \times 0,905 = 29$$

- 2.5. El tanto por ciento de oxígeno será: $100 - (48,7 + 8,1) = 43,2\%$.

Si se dividen los porcentajes en peso por los pesos atómicos respectivos, se tendrá la proporción en moles, o lo que es lo mismo, en átomos, de cada uno de los elementos:

$$\text{Número de átomos de carbono: } 48,7/12 = 4,1$$

$$\text{Número de átomos de hidrógeno: } 8,1/1 = 8,1$$

$$\text{Número de átomos de oxígeno: } 43,2/16 = 2,7$$

Interesa expresar esta relación en números lo más pequeños posible y, además, enteros. Se dividirán todos por el de menor valor (en este caso 2,7) y después se multiplicará por un factor para que resulten todos enteros (aquí por 2):

$$\begin{array}{lll} \text{C : } 1,5 & \text{H : } 3 & \text{O : } 1 \\ \text{C : } 3 & \text{H : } 6 & \text{O : } 2 \end{array}$$

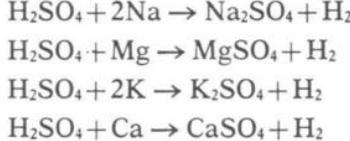
La fórmula empírica será $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.

Por otra parte, como un mol del compuesto ocuparía en C.N. 22,4 L, el peso molecular se calculará según:

$$\frac{22,4 \text{ L/mol} \times 0,30 \text{ g}}{90 \times 10^{-3} \text{ L}} = 74 \text{ g/mol}$$

Por tanto, en este caso la fórmula molecular es también $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.

- 2.6. a) Tribromuro de fósforo. b) Sulfuro de hierro (III) o sulfuro férrico. c) Hidroxcarbonato de magnesio. d) Hidrogenocarbonato de calcio, carbonato de hidrógeno y calcio (o bicarbonato cálcico). a') $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. b') AsH_3 . c') NaClO_2 . d') $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.
- 2.7. Las reacciones correspondientes ajustadas son:



Como los pesos atómicos del Na, Mg, K y Ca son, respectivamente, 23, 24, 39 y 40, la estequiometría de la reacción indica que con 2 g de cada metal se obtendrán $2/46$, $2/24$, $2/78$ y $2/40$ moles de hidrógeno, respectivamente. Luego, la respuesta correcta es la b).

- 2.8. Los pesos moleculares de esos sulfatos metálicos son 142, 120, 174 y 136. La estequiometría de la reacción indica que con 2 g de cada metal se obtendrán $142 \times 2/2 \times 23$, $120 \times 2/24$, $174 \times 2/2 \times 39$ y $136 \times 2/40$ g del sulfato respectivo. Luego, la respuesta correcta es la c).

- 2.9. Los pesos moleculares son: $C_7H_8=92$; $HNO_3=63$; $C_7H_5(NO_2)_3=227$. Primeramente, habrá de verse si alguno de los reactivos está en exceso. Pasando de gramos a moles, resulta:

$$\begin{aligned} 30,0/92 &= 0,33 \text{ moles de } C_7H_8 \\ 50,0/63 &= 0,79 \text{ moles de } HNO_3 \end{aligned}$$

La ecuación estequiométrica indica que el nítrico reacciona con el tolueno según la relación molar 3 : 1. Como ahora dicha relación es de 2,4 : 1, el tolueno estará en exceso, por lo que el reactivo limitante es el nítrico y en base a él habrá de calcularse el rendimiento. Según la reacción ajustada, resulta que:

con 3 moles de HNO_3 se obtiene 1 mol de $C_7H_5(NO_2)_3$
con 3×63 g de HNO_3 se obtiene 1×227 g de $C_7H_5(NO_2)_3$

Luego, con 50,0 g de HNO_3 se obtendrían X g de $C_7H_5(NO_2)_3$:

$$X = \frac{50,0 \times 227}{3 \times 63} = 60 \text{ g de } C_7H_5(NO_2)_3 \text{ (cantidad teórica)}$$

Como sólo se han obtenido 40,5 g de trinitrotolueno, el rendimiento en tanto por ciento será:

$$\frac{40,5}{60} \times 100 = 67 \%$$

- 2.10. La ecuación ajustada correspondiente será:



Esta ecuación nos informa de que 2 moles de benceno necesitan para su combustión total 15 moles de oxígeno. Como el peso molecular del benceno es 78,0; 7,8 g de benceno equivalen a 0,1 moles. Según una sencilla regla de tres, resultará que esos 0,1 moles de benceno necesitarán X moles de oxígeno.

$$X = \frac{0,1 \times 15}{2} = 0,75 \text{ moles de } O_2$$

En C.N. cada mol de oxígeno ocupa un volumen de 22,4 L. Luego se necesitan $0,75 \times 22,4 = 17$ L de O_2 , medidos en C.N.

T E M A 3

Los gases y la estructura de la materia

ESQUEMA - RESUMEN

- 3.1. Introducción al Tema.
- 3.2. Estados de agregación: sólidos, líquidos y gases:
 - Características macroscópicas más importantes y rasgos generales de su estructura.
 - Cambios de estado: temperatura de fusión y de ebullición, presión de vapor, entalpías de fusión, de vaporización y de sublimación.
- 3.3. Estado gaseoso:
 - Necesidad de encontrar una ecuación de estado. Tratamiento fenomenológico y estudio teórico de tipo estructural.
- 3.4. Tratamiento fenomenológico de los gases: leyes experimentales:
 - Ley de Boyle-Mariotte.
 - Ley de Charles-Gay Lussac. Escala absoluta de temperaturas.
 - Deducción de la ecuación de estado. Su importancia para la resolución de problemas más generales. Constante universal de los gases.
 - Ley de Dalton. Presión parcial y fracción molar.
 - Ley de Graham: efusión y difusión. Aplicación al cálculo de masas moleculares.

3.5. Teoría cinético-molecular de los gases:

- Modelo y postulados. Deducción de la ecuación de estado. Constante de Boltzmann.
- Interpretación de las leyes experimentales de los gases.
- Interpretación cinética de la temperatura. Energía cinética media.
- Velocidad media y velocidad cuadrática media de las moléculas.

3.6. Gases reales:

- Su desviación de la ley de Boyle: sus causas.
- Ecuación de estado de Van der Waals.

3.7. Conclusiones.

OBJETIVOS GENERALES DE APRENDIZAJE

El objetivo general de este Tema consiste en que el alumno se dé cuenta de la importancia del estudio de los gases en el conocimiento de la naturaleza de la materia y de que la ecuación de estado de los mismos se puede obtener a través de un estudio experimental y a través de un estudio teórico.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Describir las propiedades más importantes de los tres estados de agregación, así como los rasgos generales de su estructura.
2. Definir los conceptos de temperatura de fusión y de ebullición, presión de vapor, entalpias de fusión, vaporización y sublimación.
3. Explicar la importancia del estudio de los gases en el conocimiento de la naturaleza de la materia.
4. Explicar el significado de lo que es una ecuación de estado y cómo en los gases se puede llegar a ella por dos caminos diferentes.
5. Interpretar las leyes de los gases: ley de Avogadro, de Boyle-Mariotte, de Charles-Gay Lussac, de Dalton, de Graham y la ecuación de estado de los gases ideales.
6. Resolver problemas prácticos aplicando estas leyes.
7. Enumerar los postulados del «modelo» de un gas creado por la teoría cinético-molecular y llegar a través de ellos a la ecuación de estado.
8. Interpretar con la teoría cinético-molecular las leyes experimentales de los gases.
9. Explicar el significado cinético de la temperatura y los conceptos de velocidad media y de velocidad cuadrática media.
10. Justificar el comportamiento «anómalo» de los gases reales respecto de los ideales, así como la necesidad de una nueva ecuación de estado para estos gases reales.

3.1. INTRODUCCION

Hemos visto cómo a partir de la teoría atómica de Dalton la ciencia admite sin discusión que la estructura de la materia es tal que se halla constituida por partículas discretas. Antes de pasar al estudio de cuál es la estructura interna de esas partículas, analizaremos los distintos estados físicos, o estados de agregación, en que la materia se presenta ante nuestros sentidos, justificándolo solamente en base a las características externas de esas partículas: sus interacciones y sus posiciones relativas.

El estudio del estado gaseoso se abordará antes que el del sólido y líquido por dos razones: a) por la enorme importancia que tuvieron los gases en el estudio de la materia cuando fue posible recogerlos y hacer con ellos medidas de tipo cuantitativo (revisar Tema 1); b) porque las sustancias en estado gaseoso presentan un comportamiento físico mucho más sencillo y uniforme que el de los sólidos y líquidos, lo cual condujo al enunciado de leyes de carácter general para toda la materia.

3.2. ESTADOS DE AGREGACION: SOLIDOS, LIQUIDOS Y GASES

Revisaremos a grandes rasgos las propiedades generales de los tres estados de agregación.

Los gases se caracterizan por no poseer forma ni volumen fijos (así, se expanden fácilmente). Fluyen y, además, se pueden compimir, bastando para esto solamente aumentar la presión que actúa

sobre ellos. Los líquidos tampoco tienen forma fija, pero su volumen sí es constante. Pueden fluir, aunque a menor velocidad que los gases, y son muy poco compresibles. Por último, los sólidos presentan forma y volumen determinados, no fluyen, son rígidos y, prácticamente incompresibles.

El que una sustancia adopte uno u otro estado de agregación depende de las condiciones de presión y temperatura en que se encuentre. Pero, ¿por qué en condiciones ordinarias unas sustancias son sólidas, otras líquidas y otras gaseosas? Y, ¿a qué se deben esas características diferentes de los tres estados de agregación? La explicación a todo esto reside en las interacciones entre sus partículas constituyentes, lo cual es también causa de su disposición relativa. Así, en los *gases* las fuerzas de cohesión entre sus partículas son muy pequeñas, por lo cual tiene gran libertad de movimiento (por eso se expanden). Las partículas se distribuyen desordenadamente y muy distantes entre sí (por lo que pueden comprimirse). En los *líquidos* las interacciones son ya mayores (volumen fijo) y las partículas están bastante próximas, pero gozan de cierta libertad de movimiento (por lo que no tienen forma propia y pueden fluir). En los *sólidos cristalinos* las partículas están perfectamente ordenadas según redes cristalinas, que se mantienen fijas porque las fuerzas de cohesión son grandes (forma y volumen definidos). Las distancias interpartículas son muy pequeñas (por lo que son, prácticamente, incompresibles). Hay otro tipo de sólidos que no presentan esta ordenación en retículos cristalinos. Son los *sólidos amorfos*, como el vidrio y muchos plásticos, que en realidad pueden considerarse como líquidos subenfriados: estructuralmente son como líquidos, por el alto grado de desorden de sus partículas, pero mantienen su forma porque las interacciones son aún muy considerables.

Con todo esto se comprende también por qué para pasar de sólido a líquido o de líquido a gas hay que comunicar una energía, normalmente en forma de calor (procesos endotérmicos), pues es necesaria esa energía para vencer las grandes fuerzas de cohesión entre las partículas y separarlas más.

Las partículas de un cristal no están completamente fijas en los nudos de la red cristalina, sino que se encuentran sujetas a pequeños movimientos vibratorios alrededor de esas posiciones de equilibrio. Este movimiento aumenta cuando se comunica energía térmica al

cristal; es decir, cuando se aumenta la temperatura. Por ello, si se va aumentando la temperatura, manteniendo constante la presión, llega un momento en que el movimiento de las partículas se hace lo suficientemente grande para superar las fuerzas de cohesión que mantienen la estructura cristalina. Entonces, dicha estructura se va rompiendo hasta que en un punto el sólido pasa a estado líquido (*proceso de fusión*). La temperatura a la que coexisten en equilibrio la fase sólida y la líquida, a una determinada presión, se denomina *temperatura o punto de fusión* (si la presión es de 1 atm., se conoce como punto normal de fusión).

En la superficie del líquido siempre hay moléculas con energía cinética suficiente para escapar a la fase gaseosa. Si consideramos al líquido situado en un recipiente cerrado, parte de esas moléculas en estado de vapor volverán a condensarse en la superficie del líquido, hasta que se llega a una situación de equilibrio dinámico en que hay igual número de moléculas que pasan a vapor que de moléculas que se condensan. Cuando se llega a este estado de equilibrio líquido-vapor, se define como *presión de vapor* al valor de la presión que produciría el vapor en ese recipiente cerrado, a una temperatura determinada y constante. El valor de la presión de vapor es característico de cada sustancia —pues depende de las fuerzas entre sus partículas— y varía con la temperatura.

Volvamos a nuestro ejemplo del sólido que ha pasado a líquido. Como la presión de vapor aumenta con la temperatura, llegará un momento en que si seguimos calentando el líquido, la presión de vapor se hará igual a la presión externa. Entonces el líquido «*hierve*», denominándose la temperatura correspondiente *temperatura o punto de ebullición* (si la presión externa es de 1 atm, se trata del punto normal de ebullición).

También los sólidos tienen una presión de vapor (aunque, generalmente, es sumamente pequeña). Por esto, también puede producirse el paso directo de sólido a vapor (*sublimación*).

Estos tres procesos —fusión, ebullición y sublimación— necesitan, pues, un aporte de energía. Los cambios de entalpía de cada uno de ellos se denominan *calores o entalpías de fusión, vaporización o de sublimación*, según el caso (calor absorbido por un mol de sustancia para pasar de uno a otro estado, respectivamente, a una temperatura

y presión determinadas). En los procesos opuestos las entalpias tendrían el mismo valor, pero signo contrario, pues son procesos exotérmicos.

3.3. ESTADO GASEOSO

Si disponemos de una cantidad de una determinada sustancia, podremos medir su temperatura, T , la presión que sobre ella actúa, p , el volumen que ocupa, V , y los gramos, a , que pesa (conociendo su masa molecular es fácil pasar del número a de gramos al de moles, n). Estas cuatro magnitudes — T , p , V y n — no son independientes entre sí. Existe entre ellas una relación matemática que, simbólicamente, podemos expresar como:

$$V = f(p, T, n) \quad [1]$$

Es decir, el volumen de la sustancia es función del número de moles, de la presión y de la temperatura. El conocimiento de la forma concreta que toma esta expresión matemática general para cada sustancia, en un estado de agregación determinado, se denomina *ecuación de estado*.

En los sólidos y líquidos esta ecuación es muy complicada y distinta para cada sustancia. Sin embargo, es mucho más sencilla en los gases e igual para todas las sustancias en este estado. El análisis de la forma de esta ecuación de estado en los gases puede realizarse por dos caminos distintos: a) por un *estudio experimental*, atendiendo a las características macroscópicas que muestran los gases (tratamiento fenomenológico); b) por un *estudio teórico*, atendiendo a las características microscópicas o moleculares de los gases (teoría cinético-molecular).

3.4. TRATAMIENTO FENOMENOLOGICO DE LOS GASES: LEYES EXPERIMENTALES

Para estudiar en una sustancia gaseosa la posible interrelación entre características tales como el volumen, la temperatura, la presión o el número de moles, se mantienen fijas dos de esas variables y se analiza la relación entre las otras dos.

3.4.1. Ley de Boyle-Mariotte: relación entre la presión y el volumen de un gas

Se comprobó experimentalmente que, a temperatura constante, el volumen ocupado por una masa determinada de una sustancia gaseosa es inversamente proporcional a la presión. Esta ley fue estudiada experimentalmente por el físico y filósofo inglés Boyle (1662) y formulada algo más tarde por el francés Mariotte (1676). Al representar gráficamente las parejas de valores presión, p , y volumen, V —volumen que ocupa una determinada cantidad de sustancia gaseosa, a una misma temperatura, según los valores de la presión— se obtiene una hipérbola asintótica respecto a ambos ejes coordenados (figura 3.1). Como la expresión matemática de esta figura geométrica es $x \cdot y = \text{constante}$, resultará que $pV = \text{const.}$ [2], expresión matemática de esta ley.

También puede expresarse como:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = K, \quad \text{o bien} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1} \quad [3]$$

V_1 y V_2 son los volúmenes ocupados a las presiones p_1 y p_2 , respectivamente, a una misma temperatura, por lo que esa curva se llama *isoterma*.

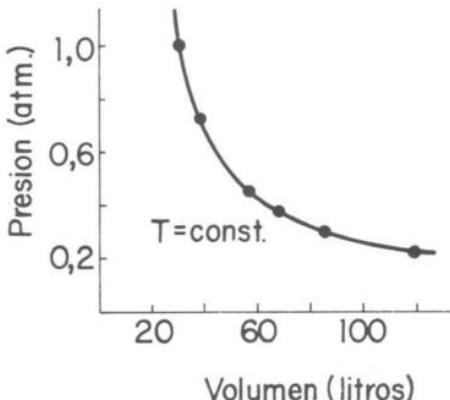


Fig. 3.1. Isoterma presión-volumen de un gas.

Esta ley debe considerarse sólo de una manera aproximada, ya que los gases ordinarios nada más la cumplen a «grosso modo», como veremos después (apdo. 3.6).

3.4.2. Ley de Charles-Gay Lussac: relación entre el volumen y la temperatura de un gas

Fue también enunciada por dos científicos de forma independiente, un siglo después de la ley anterior: los franceses Charles (1787) y Gay Lussac (1802).

Las variables que se dejaron fijas fueron n y p , y se comprobó experimentalmente que para todos los gases el volumen, V , que ocupan a una temperatura, $t^{\circ}\text{C}$, viene dado por:

$$V = V_0 + V_0\alpha(t - t_0) \quad [4]$$

V_0 : volumen ocupado a t_0 $^{\circ}\text{C}$

α : coeficiente de dilatación térmica

Estos científicos, también experimentalmente, hallaron el valor de α , que resultó igual para todos los gases, siendo $1/273\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Si se toma $t_0=0^{\circ}\text{C}$, [4] queda como: $V = V_0(1+t/273)$ [5].

Según [5], en el momento en que al ir descendiendo la temperatura se llegue a -273°C , el volumen del gas se haría nulo (aunque, en la práctica, los gases se condensan antes de llegar a esa temperatura y no puede aplicarse ya esta ley en condiciones de temperaturas muy bajas). A temperaturas inferiores a -273°C el volumen se haría negativo, lo cual carece de sentido. Por tanto, -273°C será el límite inferior de temperaturas o *cero absoluto*, o más exactamente, $-273,16^{\circ}\text{C}$ (efectivamente, no ha sido posible llegar experimentalmente por debajo de esta temperatura). Por esto, es más lógico emplear como origen de temperaturas $-273,16^{\circ}\text{C}$ en lugar de 0°C , teniendo así la escala termométrica absoluta o *escala Kelvin*. De tal forma, la temperatura absoluta, $T\text{ K}$, será: $T=t+273,16$ [6] (t =temperatura en grados Celsius).

NOTA: La escala Kelvin es la adoptada por el SI. Comienza, pues, en el cero absoluto, situando el punto de congelación del agua a $273,16\text{ K}$ y el de ebullición, a $373,16\text{ K}$ (a 1 atm de presión). Las otras escalas son: la Celsius (punto congelación del agua, 0°C , y el de ebullición, 100°C , a 1 atm), y la Fahrenheit (punto cong. del agua, 32°F , y punto de eb., 212°F , a 1 atm).

Puede escribirse la ley de Gay-Lussac en función de la temperatura absoluta, quedando una expresión más sencilla. Considerando los volúmenes V y V' a dos temperaturas, t y t', según [5] se tendrá:

$$\begin{aligned} V &= V_0 \left(1 + \frac{1}{273} t\right) & \left\{ \frac{V}{V'} = \frac{1 + \frac{1}{273} t}{1 + \frac{1}{273} t'} = \frac{273 + t}{273 + t'} = \frac{T}{T'} ; \quad \frac{V}{V'} = \frac{T}{T'} \right. \\ V' &= V_0 \left(1 + \frac{1}{273} t'\right) \end{aligned} \quad [7]$$

o lo que es lo mismo:

$$V = K_p T \quad [8] \quad (K_p: \text{ constante de proporcionalidad})$$

Se puede enunciar así esta ley de otra manera: a presión constante, el volumen ocupado por una determinada masa de cualquier gas es directamente proporcional a la temperatura absoluta a la que se encuentra.

3.4.3. Ley de Avogadro: relación entre el número de moléculas de un gas y el volumen (siendo constantes la presión y la temperatura): ver Tema 1, apdo. 1.5

3.4.4. Ecuación de estado

Para hallar la expresión que indique el volumen ocupado por una determinada masa de gas cuando varían a la vez la presión y la temperatura, se habrán de asociar la ley de Boyle y la de Gay-Lussac. Así, si una determinada cantidad de un gas en las condiciones iniciales p_o , V_o y T_o , pasa a las condiciones finales p , V y T , podemos suponer que estos cambios tienen lugar en dos etapas:

$$(1): p_o, V_o, T_o \xrightarrow[\text{condiciones iniciales}]{\substack{\text{se aumenta} \\ \text{la presión}}} (2): p, V', T_o \xrightarrow[\substack{\text{se aumenta la} \\ \text{temperatura}}]{\substack{\text{la presión} \\ \text{condiciones}}} (3): p, V, T \xrightarrow[\substack{\text{temperatura} \\ \text{condiciones}}]{\substack{\text{aumento} \\ \text{finales}}}$$

En el paso de (1) a (2) aplicamos la ley de Boyle:

$$p_o V_o = p V' \quad [9]$$

y en el paso de (2) a (3), la ley de Gay-Lussac:

$$\frac{V'}{V} = \frac{T_0}{T} \quad [10]$$

Combinando las expresiones [9] y [10], resulta:

$$\frac{p_0 V_0}{pV} = \frac{T_0}{T} \quad [11]$$

de donde:

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T} = \text{constante} \quad [12]$$

Por otra parte, según la ley de Avogadro, el volumen de un gas es proporcional al número de moles, n, en iguales condiciones de presión y temperatura. Por ello, podremos generalizar [12], haciendo esa constante igual a nR:

$$\frac{pV}{T} = nR, \quad \text{o de otra manera,} \quad pV = nRT \quad [13]$$

que es la *ecuación de estado de los gases ideales*.

R es una constante denominada constante universal de los gases. Para conocer su valor, aplicaríamos [13] a un mol de gas en C.N. de presión y temperatura (1 atm y 0°C), ya que el valor del volumen molar normal de un gas es conocido (22,4 L, ver Tema 2). Resulta así que R vale $0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. En problemas de gases suele emplearse así; no obstante, en otras ocasiones puede expresarse en otras unidades: $8,313 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $1,987 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

NOTA: Tradicionalmente, la presión suele expresarse en atmósferas o en milímetros de mercurio (llamados también torr). Pero cada vez se impone más expresarla según las unidades SI, el pascal (Pa). Equivalencias:

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}; \quad 1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}; \quad 1 \text{ torr} = 133.322 \text{ Pa}; \\ 1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$$

3.4.5. Ley de Dalton: comportamiento de las mezclas de gases

Las sustancias gaseosas pueden estar mezcladas entre sí. Estudiando mezclas gaseosas Dalton encontró experimentalmente, en 1801, que la presión total, p_T , ejercida por una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones que cada una de las sustancias gaseosas ejercería si ocupase ella sola el mismo volumen que ocupa toda la mezcla a la misma temperatura (siempre que los gases no reaccionen entre sí). Cada una de estas presiones se llama *presión parcial*, p_i .

Así, al colocar n_A moles de gas A, n_B moles del gas B, etc., en un volumen V, a la temperatura T, resulta que:

$$p_T = p_A + p_B + \dots = \sum p_i \quad [14]$$

siendo p_A , p_B ... las presiones parciales de A, B, etc., respectivamente.

Por otra parte, si se aplica la ecuación de estado [13] a cada uno de los componentes, i , de la mezcla y a la mezcla, se tendrá, respectivamente:

$$p_i = n_i \frac{RT}{V} \quad [15]$$

y

$$p_T = (n_A + n_B + \dots) \frac{RT}{V} = \sum n_i \frac{RT}{V} \quad [16]$$

Dividiendo [15] por [16], queda:

$$\frac{p_i}{p_T} = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad [17]$$

De donde:

$$p_i = p_T \frac{n_i}{\sum n_i} = p_T \gamma_i \quad [18]$$

siendo:

$$\gamma_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad [19]$$

(γ_i : fracción molar).

Es decir, que la presión parcial, p_i , de cualquier componente de una mezcla de gases es igual a la presión total de la mezcla multiplicada por la fracción molar de dicho componente.

Otra conclusión muy importante de esta ley es que la presión depende del número de partículas del gas, pero no de su naturaleza química.

(En este punto, intenten resolver el ejercicio de autocomprobación número 3.5.)

3.4.6. Ley de Graham

Se había observado que cuando dos gases cualesquiera se ponían en contacto, se mezclaban entre sí rápida y uniformemente. La velocidad de este proceso puede estudiarse de dos maneras: separando los gases por una pared porosa, de tal manera que los gases puedan traspasarla, pero no con un flujo masivo (*proceso de difusión*), o bien situándolos en un recipiente en el que se haya realizado un pequeño orificio por el que puedan escapar (*proceso de efusión*).

Graham encontró experimentalmente que las velocidades de difusión o de efusión, u_i , no son iguales para todos los gases, sino que están en relación inversa a la raíz cuadrada de sus densidades respectivas, d_i :

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} \quad [20]$$

(estando los dos gases, 1 y 2, en iguales condiciones de presión y temperatura).

Esta ley tiene aplicación para el cálculo de masas moleculares de gases.

3.5. TEORIA CINETICO-MOLECULAR DE LOS GASES

La analogía en el comportamiento físico de los gases revela también una analogía en su estructura física. Al elaborarse la teoría cinético-molecular de los gases se intentó precisamente justificar esas

propiedades comunes. Tomando como base la teoría atómica, según la cual la materia está constituida por unas partículas unitarias, supone que dichas partículas están en continuo movimiento y que el calor es una manifestación de ese movimiento.

Fue elaborada primeramente para los gases por Clausius, Maxwell y Boltzmann, consiguiendo un enorme éxito en la explicación de su comportamiento: todas las propiedades macroscópicas de un gas son consecuencia del movimiento de sus partículas. Después, fue ampliada para otros estados de la materia.

Partiendo de las observaciones del comportamiento de los gases, se construyó un *modelo* de la estructura gaseosa, y *se postularon* ciertas características de este modelo: 1) las sustancias gaseosas están constituidas por un enorme número de partículas, situadas a grandes distancias unas de otras, siendo el volumen de cada partícula despreciable frente a esas grandes distancias y, en definitiva, frente al volumen total del recipiente que las contiene; 2) las partículas del gas están en un continuo movimiento caótico, chocando entre sí y chocando con las paredes del recipiente, siendo las fuerzas de interacción entre ellas despreciables; 3) todos estos choques son elásticos; 4) la energía cinética media de estas partículas en movimiento es únicamente proporcional a la temperatura absoluta.

Admitiendo las hipótesis de este modelo se pudieron deducir matemáticamente las leyes que se habían obtenido mediante la experimentación.

Estudiaremos así la deducción de la ecuación de estado de los gases:

Supongamos que cierto número de moléculas de un determinado gas están contenidas en un recipiente cúbico de lado 1 (fig. 3.2), siendo

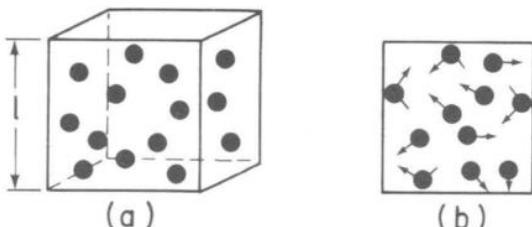


Fig. 3.2. a) Recipiente con las moléculas del gas. b) Corte transversal del mismo: la presión como resultado de las colisiones de las moléculas con las paredes del recipiente.

m la masa de cada molécula. Calcularemos la presión p , producida por esas moléculas. La *presión* se define como la fuerza ejercida por el gas sobre las paredes del recipiente, medida por unidad de superficie. Según nuestro modelo, solamente se ejercerá esa fuerza cuando las moléculas choquen contra las paredes. Por tanto, la presión dependerá de la magnitud de la fuerza producida en cada choque y del intervalo de tiempo entre dos choques consecutivos.

Para una molécula que se mueve con una velocidad v , la fuerza producida al chocar con una pared perpendicular al eje X, f_x , puede deducirse de la expresión de la variación de la cantidad de movimiento en el intervalo de tiempo, Δt , entre dos choques consecutivos:

$$f_x \cdot \Delta t = \Delta mv_x \quad [21]$$

(impulso mecánico=variación cantidad de movimiento), siendo v_x la componente de la velocidad de la molécula en la dirección X y m , su masa. Como se ha postulado que el choque con la pared es elástico, la variación de la cantidad de movimiento en cada choque será:

$$\Delta(mv_x)_{\text{choque}} = mv_x - m(-v_x) = 2mv_x \quad [22]$$

ya que después del choque la velocidad pasa de $-v_x$ a v_x .

Si consideramos ahora un intervalo de tiempo, Δt , de un segundo, la variación de la cantidad de movimiento en un segundo será la producida en cada choque por el número de choques ocurridos en un segundo, q :

$$\Delta(mv_x)_{\text{seg}} = \Delta(mv_x)_{\text{choque}} \cdot q \quad [23]$$

Para deducir el valor de q hay que tener en cuenta que, una vez que choca la molécula con la pared, para que vuelva a chocar con ella tiene que recorrer el espacio $2l$ (ida y vuelta de la longitud del cubo), con lo que el número de choques por segundo, q , será el número de veces que recorre dicho espacio en un segundo. Como en un segundo la partícula recorrerá en la dirección X un espacio dado por

$$v_x \Delta t = v_x 1 = v_x \quad [24]$$

resultará en definitiva:

$$q = \frac{v_x}{2l} \text{ (n.º choques/seg)} \quad [25]$$

De [22], [23] y [25] se obtiene que:

$$\Delta(mv_x)_{\text{seg}} = 2mv_x \frac{v_x}{2l}$$

De aquí y de [21] se deduce que la fuerza producida sobre esa pared por una molécula f_x , será:

$$f_x = \frac{mv_x^2}{l} \quad [26]$$

ya que $\Delta t = 1$. La presión producida, p_x , por una molécula sobre esa pared —o fuerza media por unidad de superficie— será:

$$p_x = \frac{mv_x^2/l}{l^2} = \frac{mv_x^2}{l^3} \quad [27]$$

ya que la superficie de la pared es l^2 .

Si consideramos ahora N moléculas (N : número de Avogadro) encerradas en el cubo, la presión total sobre esa pared producida por un mol de gas, será:

$$P_x = \frac{Nm\bar{v}_x^2}{l^3} \quad [28]$$

donde \bar{v}_x^2 es la media de los cuadrados de las velocidades —puesto que no todas las moléculas tienen la misma velocidad— y se denomina *velocidad cuadrática media* (al ser la presión proporcional al cuadrado de la velocidad de la molécula, es mejor tomar esta velocidad cuadrática media que la velocidad media de las moléculas al cuadrado, \bar{v}^2).

Por otra parte, las presiones ejercidas sobre las otras caras serán iguales a ésta:

$$P_x = P_y = P_z = p \quad [29]$$

de lo cual se deduce que:

$$\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 \quad [30]$$

Como el cuadrado de un vector es igual a la suma de los cuadrados de cada uno de sus tres componentes, será:

$$\vec{v}^2 = \vec{v}_x^2 + \vec{v}_y^2 + \vec{v}_z^2 \quad [31]$$

De [30] y [31] resultará que:

$$\vec{v}^2 = 3\vec{v}_x^2 \quad [32]$$

expresión que sustituida en [28] y teniendo en cuenta [29], da:

$$p = \frac{Nm\vec{v}^2}{3l^3} \quad [33]$$

Como l^3 es el volumen del recipiente, V queda finalmente:

$$pV = \frac{1}{3}Nm\vec{v}^2 \quad [34]$$

que en función de la energía cinética media de cada molécula, \bar{e}_c , será:

$$pV = \frac{2}{3}\bar{e}_c N \quad [35]$$

ya que $\bar{e}_c = \frac{1}{2}mv^2$.

Según el cuarto postulado, la energía cinética media de las moléculas es proporcional a la temperatura absoluta:

$$\bar{e}_c = k'T \quad [36]$$

en que k' es una constante. Sustituyendo en [35], quedará para un mol de gas:

$$pV = \frac{2}{3}\bar{e}_c N = \frac{2}{3}Nk'T = NkT \quad [37]$$

donde se ha englobado $\frac{2}{3}k'$ en una nueva constante k . El término Nk se puede englobar, a su vez, en otra constante, R ($R=Nk$). Así, resultará que para un mol:

$$pV = RT \quad [38]$$

y para n moles:

$$pV = nRT \quad [39]$$

Esta constante R sería una constante universal para todos los gases. Hemos obtenido así, matemáticamente, la *ecuación de estado* de los gases, igual a la expresión obtenida experimentalmente [13]. La constante k, igual a R/N , tiene el sentido de la constante de los gases para una sola molécula. Es la constante de Boltzmann y su valor es de $1,38 \times 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{molec}^{-1}$ (ó $1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{molec}^{-1}$).

Una vez obtenida la ecuación de estado, pueden extraerse de ella una serie de consecuencias.

3.5.1. Interpretación de las leyes de los gases

Basándose en la ecuación de estado y en los postulados de la teoría cinético-molecular, pueden deducirse las leyes de Boyle, Gay-Lussac, Avogadro y Graham. Como ejemplo, analizaremos esta última.

La velocidad de efusión o de difusión, u , de un gas estará relacionada directamente con la velocidad media, \bar{v} , de sus moléculas. Al estar los gases, 1 y 2, a la misma temperatura, la energía cinética media de sus moléculas será también la misma:

$$\frac{1}{2} m_1 \bar{v}_1^2 = \frac{1}{2} m_2 \bar{v}_2^2 \quad [40]$$

Con esto resultará que:

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{\bar{v}_1^2}{\bar{v}_2^2}} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \quad [41]$$

Si nos referimos a un mol de gas, [41] se expresa como:

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad [42]$$

siendo M la masa de un mol de gas, es decir, la masa molecular expresada en gramos. Por otra parte, de la ecuación de estado [38], referida a un mol de gas ($n=1$), resulta que:

$$V = \frac{RT}{p} \quad [43]$$

Con esto la densidad, d (densidad=masa/volumen), de cada gas se expresaría como $d=M \cdot p/RT$. Así, [42] puede venir expresada en función de las densidades, según:

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$$

ya que la presión, p, la temperatura, T, y la constante, R, son iguales para ambos gases. Esta expresión no es otra que la ley de Graham, [20], que había sido obtenida empíricamente.

(En este punto, intenten resolver los ejercicios de autocomprobación números 3.10 y 3.9.)

3.5.2. Interpretación cinética de la temperatura

Para un mol de gas, según el desarrollo de la teoría cinética, resulta que $pV=2/3\bar{e}_c N$ [35]. Por otra parte, sabemos por la experimentación que $pV=RT$ [13]. Por tanto, para que [35] se cumpla habrá de ser:

$$\frac{2}{3}\bar{e}_c N = RT \quad [44]$$

De aquí se deduce que la energía cinética media de una molécula, \bar{e}_c , será:

$$\bar{e}_c = \frac{3}{2}RT/N = \frac{3}{2}kT \quad [45]$$

Esta ecuación nos da la dependencia directa de la energía cinética de las moléculas —y, por tanto, de su velocidad— con la temperatura.

Así, cuando la temperatura absoluta, T, es 0K, la energía cinética es también cero. Como valores negativos de la energía cinética no

tendrían sentido, esto justifica que no haya temperaturas por debajo de 0 K. La temperatura está, pues, relacionada con la energía cinética media de las partículas y es una medida de la misma.

Para un mol de gas, de forma análoga, la energía cinética media \bar{E}_c valdría:

$$\bar{E}_c = \frac{3}{2}RT \quad [46]$$

3.5.3. Velocidad media y velocidad cuadrática media

Como en una muestra de gas el número de moléculas es elevadísimo, también lo será el de colisiones, por lo que las moléculas tendrán velocidades diferentes y, además, la velocidad de cada una de ellas tampoco será constante. Hay que introducir el término de velocidad media o mejor el de velocidad cuadrática media, \bar{v}^2 como ya dijimos. De la expresión [46] puede calcularse \bar{v}^2 ya que:

$$\bar{E}_c = N \cdot \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}RT \quad [47]$$

de donde:

$$\bar{v}^2 = \frac{3RT}{Nm} \quad [48]$$

Como el producto Nm es la masa de un mol de moléculas (que es la masa molecular, M, expresada en gramos), en definitiva tendremos:

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad [49]$$

Es decir, la velocidad cuadrática media es inversamente proporcional a la masa molecular del gas. Este valor $\sqrt{\bar{v}^2}$ no coincide exactamente con la velocidad media, \bar{v} , de las moléculas, aunque es muy próximo. De cálculos estadísticos resulta que:

$$v = 0,921\sqrt{\bar{v}^2} \quad [50]$$

Aunque no pueda conocerse la velocidad de cada molécula, sí es posible saber el número de moléculas que tienen una determinada velocidad. Maxwell y Boltzmann, en 1860, obtuvieron lo que se conoce como curvas de *distribución de las velocidades moleculares* para diferentes gases y a distintas temperaturas (fig. 3.3). Representaron la fracción de moléculas, $\frac{\Delta N}{N}$, que tienen velocidades comprendidas entre v y $v + \Delta v$, siendo ΔN el número de moléculas en ese intervalo de velocidades y N el número total de moléculas. El máximo de las curvas va desplazándose hacia la derecha al aumentar la temperatura, consecuencia lógica de que las velocidades son proporcionales a ésta. Es decir, al aumentar la temperatura hay más moléculas con velocidades mayores. Así, en la figura 3.3 se observa cómo el número de moléculas con velocidades superiores a una velocidad determinada, v_0 (dado ese número por el área bajo la curva de distribución, zona rayada), resulta más elevado a la temperatura T_2 .

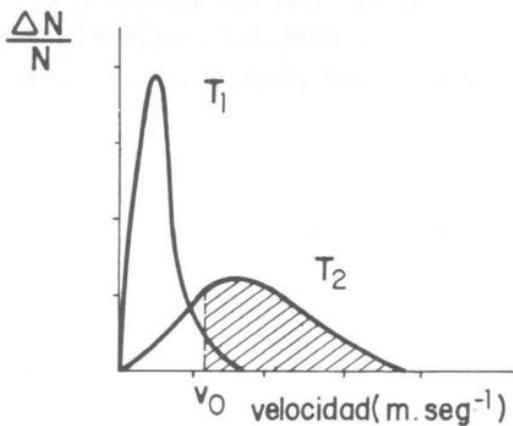


Fig. 3.3. Distribución de las velocidades moleculares de un gas a dos temperaturas ($T_2 > T_1$).

3.6. GASES REALES

En la práctica las leyes de los gases ideales no se cumplen exactamente. Hay pequeñas discrepancias respecto al comportamiento ideal, que se acentúan cuanto más elevadas son las presiones y más bajas las temperaturas. Estas desviaciones se ven claramente en la expresión gráfica de la ley de Boyle, al representar para un mol de gas

el producto de la presión por el volumen, pV , frente a la presión, p (fig. 3.4).

En los gases ideales resulta una línea recta y paralela al eje de abscisas, ya que se cumple que $pV = \text{constante}$. En los gases reales no es así: se observa que a presiones bajas son más fáciles de comprimir que los ideales (el volumen que ocupan es menor que el de los ideales), pero al ir aumentando la presión se comprimen mucho menos.

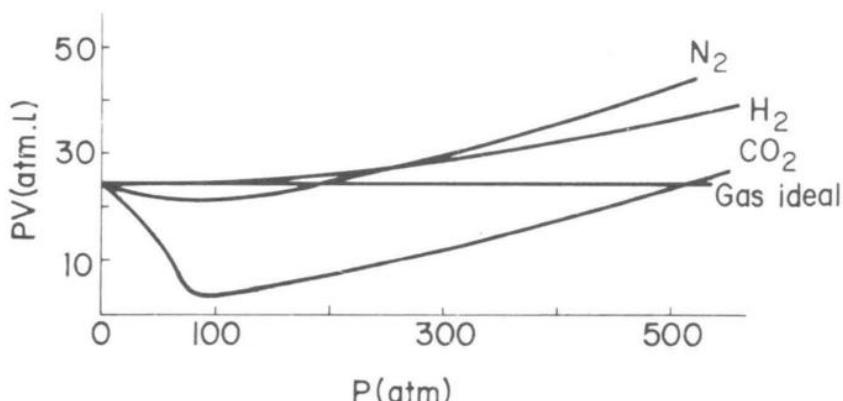


Fig. 3.4. Representación de pV frente a p para algunos gases (0°C y un mol).

Esto se debe a que, según la teoría cinético-molecular, se había supuesto que no existían fuerzas de interacción entre las moléculas del gas y que éstas no ocupaban volumen. Sin embargo, esto no es completamente cierto. Por este motivo, al aumentar la presión disminuye la compresibilidad, pues las moléculas se aproximan y entran en juego las fuerzas de interacción; además, al disminuir el volumen ocupado por el gas, hay que tener en cuenta el volumen propio de las moléculas. Por esto también, el volumen molar normal de los gases reales no es exactamente 22,4 L, como se dijo en el Tema 2.

Por todo lo anterior, se han buscado otras ecuaciones de estado para los gases reales. La más utilizada es la de Van der Waals (1873), que parte de las de los gases ideales, introduciendo dos términos correctores:

- Crítica a la noción de presión: el choque de las moléculas con las paredes del recipiente tiene menos fuerza que si fuera perfecta-

mente elástico. Esto se debe a las interacciones moleculares, que actúan como un «freno». Por ello, la presión medida es menor que la ideal. Van der Waals comprobó experimentalmente que:

$$p_{\text{ideal}} = p_{\text{medida}} + \frac{a}{V^2}$$

siendo a una constante característica de cada gas y V el volumen ocupado por el gas.

b) Crítica a la noción de volumen: si las moléculas tienen un cierto volumen, el volumen total disponible para su movimiento es menor que el volumen del recipiente:

$$V_{\text{ideal}} = V_{\text{medida}} - b \quad [52]$$

siendo b un parámetro característico de cada gas, llamado covolumen.

Con estos dos términos Van der Waals corrigió la ecuación de los gases perfectos [13]:

$$(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT \quad [53]$$

(ecuación de Van der Waals, para un mol).

Para bajas presiones y temperaturas altas, el volumen V es muy grande, con lo que los términos a/V^2 y b son despreciables y los gases se aproximan a la idealidad.

3.7. CONCLUSIONES

La teoría cinético-molecular constituye otro interesante ejemplo del método científico. En su desarrollo encontramos: observación experimental de unos fenómenos; generalizaciones conducentes a leyes universales; elaboración de unas hipótesis, y comprobación de las mismas por los hechos experimentales.

La teoría cinético-molecular adoptó de la teoría atómica el que la materia estaba compuesta por entes individuales en movimiento. De

esta manera, consiguió explicar una gran parte del comportamiento de la materia, por lo cual constituyó a su vez una prueba evidente de la teoría atómica.

Términos y conceptos significativos definidos en este Tema

Estado de agregación; gas; líquido; sólido cristalino; sólido amorfо; presión de vapor; punto de fusión y de ebullición; calores de fusión, vaporización y sublimación; ley de Boyle; ley de Gay-Lussac; cero absoluto de temperaturas; escala Kelvin; ecuación de estado; ley de Dalton; presión parcial, fracción molar; ley de Graham; difusión; efusión; velocidad media; velocidad cuadrática media; interpretación cinética de la temperatura; energía cinética media; gas perfecto; gas real; ecuación de Van der Waals.

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 3.1. Para que se cumpla la ecuación de estado de los gases ideales una de estas condiciones *no* debe cumplirse. Señálese:
- Los choques de las moléculas del gas deben ser perfectamente elásticos.
 - Entre las moléculas del gas deben existir fuertes interacciones.
 - Las moléculas deben tener un volumen despreciable.
 - La energía cinética de las moléculas dependerá únicamente de la temperatura.
 - Las moléculas del gas deben estar en continuo movimiento.
- 3.2. Señalar las afirmaciones correctas:
- Todos los gases cumplen exactamente la ley de Boyle.
 - Todos los gases tienen la misma facilidad para comprimirse.
 - Los gases reales se aproximan más al comportamiento ideal cuanto más bajas son las presiones y las temperaturas son más altas.
 - En los gases ordinarios puede aplicarse siempre, a cualquier temperatura, la ley de Charles-Gay Lussac.
 - Las moléculas de un gas ordinario ocupan un volumen que, aunque pequeño, hay que tener en cuenta.
- 3.3. Se tienen dos ampollas de vidrio, A y B, llenas una con hidrógeno y otra con argón, respectivamente. Las características de cada ampolla son las siguientes:

	Ampolla A	Ampolla B
Gas ...	H_2	Ar
Volumen ...	100 cm^3	25 cm^3
Temperatura ...	$30\text{ }^\circ\text{C}$	$30\text{ }^\circ\text{C}$
Presión ...	1 atm	4 atm

Señalar las afirmaciones *incorrectas*:

- Los dos gases tienen igual energía cinética.
- El número de moles de gas en A y en B es igual.

- c) El número de átomos de hidrógeno es igual al número de átomos de argón.
- d) La velocidad de las moléculas de hidrógeno es mayor que la de los átomos de argón.
- e) El gas contenido en la ampolla A pesa lo mismo que el de la ampolla B.
- 3.4. ¿Cuál es la densidad del cloro (Cl_2) a 30°C y 700 mm de Hg de presión? Supóngase comportamiento ideal.
- 3.5. En un recipiente cerrado de 10 l de volumen se han introducido 10 g de oxígeno y 9 g de nitrógeno. La temperatura es de 20°C . Determinar:
- La presión total de esa mezcla gaseosa, en pascales.
 - La presión parcial del nitrógeno, en atmósferas.
 - La temperatura a la que habría que enfriar el recipiente para que la presión de la mezcla fuera de 1 atm.
- 3.6. A una cierta presión y temperatura un recipiente contiene 2 moles de hidrógeno y 2 moles de nitrógeno. Indicar si la siguiente afirmación es cierta o falsa, justificando brevemente la respuesta: «el número medio de choques por segundo de las moléculas de los dos gases con las paredes del recipiente es el mismo».
- 3.7. Ordenar los gases siguientes, según la velocidad de difusión en sentido decreciente: F_2 , CH_4 , O_2 , SO_3 , He , SH_2 .
- 3.8. Se tienen tres moles de los gases dióxido de carbono, argón e hidrógeno, en sendos globos cerrados (todos en C.N.). Indicar:
- Aquél cuyas moléculas tienen mayor energía cinética.
 - Aquél cuyas moléculas tienen mayor velocidad media.
 - El globo de mayor volumen.
 - El gas de mayor densidad.
- 3.9. Demostrar la ley de Boyle según la teoría cinético-molecular.
- 3.10. Se midió en el laboratorio la velocidad de efusión de cierto gas X, resultando ser de $7,74 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, mientras que la del nitrógeno puro, a la misma temperatura y presión, fue de $2,08 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Calcular la masa molecular del gas X. Dato: Masa molecular N_2 : 28,0

ACTIVIDADES COMPLEMENTARIAS RECOMENDADAS

Si se desea ampliar el estudio de este Tema, sobre todo en lo concerniente a la manera de manejar unos datos experimentales y analizar las relaciones entre ellos (análisis de datos), se recomienda la lectura del capítulo 2 de la referencia bibliográfica número 2.

SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 3.1. Incorrecta: b), ya que para el comportamiento ideal las fuerzas intermoleculares deben ser despreciables.
- 3.2. Correctas: c) y e). Los gases ordinarios no cumplen exactamente la ley de Boyle, pues a presiones bajas se comprimen más que los ideales, pero a presiones altas, mucho menos. Además, no todos los gases tienen la misma compresibilidad. A temperaturas muy bajas los gases ordinarios se condensan y no puede aplicarse entonces la ley de Charles.
- 3.3. Incorrectas: c y e), porque, aunque el número de moles es igual, no es así el de átomos, ya que el hidrógeno es diatómico y el argón, monoatómico. El peso tampoco será el mismo, pues la masa molecular y la atómica, respectivamente, son diferentes.
- 3.4. El volumen molar del Cl₂ en esas condiciones de presión y temperatura será:

$$pV = nRT; \quad \frac{700}{760} \times V = 1 \times 0,082 \times 303; \quad V = 27 \text{ L.mol}^{-1}$$

La densidad, *d*, se calculará según:

$$d = \frac{\text{masa molecular}}{\text{volumen molar}}, \quad \text{de donde} \quad d = \frac{70}{27} = 2,6 \text{ g.L}^{-1}$$

- 3.5. a) Calcularemos el número total de moles, *n_T*:

$$\text{número de moles de O}_2 : n_{O_2} = \frac{10}{32} = 0,3 \text{ moles}$$

$$\text{número de moles de N}_2 : n_{N_2} = \frac{9}{28} = 0,3 \text{ moles}$$

Luego, número total de moles:

$$n_T = n_{O_2} + n_{N_2} = 0,6 \text{ moles}$$

La presión total, p_T , se obtendrá de la expresión $p_T V = n_T RT$

$$P_T = \frac{0,6 \times 0,082 \times 293}{10} = 1,4 \text{ atm}$$

que dada en pascales, sería:

$$1,4 \times 1,01325 \times 10^5 = 1,4 \times 10^5 \text{ Pa}$$

- b) La presión parcial de nitrógeno, p_{N_2} , será:

$$p_{N_2} = p_T \cdot \gamma_{N_2}$$

Como γ_{N_2} , fracción molar de nitrógeno es $\gamma_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_T} = 0,5$, resulta que $p_{N_2} = 1,4 \times 0,5 = 0,7 \text{ atm}$.

También se puede calcular directamente:

$$p_{N_2} V = n_{N_2} RT; \quad p_{N_2} = \frac{0,3 \times 0,082 \times 293}{10} = 0,7 \text{ atm}$$

- c) Cuando la presión es de 1 atm, resulta que:

$$1 \times 10 = 0,6 \times 0,082 \times T'$$

de donde T' será:

$$T' = \frac{1 \times 10}{0,6 \times 0,082} = 193 \text{ K}$$

- 3.6. Falso. El número de choques por segundo depende de la velocidad media de las moléculas y del espacio que recorren. En nuestro caso, el espacio es igual, pues se trata del mismo recipiente. Sin embargo, las velocidades de ambos gases son diferentes, ya que sus masas moleculares también lo son.
- 3.7. El orden será en sentido inverso a la masa molecular, ya que la velocidad de difusión es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de aquélla:



- 3.8. a) En los tres casos es igual, por estar a la misma temperatura.
 b) El de hidrógeno, por ser el de menor masa molecular.
 c) Igual, por ser igual el número de moles, la presión y la temperatura.
 d) El dióxido de carbono, por ser el de mayor masa molecular.
- 3.9. De la ecuación [35] resulta que para n moles se cumple que $pV=2/3e_c nN$. Si la temperatura es constante, según el cuarto postulado de la teoría cinético-molecular e_c también lo será. Como n se mantiene fijo, resulta en definitiva que $pV=\text{constante}$ (ley de Boyle).
- 3.10. Según la ley de Graham:

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

(u: velocidad de efusión; M: masa molecular). Luego:

$$\frac{7,74}{2,08} = \sqrt{\frac{28,0}{M_x}}$$

de donde:

$$M_x = 2,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

TEMA 4

Estructura atómica (I)

ESQUEMA - RESUMEN

- 4.1. Estructura de la materia: evolución en su conocimiento:
 - Teoría atomista de los epicúreos; teoría atómica de Dalton; descubrimiento de la naturaleza eléctrica de la materia.
- 4.2. Partículas fundamentales:
 - Experiencias en tubos de descarga.
 - Descubrimiento del electrón. Experiencias de Thompson. Rayos catódicos.
 - Descubrimiento del protón. Rayos canales.
 - Descubrimiento del neutrón.
- 4.3. Disposición en el átomo de sus constituyentes: primeros modelos atómicos:
 - Modelo de Thompson.
 - Experiencias de Rutherford. Modelo atómico de Rutherford. Núcleo atómico. Número atómico y número másico. Isótopos.
- 4.4. Modelo atómico de Bohr:
 - Teoría cuántica de Planck.
 - Efecto fotoeléctrico.
 - Espectros atómicos. Ley empírica de Balmer.
 - Teoría de Bohr. Postulados de Bohr. Cuantización de la energía. Estado fundamental y estados excitados del átomo.
- 4.5. Perfeccionamiento del modelo de Bohr. Números cuánticos.

OBJETIVOS GENERALES DE APRENDIZAJE

Los objetivos principales de este Tema son estudiar cómo se llegaron a descubrir las partículas «fundamentales» de la materia y las bases teóricas y experimentales que condujeron a la formulación del modelo atómico de Bohr.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Describir los hechos experimentales que condujeron al descubrimiento del electrón y del protón.
2. Razonar cómo a través de esas experiencias pudo evidenciarse la existencia del electrón y del protón.
3. Evaluar la importancia que para el conocimiento de la estructura íntima de la materia tuvo el conocer su naturaleza eléctrica.
4. Explicar el modelo atómico de Rutherford y relacionarlo con sus experiencias de bombardeo de láminas metálicas con partículas α .
5. Describir las insuficiencias del modelo de Rutherford y cómo Bohr las superó.
6. Explicar las bases experimentales y teóricas del modelo atómico de Bohr y cómo introduce la cuantización de energía del electrón.
7. Explicar, partiendo de este modelo, por qué los espectros atómicos son discontinuos.
8. Distinguir una fórmula y una constante empírica de una fórmula y de una constante deducidas teóricamente.
9. Justificar por qué se tuvieron que introducir nuevos números cuánticos para definir al electrón en el átomo.

4.1. ESTRUCTURA DE LA MATERIA: EVOLUCION EN SU CONOCIMIENTO

Uno de los primeros problemas que surgieron al tratar de conocer la naturaleza de la materia era el de su continuidad o discontinuidad, como ya vimos en el Tema 1. En el siglo XIX, Dalton, adoptando la teoría atomista y basándose en una serie de hechos experimentales, construye la teoría atómica moderna. Por otra parte, con la teoría cinético-molecular se logró explicar una parte del comportamiento de la materia en el que se conserva la integridad individual de las moléculas. Pero las transformaciones en las que esta integridad se pierde hacen necesario conocer la estructura interna de las moléculas y átomos.

El siguiente paso en el conocimiento de la materia fue el descubrimiento de su naturaleza eléctrica. Los experimentos electrolíticos de Faraday, en 1833, proporcionaron unos de los primeros indicios en este sentido. Después, los experimentos de descargas eléctricas en gases, realizados por Thomson (1897), pusieron en evidencia la existencia de partículas subatómicas de naturaleza eléctrica, que eran iguales en todos los átomos. El átomo no era, pues, indivisible, como postularon los epicúreos y el mismo Dalton, aunque en las reacciones químicas se conserve como tal (si no se tiene en cuenta la formación de iones), con excepción de las reacciones nucleares.

4.2. PARTICULAS FUNDAMENTALES

Los experimentos de descargas eléctricas en gases se realizaron en *tubos de descarga* o de Crookes (fundamento de las pantallas de te-

levisión). Estos tubos consisten en una ampolla de vidrio que contiene un gas, provista de dos placas metálicas en sus extremos que actúan de electrodos (fig. 4.1.). Si a través de esos electrodos se hace pasar una corriente eléctrica de alto voltaje (5.000-10.000 voltios) no se observa nada en el interior del tubo cuando el gas que contiene está a presiones ordinarias. Sin embargo, si mediante un sistema de vacío se extrae parte de ese gas, es decir, se disminuye su presión en el interior del tubo (del orden de 10^{-2} atm), dicho gas comienza a emitir luz y conduce la corriente eléctrica.

4.2.1. Descubrimiento del electrón

Si se alcanzan presiones aún más bajas (del orden de 10^{-4} atm), llega un momento en que la luz del gas se apaga —aunque sigue conduciendo la electricidad—, mientras que la zona de vidrio próxima al polo positivo o ánodo emite luz. Esta luz se debe a que del cátodo o electrodo negativo nacen unas radiaciones que se dirigen en línea recta hacia el ánodo y que al chocar con el vidrio hacen que éste se ilumine (fig. 4.1). Estos rayos, por su origen, se denominaron *rayos catódicos*.

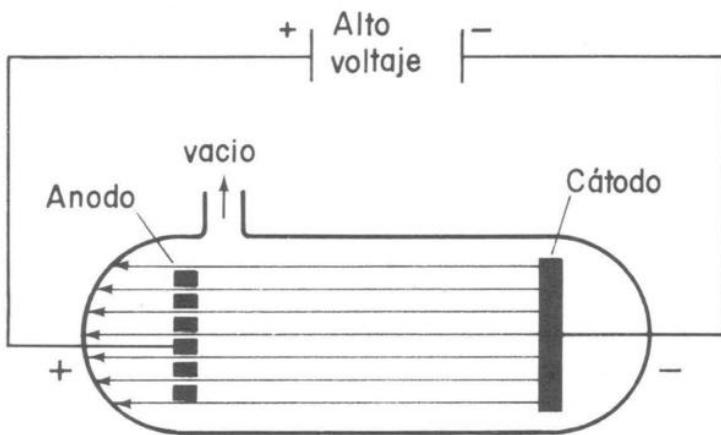


Fig. 4.1. Tubo de descarga: formación de rayos catódicos.

Thomson, recogiendo estas experiencias, realizó un nuevo experimento: sometió esos rayos catódicos a la acción simultánea de un campo eléctrico y de un campo magnético. Comprobó así que eran

partículas con carga eléctrica negativa y, además, pudo establecer la relación e/m (siendo e la carga eléctrica de cada una de esas partículas y m su masa) a través de las desviaciones que sufrían por la acción de ambos campos.

Al realizar estos experimentos con distintos gases y cátodos de metales diferentes, obtuvo siempre el mismo valor para esa relación e/m . Thomson descubrió de esta manera la existencia de una partícula con carga negativa, cuya presencia en la materia era constante. Es decir, descubrió el *electrón*, ya postulada su existencia por Stoney, en 1874, a partir de experiencias electrolíticas. Sin embargo, Thomson no pudo determinar ni la carga ni la masa del electrón, sino sólo la relación entre ambas. Fue Millikan, en 1909, quien logró determinar su carga ($1,6 \times 10^{-19} \text{ C} = 4,8 \times 10^{-10}$ ues). Sustituyendo este valor de e en la relación e/m determinada por Thomson, se obtuvo la masa del electrón, $9,11 \times 10^{-28}$ g. Es decir, cerca de 2.000 veces menos pesado que el átomo más ligero, el hidrógeno.

La explicación de este experimento de los rayos catódicos es la siguiente: los electrones serán emitidos por los cátodos, que son metales —sustancias elementales—, y como las sustancias están constituidas sólo por átomos, en definitiva los electrones provendrán de esos átomos. La existencia del electrón fue confirmada por descubrimientos posteriores (fenómenos radiactivos, efecto fotoeléctrico, etc.).

4.2.2. Descubrimiento del protón

Golstein continuó el estudio en tubos de descarga, introduciendo una innovación: colocaba un cátodo perforado con agujeros o canales. De esta forma, en 1886, observó la presencia de unas radiaciones en el extremo del tubo más allá del cátodo, y las denominó *rayos canales*, ya que pasaban a través de esos canales del cátodo. Como se dirigían hacia el cátodo se trataría de partículas cargadas positivamente, por lo que también se llamaron *rayos positivos* (fig. 4.2). Observó que, además, estos rayos poseían luminosidad propia, variando el color de la luz con el gas del tubo (fundamento de los anuncios luminosos).

Por el mismo procedimiento que Thomson se determinó la relación e/m de estas partículas positivas, que en este caso variaba con la naturaleza del gas. Por tanto, ya no se trataba de partículas constantes en la materia.

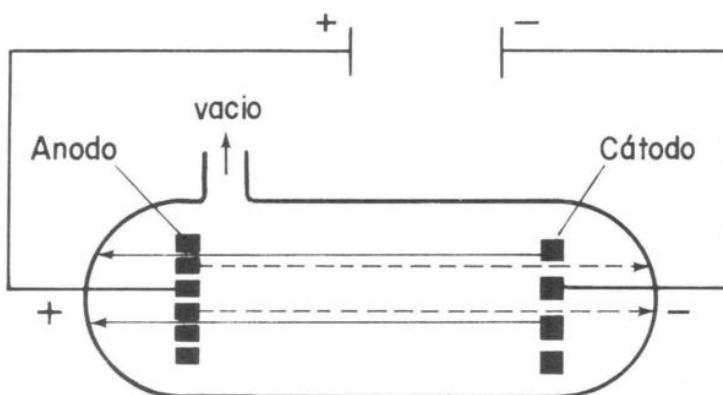


Fig. 4.2. Formación de rayos canales (— — —). Las líneas seguidas (—) representan los rayos catódicos.

La interpretación de estos fenómenos se dio en función de que los átomos del gas al chocar con los rayos catódicos —corriente de electrones— perderían a su vez electrones y quedarían cargados positivamente. Es decir, daban lugar a iones positivos. De tal forma, se comprende por qué la relación e/m variaba con cada gas, ya que la masa atómica era diferente. Cuando el gas era hidrógeno, resultó que la partícula positiva correspondiente era la de menor masa de todos los gases estudiados y, aproximadamente, 1.840 veces mayor que la del electrón ($1,672 \times 10^{-24}$ g), siendo su carga igual a la de éste, aunque de signo contrario. A esta partícula se la denominó *protón* (átomo de hidrógeno menos un electrón), y se supuso que sería la partícula que compensa la carga del electrón en la materia.

Calculando el valor de m en los distintos elementos por el procedimiento de Thomson, se llegó a conocer que en un mismo elemento existían átomos que diferían únicamente en su masa (*isótopos*). Este hecho representa una pequeña contradicción a la teoría atómica de Dalton (ver Tema 1).

El método de Thomson para hallar el valor de las relaciones e/m es el fundamento del *espectrógrafo de masas*, aparato con el que se calculan con la máxima precisión las masas atómicas y las abundancias relativas de isótopos (fig. 4.3).

(En este punto intenten resolver el ejercicio de autocomprobación número 4.4.)

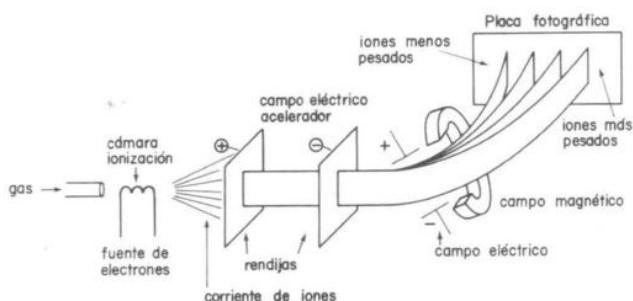


Fig. 4.3. Esquema de un espectrógrafo de masas.

4.2.3. Descubrimiento del neutrón

Aunque su existencia se intuía porque las masas de los átomos eran mayores de lo que cabía esperar según su número de protones, no pudo ponerse de manifiesto experimentalmente hasta mucho después. Esta dificultad era motivada por el hecho de que al ser eléctricamente neutro, resultaba indiferente a la acción de campos eléctricos y magnéticos. Su descubrimiento se debe a Chadwick (1932) en experiencias radiactivas, aunque anteriormente ya M. Curie evidenciara la existencia de radiaciones de partículas sin carga eléctrica. Su masa es muy próxima a la del protón ($1,674 \times 10^{-24}$ g).

4.3. DISPOSICION EN EL ATOMO DE SUS CONSTITUYENTES: PRIMEROS MODELOS ATOMICOS

Examinaremos las primeras tentativas de dar una imagen del átomo mediante determinadas disposiciones de sus partículas fundamentales.

4.3.1. Modelo de Thomson (1904)

Construyó un modelo muy simple: el átomo estaría constituido por una esfera material de electricidad positiva, en cuyo interior estarían embebidos unos gránulos de carga negativa, los electrones. Pero este modelo era muy rudimentario, por lo que fue sustituido por uno nuevo, basado en nuevos hechos experimentales.

4.3.2. Modelo de Rutherford (1911)

Los hechos experimentales en los que se apoyó este modelo teórico fueron los siguientes: Rutherford bombardeó finas láminas metálicas con partículas α —de las cuales se sabía que eran de naturaleza eléctrica positiva, pues son átomos de helio que han perdido dos electrones— y comprobó que la mayoría seguía su camino prácticamente en línea recta y que algunas, muy pocas, sufrían grandes desviaciones de casi 180° (fig. 4.4). Esto último resultó algo inesperado y sorprendente.

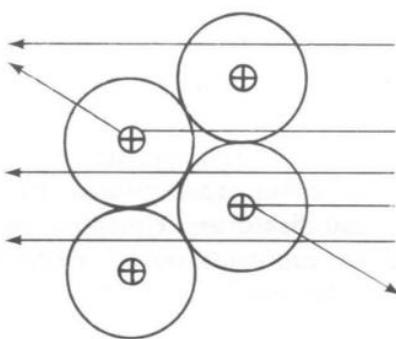


Fig. 4.4. Esquema del paso de las partículas α a través de los átomos.

Veamos la interpretación teórica que dio Rutherford a este fenómeno experimental:

- El hecho de que algunas partículas α sufrieran esas grandes desviaciones indicaba la existencia en el átomo de campos eléctricos positivos muy fuertes, que provocarían por ello grandes repulsiones cuando esas partículas cargadas positivamente chocasen con ellos.
- Como sólo muy pocas de esas partículas eran repelidas, es decir, desviadas, la mayor parte del átomo estaría «hueco», concentrándose por tanto esa electricidad positiva en un espacio muy pequeño.
- Además, esa parte del átomo con electricidad positiva sería muy pesada, ya que de lo contrario sería arrastrada por la corriente de partículas α , de gran energía cinética.

A este espacio reducido de carga positiva y gran masa lo denominó Rutherford *núcleo atómico*, el cual contendría los protones. Propuso asimismo que los electrones, que existirían en igual número que los protones para que el conjunto fuese neutro, estarían girando alrededor del núcleo como en un pequeño sistema planetario. Es por eso por lo que el átomo resultaba casi «hueco». (Rutherford calculó el diámetro del núcleo, que era del orden de 10^{-13} cm, mientras que el del átomo era del orden de 10^{-8} cm). Esos electrones no se precipitarían sobre el núcleo positivo debido a que la fuerza de atracción estaría compensada por la fuerza centrífuga.

Por otra parte, como la masa encontrada para los átomos era casi siempre superior a la esperada según el número de protones, Rutherford intuyó la presencia también en el núcleo de otras partículas de masa muy parecida a la del protón, pero sin carga eléctrica (neutrones).

Habremos de tener en cuenta ahora cómo se simbolizan el número de protones y de neutrones de un átomo y cómo se denominan estos números, según lo siguiente:

NUCLEO ATOMICO: protones+neutrones

Z: número atómico=número de protones=número de electrones (en un átomo neutro).

N: número de neutrones.

$A=Z+N$: número másico=número de protones+número de neutrones.

Cuando se desea indicar A y Z en un determinado átomo X, se representa éste como $_{Z}^{A}X$. Ejemplos:

$_{6}^{14}C$ (Z=6, N=8, A=14); $_{53}^{127}I$ (Z=53, N=74, A=127)

Protones y neutrones son los responsables principales de la masa atómica —ya que la masa del electrón es muchísimo menor—, resultando esta masa atómica muy próxima al númerito másico, A, aunque no exactamente igual.

Los elementos se caracterizan, como veremos en el Tema 5, por su número de protones. Como los isótopos de un elemento difieren únicamente en su masa será porque su número de neutrones es distinto (tienen así distinto número másico). Ejemplo: $^{12}_6\text{C}$ y $^{14}_6\text{C}$.

Este modelo atómico de Rutherford, sin embargo, entraba en contradicción con las leyes electromagnéticas, puesto que una partícula eléctrica en movimiento irradia energía, y así el electrón iría describiendo una espiral hasta caer sobre el núcleo. Era un modelo no aceptable, por lo que había que buscar uno nuevo. Esto es lo que hizo su discípulo Bohr.

4.4. MODELO ATOMICO DE BOHR

Antes de analizarlo, haremos referencia a los aspectos teóricos y experimentales en los que se basó Bohr para construirlo: teoría cuántica de Planck, fotoléctrico y espectros atómicos.

4.4.1. Teoría cuántica de Planck

Para explicar la radiación emitida por un cuerpo sólido al calentarlo, Planck en 1900 propone que cuando una sustancia emite o absorbe energía en forma de radiación electromagnética no lo hace de una forma continua, sino en unas *cantidades definidas*, múltiplos enteros de la cantidad más pequeña de energía o *cuanto elemental*:

$E=h\nu$: energía de un cuanto de cualquier radiación electromagnética, siendo ν la frecuencia de la radiación y h la constante de Planck ($6,6 \times 10^{-27}$ erg·seg = $6,6 \times 10^{-34}$ jul·seg).

4.4.2. Efecto fotoeléctrico

Este fenómeno consiste en que cuando la luz incide sobre una superficie metálica puede producirse una emisión de electrones, es decir, una corriente eléctrica. Este es el fundamento de las células fotoeléctricas, tan empleadas en los sistemas de abrir y cerrar puertas o en el alumbrado de las ciudades (relación luz-corriente eléctrica).

Einstein, basándose en la teoría de los cuantos de Planck, explica en 1905 este fenómeno. Si la luz es una corriente de corpúsculos o *fotones* y cada uno de ellos tiene una energía $h\nu$, esta energía podría ser capaz de arrancar un electrón de la red cristalina del metal y comunicarle, además, una energía cinética:

$$h\nu = h\nu_0 + E_c \quad [1]$$

($h\nu_0$: energía de «atadura» del electrón al átomo metálico y representa también la energía mínima que ha de tener el fotón para poder arrancar el electrón; E_c : energía cinética comunicada al electrón una vez arrancado).

Este razonamiento de Einstein explica también el hecho de que la velocidad de salida de los electrones fuese proporcional a la frecuencia, ν , de la luz incidente, y que la energía cinética de los electrones tuviese unos valores discretos determinados.

La luz, por tanto, además de naturaleza ondulatoria tendría una naturaleza corpuscular, y su energía dependería de su frecuencia y no de su intensidad.

4.4.3. Espectros atómicos

A mediados del siglo XIX se habían construido unos aparatos llamados *espectroscopios*, con los que se analizaba la luz. Consistían, esencialmente, de un prisma al que se hace llegar un rayo de luz, la cual queda desdoblada en sus distintas frecuencias (fig. 4.5). Aparece así

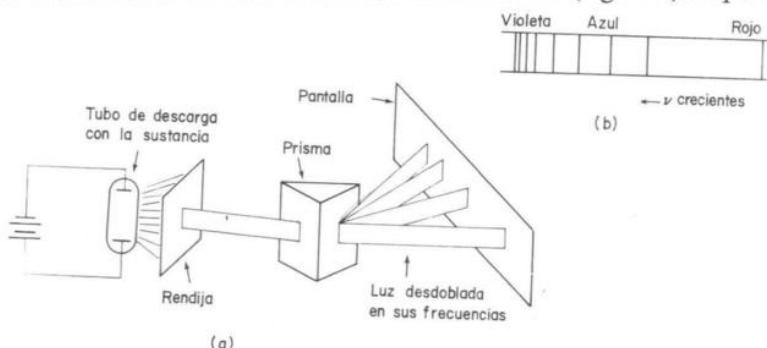


Fig. 4.5. a) Esquema de un espectroscopio. b) Espectro de emisión del hidrógeno.

una imagen, que se recoge en una pantalla, y que consiste en unas rayas brillantes de diferentes colores, correspondiendo cada color a una radiación de una frecuencia determinada. Esta imagen es lo que se denomina un *espectro*. De esta forma, la luz blanca presenta un espectro con todos los colores o frecuencias (*espectro continuo*).

Por otra parte, se había observado que las sustancias, cuando se calentaban o se sometían a altos voltajes, emitían una luz. Al analizar esa luz en el espectroscopio se obtenía el espectro correspondiente a esa sustancia o *espectro de emisión*, el cual estaba constituido sólo por unas cuantas rayas brillantes (fig. 4.5). De la misma manera, cuando se hacía pasar luz blanca a través de una sustancia y se analizaba la luz después de atravesarla, el espectro de esa luz ya no era continuo, sino que le faltaban una serie de frecuencias, ya que aparecían en su lugar unas rayas oscuras. La posición de estas rayas oscuras era la misma que la de las rayas brillantes del espectro de emisión de esa sustancia. Esto significa que la sustancia ha absorbido unas radiaciones de la luz incidente, por lo que a este tipo de espectros se les llama *de absorción*. Tanto el espectro de emisión como el de absorción son característicos de cada sustancia.

Todo esto demuestra que la emisión de energía luminosa por los átomos, o la absorción, sólo tienen lugar para unas *frecuencias determinadas*, por lo que sus *espectros son discontinuos*.

Fueron muchos los investigadores que en esa época se dedicaron al estudio de espectros de emisión de los distintos elementos (espectros atómicos) y encontraron que las rayas aparecidas se podían reagrupar en diversas series, con una regularidad. Balmer, tras analizar numerosos espectros del átomo de hidrógeno, halló una *fórmula empírica* que daba la posición de sus rayas, o lo que es lo mismo, de sus frecuencias (esta expresión fue generalizada después por Rydberg):

$$\nu = R c \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad [2]$$

c: velocidad de la luz, $3,00 \times 10^{10}$ cm·seg $^{-1}$; n_1 y n_2 : números enteros y positivos, cumpliéndose la condición de que $n_1 < n_2$ ($n_2 = n_1 + 1$; $n_2 = n_1 + 2$; $n_2 = n_1 + 3$, etc.); R: constante de Rydberg, 109.677 cm $^{-1}$.

Las frecuencias del espectro de emisión del hidrógeno tenían unos determinados valores, que se ajustaban a esa fórmula sin más que

sustituir los parámetros n_1 y n_2 . Así, dando diferentes valores a n_1 , se obtienen las series espectrales del átomo de hidrógeno:

Cuando $n_1=1 \dots n_2=2, 3, 4$, etc.

Cuando $n_1=2 \dots n_2=3, 4, 5$, etc.

Cuando $n_1=3 \dots n_2=4, 5, 6$, etc.

NOTA: Hay que destacar el hecho de que R es una constante obtenida a partir de unos datos experimentales y no a partir de deducciones teóricas a través de unos postulados matemáticos: es, pues, una constante empírica.

En muchos textos puede encontrarse la ley empírica de Balmer de esta forma:

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

En este caso se expresa el valor del número de ondas, $\bar{\nu}$, en lugar del de la frecuencia, ν .

En este punto conviene recordar la definición de conceptos importantes en las radiaciones electromagnéticas:

- Longitud de onda, λ : distancia entre dos «crestas» consecutivas de la onda (fig. 4.6). Se mide en unidades de longitud: centímetros, nanómetros, angstroms, etc. El angstrom, Å, aunque bastante utilizado, no pertenece al SI (el nanómetro y el centímetro, sí):

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}; 1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$$

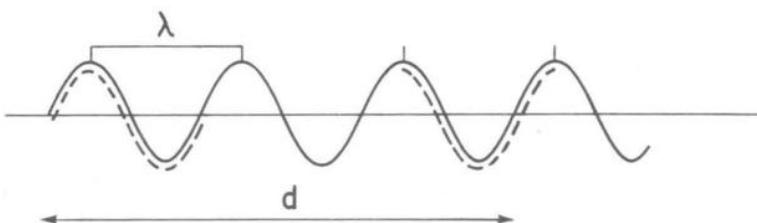


Fig. 4.6. Esquema de una onda (---: ciclo).

- Frecuencia, ν : número de crestas que pasan por un punto determinado en un segundo. Como c es la velocidad de la luz, resulta que: $\nu = c/\lambda$. Se expresa en ciclos por segundo (llamado hertzio en el SI, 1 Hz = 1 seg⁻¹), siendo un ciclo el trozo de onda de una cresta a otra adyacente. Lógicamente, a mayor longitud de onda, la frecuencia es menor.
- Número de ondas, $\bar{\nu}$: número de ciclos que hay por unidad de longitud. Es, pues, el inverso de la longitud de onda, λ . Se expresa en unidades de longitud⁻¹: $\bar{\nu} = 1/\lambda$; $\bar{\nu} = \nu/c$.

En el ejemplo de la figura 4.6, si la distancia d es de 1 cm, $\lambda = 1/3$ cm, $\bar{\nu} = 3$ cm⁻¹; $\nu = 9 \times 10^5$ ciclos · seg⁻¹ ó Hz.

(En este punto, intenten resolver el ejercicio de autocomprobación número 4.5.)

4.4.4. Teoría de Bohr

Bohr crea en 1913 un modelo del átomo para explicar el hecho experimental de los espectros atómicos. Para ello, toma como base el modelo atómico de Rutherford y le aplica la teoría cuántica de Planck. Parte así de tres *postulados*:

- 1.^o El electrón sólo podrá girar en ciertas órbitas circulares, de energía y radios determinados, y al moverse en ellas el electrón no radiará energía. En ellas la energía del electrón será, pues, constante.
- 2.^o En estas órbitas se cumplirá que el momento angular del electrón será múltiplo entero de $h/2\pi$. Estas serán las únicas órbitas posibles.
- 3.^o El electrón sólo emitirá energía cuando estando en una de estas órbitas pasa a otra de menor energía.

Lo que Bohr introduce con el postulado segundo es la cuantización de energía de las órbitas en las que puede estar situado el electrón: las energías de estas órbitas permitidas no pueden tener un valor cualquiera.

Partiendo de estos postulados y considerando el sistema consti-

tuido por un núcleo y *un solo electrón*, deduce matemáticamente el valor del radio, r , de la órbita y el de la energía total, E_T , del átomo.

Al moverse en una órbita permitida, la fuerza centrífuga del electrón estará compensada por la fuerza electrostática:

$$\left. \begin{array}{l} f_{\text{atrac.}} = \frac{Ze^2}{r^2} \\ f_{\text{centr.}} = \frac{m_e v^2}{r} \end{array} \right\} \begin{array}{l} f_{\text{atrac.}} = f_{\text{centr.}} \\ r = \frac{Ze^2}{m_e v^2} \end{array} \quad [3]$$

(m_e =masa del electrón; v =velocidad del electrón; e =carga del electrón y del protón; Z =número de protones del núcleo; r =distancia del electrón al núcleo).

La ecuación [3] relaciona r con v . Teniendo en cuenta la condición de cuantización del momento angular:

$$m_e v r = n \hbar / 2\pi \quad [4]$$

donde n es un número entero y positivo, tendremos un sistema de dos ecuaciones, [3] y [4], con dos incógnitas, r y v . De [4] resulta que

$$1/v = \frac{m_e^2 r 2\pi}{n \hbar}$$

y sustituyendo $1/v$ en [3], quedará:

$$r = \frac{Ze^2}{m_e} - \frac{m_e^2 r^2 4\pi^2}{n^2 \hbar^2}$$

Despejando r resulta finalmente:

$$r = \frac{n^2 \hbar^2}{4\pi^2 m_e Z e^2} = K n^2 \quad [5]$$

ya que se puede englobar $\hbar^2/4\pi^2 m_e Z e^2$ en una constante K .

En cuanto a la energía total del sistema, E_T será suma de la energía cinética del electrón —ya que el núcleo prácticamente no se mueve

ve— más la energía potencial: $E_T = E_{cin} + E_{pot}$. La energía potencial es de tipo electrostático, pues el electrón se ha acercado desde una distancia infinita hasta la distancia r al situarse en la órbita, dentro del campo eléctrico del núcleo. Luego:

$$E_{pot} = -\frac{Ze^2}{r}$$

NOTA: *Esta energía lleva el signo menos porque al aproximarse desde el infinito una carga negativa —el electrón— al campo eléctrico positivo creado por el núcleo, se desprende energía, con lo que el contenido energético del sistema disminuye. Como en el infinito la energía potencial es cero, a cualquier distancia finita será ya negativa.*

Por tanto:

$$E_T = \frac{1}{2}m_e v^2 - \frac{Ze^2}{r} \quad [6]$$

De [3] resulta que

$$\frac{1}{2}m_e v^2 = \frac{Ze^2}{r} \cdot \frac{1}{2}$$

y sustituyéndolo en [6] quedará:

$$E_T = \frac{1}{2} \cdot \frac{Ze^2}{r} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{Ze^2}{r} \quad [7]$$

Sustituyendo en [7] el valor de r dado por [5], se obtiene finalmente:

$$E_T = -\frac{1}{2} \cdot \frac{Ze^2 4\pi^2 m_e Z e^2}{h^2 n^2} = -\frac{2\pi m_e Z^2 e^4}{h^2 n^2} = -R' \cdot \frac{1}{n^2} \quad [8]$$

(los valores constantes han sido englobados en la nueva constante:

$$R' = \frac{2\pi^2 m_e Z^2 e^4}{h^2}.$$

En definitiva, resulta que tanto el radio como la energía de la órbita vienen definidos por ese número n que daba la condición de cuantización. Este número n define el sistema, pues dándole un valor, el sistema queda determinado. Así, cuando $n=1$ resulta la órbita de menor radio y de menor energía, y a mayor valor de n , el radio y la energía aumentan. A estas energías posibles también se les llama *niveles energéticos*.

El sistema absorberá energía cuando el electrón pase de una órbita de menor energía (más próxima al núcleo) a otra de energía mayor (más alejada del núcleo). Se comprende fácilmente, ya que para alejar el electrón del núcleo hará falta vencer la atracción electrostática entre ambos. Después emitirá esa misma energía cuando el electrón salte en sentido contrario (fig. 4.7).

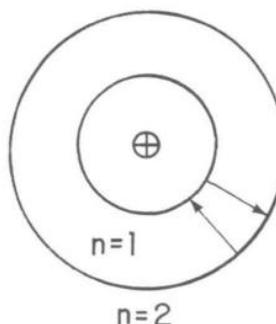


Fig. 4.7. Saltos electrónicos entre dos órbitas.

$$\left. \begin{array}{l} \text{salto } 1 \rightarrow 2 \dots \text{absorbe energía} \\ \text{salto } 2 \rightarrow 1 \dots \text{emite energía} \end{array} \right\} \begin{array}{l} E_2 > E_1 \\ E_2 - E_1 = h\nu \end{array} \quad [9]$$

Es decir, el electrón puede absorber energía en forma de radiación de frecuencia ν , y la emitirá también en forma de radiación de frecuencia ν . Según esto, se podrán ya explicar los espectros atómicos: cuando el electrón absorbe energía salta a una órbita más externa (si está en su estado de mínima energía o *estado fundamental o normal*, en el que $n=1$, pasará a un *estado excitado*). Al volver a saltar a otra más próxima al núcleo emitirá energía en forma de luz. La frecuencia de esta radiación no tendrá un valor cualquiera, sino un valor definido y concreto: cada frecuencia (y lo que es lo mismo,

cada color) está asociada a una determinada cantidad de energía y depende, según [9], de la diferencia de energía de los dos niveles entre los que el electrón se ha movido. Como E_1 y E_2 están cuantizados, la frecuencia, ν , tendrá pues un valor determinado.

Sustituyendo en [9] los valores de E_1 y E_2 dados por [8], queda:

$$E_2 - E_1 = R' \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

en donde $n_1 < n_2$, con lo que la frecuencia, ν , será:

$$\nu = \frac{R'}{h} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad [10]$$

que es una ecuación de forma análoga a la obtenida experimentalmente por Balmer, [2]. Para que ambas ecuaciones coincidan R' habrá de ser tal que se cumpla que $\frac{R'}{h} = R_c$; es decir, que R'/hc sea igual en valor numérico a R , constante de Rydberg. Bohr calculó para el átomo de hidrógeno y de forma teórica el valor de R , que viene dado por la expresión deducida por medio de sus postulados. Así resulta:

$$R_{\text{teor.}} = \frac{2\pi^2 m_e e^4 Z^2}{h^3 c} = 109.737 \text{ cm}^{-1}$$

(Z para el hidrógeno es la unidad).

Si comparamos este valor con el de la constante R obtenida por Balmer empíricamente, 109.677 cm^{-1} , resulta una coincidencia casi perfecta entre ambas: $R_{\text{teor.}} = R_{\text{exper.}}$

Es decir, Bohr construyó un modelo teórico que estaba de acuerdo con la realidad, con lo observado experimentalmente. Llega a deducir matemáticamente, de una forma teórica, la ley empírica de Balmer.

Explica satisfactoriamente el espectro del átomo de hidrógeno: al ir dando valores a n aparecerán las rayas del espectro, que corresponden a saltos entre las distintas órbitas.

(En este punto, intenten realizar el ejercicio de autocomprobación número 4.9.)

4.5. PERFECCIONAMIENTO DEL MODELO DE BOHR

Cuando se avanzó en la técnica de los espectroscopios y se consiguieron aparatos de mayor precisión, se observó que rayas que en los antiguos aparatos aparecían como una sola, ahora aparecían desdobladas en varias (unque sus frecuencias eran muy próximas).

Sommerfeld interpretó en 1916 este hecho considerando que las órbitas podían ser también elípticas y no sólo circulares. Entonces, sería necesario para definirlas, además del número cuántico n —que se llamó *número cuántico principal*— otro nuevo número cuántico que estaría relacionado con la excentricidad de la elipse. Se le llamó *número cuántico azimutal*, l , cuyos valores son números enteros, siempre positivos, tal que para cada valor de n , l toma los valores de 0, 1, 2..., hasta $n-1$. Esto significa que lo que se había tomado como único nivel de energía correspondiente a una sola órbita comprendía, en realidad, varias órbitas de energía diferentes, aunque muy parecidas (*subniveles*).

Posteriormente, *Zeemann* observó que cuando los espectros se registraban en presencia de un campo magnético aparecían nuevos desdoblamientos de líneas. Esto únicamente podría ser debido a que los planos de las órbitas tuvieran distinta orientación en el espacio, con lo que la interacción del campo magnético del electrón —creado por el movimiento de éste en la órbita— con el campo magnético exterior sería diferente, según la orientación de la órbita. Se hizo necesario un nuevo número cuántico, el *número cuántico magnético*, m . Para cada valor de l , m toma los valores de $-1, -0, \dots, +1$ (números enteros, positivos o negativos, variando de uno en uno).

Por último, se introdujo un cuarto *número cuántico*, el de *spin*, s , que tenía en cuenta el giro del electrón sobre sí mismo, en uno u otro de los dos sentidos posibles. Este número s podrá tomar, pues, sólo dos valores, que son $+1/2$ y $-1/2$.

Resultó así que el electrón quedaba determinado por cuatro números cuánticos: n , l , m y s .

Términos y conceptos significativos definidos en este Tema

Tubo de descarga; rayos catódicos; rayos canales; electrón; protón; neutrón; espectrómetro de masas; isótopos; núcleo atómico; modelo atómico de Rutherford; número atómico; número másico; cuarto elemental; efecto fotoeléctrico; espectros; espectroscopio; espectro continuo y discontinuo; espectro de emisión y de absorción; longitud de onda; frecuencia; número de ondas; ley empírica de Balmer; constante de Rydberg; modelo atómico de Bohr; niveles de energía; estado normal de un átomo; estado excitado; números cuánticos; número cuántico azimutal; subniveles de energía; número cuántico magnético; número cuántico de spin.

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 4.1. Responder muy breve y escuetamente a las siguientes cuestiones:
- ¿En qué consisten los rayos catódicos?
 - ¿En qué consisten los rayos canales?
- 4.2. Emparejar cada término de la columna de la izquierda con la frase que le corresponde en la de la derecha:
- | | |
|--------------------|--|
| a) Neutrón. | a') Tiene un valor muy próximo a la masa atómica. |
| b) Número másico. | b') Es igual al número de protones. |
| c) Número atómico. | c') Difiere de otro únicamente en la masa atómica. |
| d) Isótopo. | d') Tiene una masa muy próxima al protón. |
- 4.3. ¿Ha encontrado Vd. a lo largo de este Tema alguna contradicción a la teoría atómica de Dalton? En caso afirmativo, indíquela.
- 4.4. El espectro de masas del oxígeno revela la presencia de tres isótopos, O^{16} , O^{17} y O^{18} , cuyas abundancias relativas son 99,759, 0,037 y 0,204 %, respectivamente. Siendo sus masas atómicas respectivas 15,995, 16,999 y 17,999, ¿cuál será el peso atómico del oxígeno?
- 4.5. ¿Cuál es la longitud de onda, dada en centímetros, y el número de ondas de una radiación cuya frecuencia es de $3,0 \times 10^{26} \text{ seg}^{-1}$?
- 4.6. Indicar las afirmaciones correctas:
- Cuando la luz incide sobre una superficie metálica se produce siempre una emisión de electrones.
 - Los espectros de emisión de los átomos son continuos.
 - En los espectros cada color corresponde a una frecuencia determinada.
 - Todos los espectros atómicos son iguales.
 - La constante de Rydberg es una constante empírica porque fue obtenida por medio de deducciones matemáticas.

4.7. Responder *escuetamente* a las siguientes cuestiones:

- En el experimento de Rutherford de dispersión de partículas α a través de láminas metálicas, ¿cuál fue el hecho inesperado que le condujo a postular la naturaleza del átomo, constituido por el núcleo más la corteza electrónica?
- ¿Qué significa decir que los electrones en el átomo existen en niveles cuantizados de energía?

4.8. Responder brevemente:

- ¿Por qué los átomos al calentarlos radian energía en forma de luz?
- ¿De qué depende el color de la luz emitida por los átomos al calentarlos?

4.9. Si en el átomo de hidrógeno los únicos niveles electrónicos posibles fueran los de $n=1, 2, 3$ y 4 , ¿cuál sería el número máximo de líneas que podrían verse en su espectro de emisión?

- Cuatro.
- Ocho.
- Seis.
- Cinco.
- Tres.

4.10. Cuando el electrón del átomo de hidrógeno salta del cuarto al primer nivel energético:

- No emite energía.
- Emite una radiación cuya frecuencia es de $1,03 \times 10^5$ ciclos · seg $^{-1}$.
- El número de ondas de la radiación será de $1,03 \times 10^5$ ciclos · seg $^{-1}$.
- El número de ondas será de $1,03 \times 10^5$ cm $^{-1}$.
- La longitud de ondas de la radiación será $0,97 \times 10^{-5}$ cm.

ACTIVIDADES COMPLEMENTARIAS RECOMENDADAS

Si le sobra tiempo, lea la introducción del capítulo 8 y realice los problemas 8.1, 8.6, 8.10, 8.13 y 8.15 de la Ref. 7.

SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 4.1. a) En una corriente de electrones.
b) En una corriente de iones positivos.
- 4.2. a) con d'); b) con a'); c) con b'); d) con c').
- 4.3. Sí, dos: los átomos no son indestructibles ni indivisibles, pues están constituidos por otras partículas más pequeñas; los átomos de un mismo elemento ya no son exactamente iguales, pues pueden diferir en su masa, como lo demuestra la existencia de isótopos.
- 4.4. Como el peso atómico es, en realidad, el peso atómico medio, teniendo en cuenta la masa atómica de los isótopos y su abundancia relativa, se tendrá:

$$0,99759 \times 15,995 = 15,956$$

$$0,00037 \times 16,999 = 0,006$$

$$0,00204 \times 17,999 = 0,036$$

$$\text{Peso atómico} \quad 15,998 \text{ uam}$$

- 4.5. Según las relaciones:

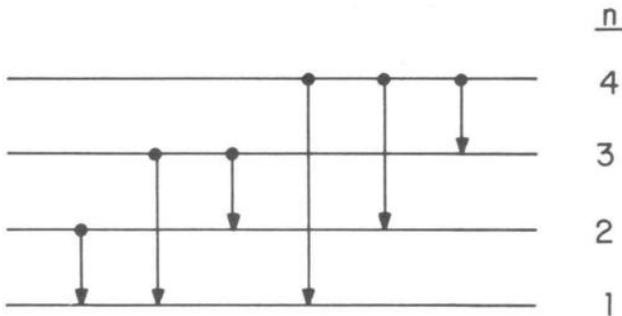
$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{y} \quad \frac{1}{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

resulta:

$$\lambda = 1,0 \times 10^{-16} \text{ cm}; \quad \frac{1}{\nu} = 1,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$$

- 4.6. Correcta: c). La emisión de electrones sólo ocurre si la energía de la luz incidente es superior a la energía de «atadura» del electrón al cristal metálico. Los espectros atómicos son discontinuos y, además, característicos de cada elemento. La constante de Rydberg es empírica por haber sido obtenida a través de la observación de unos fenómenos y no por deducciones matemáticas.
- 4.7. a) El hecho de que algunas de esas partículas, y muy pocas, sufrieran grandes desviaciones de casi 180°.

- b) Significa que los electrones en los átomos sólo pueden tener unos valores determinados de energía y no cualquier valor de la misma.
- 4.8. a) Cuando se calientan los átomos, los electrones absorben energía, con lo cual saltan a niveles más externos. Al volver de nuevo a los niveles más internos radiarán energía en forma de luz.
- b) Dependerá de la diferencia de energía de los dos niveles energéticos entre los que el electrón salta, puesto que de esa diferencia dependerá la frecuencia de la radiación emitida.
- 4.9. Correcta: c). Si representamos los cuatro niveles, resaltan seis saltos posibles del electrón y, por tanto, seis líneas (*).



- 4.10. Correctas: d) y e). Como salta de un nivel más externo a otro más interno, emitirá energía. El valor de la frecuencia es de $3,09 \times 10^{15}$ ciclos · seg $^{-1}$. El del número de ondas es $1,03 \times 10^5$ cm $^{-1}$ (no se puede dar en ciclos · seg $^{-1}$). Estos valores se obtienen simplemente aplicando la ecuación [2] o la [10].

(*) Para simplificar se han dibujado las diferencias energéticas entre niveles consecutivos como iguales. Sin embargo no es así, pues a medida que n aumenta esa diferencia disminuye.

TEMA 5

Estructura atómica (II)

ESQUEMA - RESUMEN

5.1. Insuficiencia del modelo atómico de Bohr:

- Necesidad de crear un nuevo modelo atómico.

5.2. Orígenes de la teoría mecano-cuántica:

- Naturaleza dual de la luz.
- Hipótesis de De Broglie: naturaleza dual de las partículas.
- Principio de indeterminación de Heisenberg. Idea de probabilidad.
- Relación entre densidad electrónica y probabilidad.

5.3. Modelo mecano-cuántico del átomo: ecuación de Schrödinger:

- Significado de la función de ondas ψ . Orbital.
- Relación entre orbital y probabilidad. Nube de carga y superficie límite de probabilidad.
- Números cuánticos: valores y significado.

5.4. Significado «físico» de los orbitales:

- Orbitales *s*. Distribución radial de la probabilidad. Simetría esférica.
- Orbitales *p*. Forma bilobulada. Orientación. Concepto de plano nodal.
- Orbitales *d*. Forma y orientación.

5.5. Modelo orbital y modelo de distribución de la probabilidad:

- Sus diferencias.

5.6. Niveles de energía:

- Su dependencia del número n para el átomo de hidrógeno.
- Interpretación de los espectros atómicos.

5.7. Atomos polielectrónicos:

- Dificultades en la resolución de la ecuación de Schrödinger.
- Métodos aproximados.
- Electrones internos y externos. Apantallamiento. Orbitales degenerados.

5.8. Conclusiones.

OBJETIVOS GENERALES DE APRENDIZAJE

En este Tema se pretende fundamentalmente que el alumno tome contacto con el modelo mecano-cuántico del átomo y con sus bases teóricas y que comprenda la necesidad de la formulación de este nuevo modelo atómico.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Justificar la necesidad de buscar un nuevo modelo atómico.
2. Explicar las dos naturalezas complementarias de la luz y la extensión de esta dualidad a cualquier partícula, propuesta por De Broglie.
3. Explicar el significado del principio de indeterminación de Heisenberg y el significado de probabilidad.
4. Indicar las ideas fundamentales del modelo mecano-cuántico del átomo, el significado de orbital y el nuevo origen de los números cuánticos.
5. Indicar la relación entre orbital y la probabilidad de encontrar al electrón en el átomo.
6. Dado el valor del número cuántico n , deducir todos los valores permitidos de l y de m , así como el número de orbitales posibles.
7. Definir: nube de carga, superficie de probabilidad, modelo orbital, distribución radial de la probabilidad, orbital degenerado, plano nodal y efecto pantalla.
8. Describir la forma y características de los orbitales s , p y d .
9. Explicar la diferencia entre órbita y orbital.
10. Señalar de qué depende la energía de los orbitales en el átomo de hidrógeno.
11. Explicar las dificultades para resolver la ecuación de ondas en los átomos polielectrónicos y la distinción en los mismos entre electrones externos e internos.
12. Señalar en los átomos polielectrónicos las diferencias energéticas entre los orbitales de un mismo número n .

5.1. INSUFICIENCIA DEL MODELO ATOMICO DE BOHR

El modelo atómico de Bohr conseguía explicar satisfactoriamente los espectros del átomo de hidrógeno y de los sistemas constituidos por un núcleo y un solo electrón (átomos e iones hidrogenoides, como deuterio, He^+ , Li^{2+} , etc.), pero no así los espectros atómicos de sistemas constituidos por más de un electrón. Por ello, era necesario elaborar una nueva teoría con la que se consiguiera explicar estos hechos experimentales. Es decir, reemplazar este modelo del átomo, que resultaba insuficiente, por un nuevo modelo. Volvemos así al esquema de la interrelación hecho experimental-teoría.

5.2. ORIGENES DE LA TEORIA MECANOCUANTICA DEL ATOMO

Este nuevo modelo fue el modelo mecanocuántico. Antes de tratarlo, estudiaremos sus orígenes teóricos.

En primer lugar, recordaremos cómo la luz puede considerarse compuesta por unos corpúsculos o fotones. Pero, al mismo tiempo, muchas de sus propiedades pueden sólo interpretarse en base a una naturaleza ondulatoria. Es decir, puede considerarse a la luz como de dos naturalezas complementarias: como partícula y como onda. En esto consiste la teoría de la *dualidad* de la luz.

Por otra parte, hay que tener en cuenta que:

- Según la teoría corpuscular, la densidad de fotones es proporcional a la intensidad de la luz.

- Según la teoría ondulatoria, la intensidad es proporcional al cuadrado del valor de la función de onda ψ (leer psi) que describe ese sistema ondulatorio.

Conjugando ambas teorías tendremos que, en definitiva, la densidad de fotones es proporcional a ψ^2 .

5.2.1. Hipótesis de De Broglie

El físico francés De Broglie en 1924 lanzó la hipótesis de que, de forma análoga a la luz, cualquier partícula en movimiento llevaría asociada una longitud de onda determinada. Así, en el caso concreto del electrón, un electrón en movimiento con una cantidad de movimiento —o momento— p , llevará asociada una longitud de onda λ , existiendo entre ambos la relación:

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

siendo:

$$p = mv$$

m : masa de la partícula.

v : velocidad de la partícula.

h : constante de Planck.

Es decir, el electrón también tendrá una naturaleza dual. Pero esto no significa que sea onda o partícula, sino que parte de su comportamiento puede explicarse empleando expresiones ondulatorias y parte, como si fuese partícula.

Esta dualidad se da en toda la materia, aunque en los objetos de gran masa la λ asociada es tan pequeña que no puede ni siquiera detectarse, por lo que sus propiedades se describen mejor como partículas materiales. Por el contrario, en los objetos sumamente pequeños, las propiedades se describen mejor por el carácter de onda.

(En este punto, intenten resolver el ejercicio de autocomprobación número 5.2.)

5.2.2. Principio de indeterminación (o de incertidumbre) de Heisenberg

Al intentar expresar en lenguaje matemático la relación entre la posición del electrón y su contenido energético, surge una primera dificultad. Esta fue expresada por Heisenberg, en 1927, de la siguiente forma: no se puede conocer *simultáneamente* la *posición exacta* del electrón y el valor *exacto de su momento* (o lo que es lo mismo, de su velocidad).

Esto significa que si en un instante dado hay una gran certeza en conocer el valor de su momento —es decir, el intervalo de error en conocer el momento, Δp , es muy pequeño—, habrá una gran incertidumbre en conocer su posición —es decir, el intervalo de error en conocer su posición, Δx , será muy grande—. Esta indeterminación es inherente al proceso de medición. Para medir la posición del electrón se emplea una radiación luminosa para que, cuando choque con el electrón, éste la refleje y pueda así «verse». Pero al chocar el fotón con el electrón la colisión misma produce un cambio en la velocidad de este último y, por tanto, en su momento.

Hay que sustituir, pues, la idea de posición o de momento exactos del electrón por la de *probabilidad* de tener una posición o un momento determinados. De esta forma, con este principio de indeterminación se introduce el concepto de probabilidad: a menor indeterminación, el intervalo de error es menor y la probabilidad es mayor. Hablar de una mayor probabilidad de encontrar al electrón en una posición determinada es lo mismo que decir que la densidad electrónica es mayor en dicha posición. Es decir, la densidad electrónica es proporcional a la probabilidad de que el electrón se encuentre en una posición.

Por otra parte, por la dualidad onda-partícula la densidad viene dada por ψ^2 . De ambas conclusiones se tendrán, en definitiva, que la probabilidad de encontrar al electrón en un punto será proporcional al cuadrado del valor en ese punto de la función de ondas, ψ , que describe el estado del electrón:

$$\text{probabilidad en el punto } (x,y,z) \dots | \psi_{(x,y,z)} |^2$$

(En este punto, intenten resolver el ejercicio de autocomprobación número 5.3.)

5.3. MODELO MECANOCUANTICO DEL ATOMO: ECUACION DE SCHRÖDINGER

Con todas estas premisas, los físicos alemanes Schrödinger y Heisenberg, en 1926, desarrollaron simultánea e independientemente este nuevo modelo del átomo. Nosotros seguiremos la teoría del primero, si bien atenderemos únicamente y de forma cualitativa a sus resultados, pero no a su desarrollo matemático, excesivamente complicado para el nivel de este curso.

Schrödinger encontró una expresión matemática que relacionaba las propiedades ondulatorias del electrón en el átomo con su contenido energético, y que le dotaba de una naturaleza dual. Consideró que la ecuación de ondas que definía el estado del electrón en el átomo era análoga a la ecuación de ondas que describe el movimiento vibratorio de una cuerda tensa (como es la de un violín). En esta ecuación de ondas no vamos a entrar, ni la escribiremos. Sólo interesa saber que viene expresada en términos de ψ , o *función de onda*, que es función de las coordenadas x , y , z . En la ecuación de ondas los términos conocidos son la masa del electrón, m , y su energía potencial, y las incógnitas son ψ y la energía total del sistema (por ello dota al electrón de una naturaleza dual, caracterizada por m y ψ).

NOTA: *Como aclaración para aquellos alumnos a los que les interese —aunque no es necesario para el estudio de este Tema— diremos que $\psi_{(x,y,z)}$ tiene el sentido de la «amplitud» de la onda para un valor determinado de x , y y z . Esta «amplitud» no es lo mismo que la amplitud característica de la onda o amplitud máxima, que tiene un valor constante.*

Esta ecuación de ondas se resuelve para obtener la expresión de ψ y los valores de la energía. Sólo es posible la resolución exacta de esta ecuación de ondas para el átomo de hidrógeno (un protón + un electrón). La resolución, aunque muy difícil y laboriosa, no es más que un problema matemático, perfectamente realizable.

En el desarrollo matemático se encontró que las soluciones de la ecuación están caracterizadas por tres parámetros o números cuánticos n , m y l . Además, se advirtió que no todas las soluciones eran físicamente aceptables, sino que había unas limitaciones matemáticas: sólo existían soluciones aceptables para valores determinados de estos

números cuánticos. A cada una de estas soluciones aceptables le corresponde un valor único y determinado de la energía, que queda así restringida o cuantizada por las mismas limitaciones matemáticas que ψ .

Cada solución concreta y aceptable para unos valores concretos de los números n , l y m , da la expresión de una función de onda determinada, ψ , que describe el estado de un solo electrón, y que es lo que se denomina *orbital*.

5.3.1. Significado de orbital

Estas funciones de onda, $\psi_{(x,y,z)}$, en sí mismas no tienen significado físico. Sin embargo, su cuadrado, $|\psi_{(x,y,z)}|^2$, sí. Como vimos en el apartado 2.2, esta expresión da directamente la probabilidad de encontrar al electrón en un punto de coordenadas x,y,z . De la misma manera, $\psi^2 \cdot dV$ será la probabilidad de encontrar al electrón en un volumen dV (diferencial de volumen), o lo que es lo mismo, la densidad electrónica en ese volumen.

El significado de la probabilidad y de la densidad electrónica pueden entenderse mejor con un sencillo símil físico.

Supongamos un átomo de hidrógeno ampliado a dimensiones macroscópicas. Está constituido por un protón alrededor del cual se mueve el electrón. Si pudiéramos hacer una gran cantidad de fotografías en distintos momentos, tendríamos el electrón en una posición diferente en cada uno de esos momentos. Si superpusiéramos todas esas fotografías, supuestas transparentes, haciéndoles coincidir por el núcleo, tendríamos alrededor de éste una serie de puntos que representan la posición del electrón en cada momento (fig. 5.1.a). A esta imagen se la denomina *densidad de probabilidad*, *densidad electrónica* o *nube de carga*.

Aquellas zonas con más puntos, más oscurecidas, serán zonas del espacio donde el electrón ha estado más veces. Es decir, donde la probabilidad de encontrar al electrón es mayor. El conjunto representa pues, las diferentes probabilidades de encontrar al electrón alrededor del núcleo.

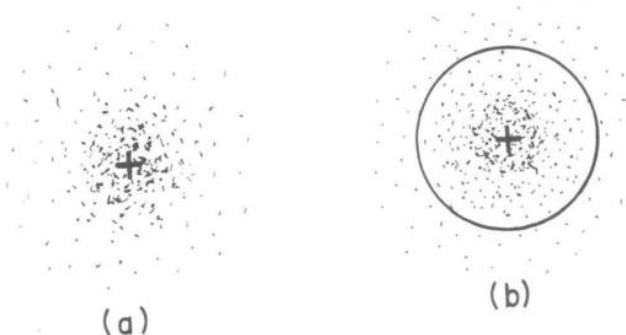


Fig. 5.1. a) Nube de carga. b) Superficie límite de probabilidad (corte transversal).

Muchas veces es muy conveniente trazar en esa nube de carga una superficie-imaginaria que una los puntos de igual probabilidad y que recoja en su interior la probabilidad del 90-99 por 100 de encontrar al electrón. Esta es la *superficie límite de probabilidad* (fig. 5.1.b), con la que se obtiene un modelo visual de la «forma» de la densidad electrónica y de la «forma» del orbital.

NOTA: *Muchas veces se utiliza el término de orbital para designar estos volúmenes de probabilidad, aunque en sentido estricto orbital sea la función de onda, ψ , y no la ψ^2 .*

5.3.2. Números cuánticos: valores y significado

Cada orbital lleva, pues, asociados unos valores determinados de los números n , l y m . Se emplea para ellos la misma nomenclatura que para los números cuánticos del modelo de Bohr que definían una órbita. Pero la diferencia es que esos números se han obtenido ahora matemáticamente y no como resultado de la cuantización de las energías del electrón, como en la teoría de Bohr.

Los valores de esos números y la relación entre ellos son también los mismos en ambos modelos (ver Tema 4). En la tabla 5.1 se representan los valores de esos números cuánticos y su nomenclatura. Se sigue manteniendo la antigua notación de los espectroscopistas (K , L , etc., y s , p , d , etc.). Los distintos orbitales se nombran con el valor del número n y la letra correspondiente al valor de l .

TABLA 5.1

Orbitales atómicos del átomo de hidrógeno hasta n=4

<i>n: nivel principal o piso o capa</i>	<i>l: subnivel</i>	<i>m</i>	<i>N.º orbitales en cada subnivel</i>	<i>n.º orbitales en cada piso n: n²</i>
1 ... K ...	0 ... s ...	0	uno	uno (1^2)
2 ... L ...	0 ... s ... 1 ... p ...	0, $\left\{ \begin{array}{l} -1 \\ 0 \\ +1 \end{array} \right.$..., tres	uno tres	cuatro (2^2)
3 ... M ...	$\left\{ \begin{array}{l} 0 ... s ... \\ 1 ... p ... \\ 2 ... d ... \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ -1 \\ 0 \\ +1 \\ -2 \\ 1 \\ 0 \\ +1 \\ +2 \end{array} \right. \dots$	uno tres cinco	nueve (3^2)
4 ... N ...	$\left\{ \begin{array}{l} 0 ... s ... \\ 1 ... p ... \\ 2 ... d ... \\ 3 ... f ... \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ -1 \\ 0 \\ +1 \\ -2 \\ 1 \\ 0 \\ +1 \\ +2 \\ -3 \\ 2 \\ -1 \\ 0 \\ +1 \\ +2 \\ +3 \end{array} \right. \dots$	uno tres cinco siete	dieciséis (4^2)

El número *s* (correspondiente al número cuántico de spin) aparece también matemáticamente, aunque con posterioridad, al aplicar la teoría relativista. Toma los valores $+1/2$ y $-1/2$.

En cuanto a lo que indican los números cuánticos, resulta que: n indica, aproximadamente, el «tamaño» del orbital; l , su «forma», y m está relacionado con la orientación del orbital en el espacio.

5.4. SIGNIFICADO «FISICO» DE LOS ORBITALES

5.4.1. Orbitales s

Estudiaremos un ejemplo de la solución particular en el átomo de hidrógeno de la ecuación de ondas para unos valores concretos de n , l y m . Consideremos el orbital $1s$, en el que $n=1$, $l=0$ y $m=0$. Al resolver la ecuación resulta que ψ_{1s} es función únicamente de r , distancia del electrón al núcleo. Por otra parte, la probabilidad de encontrar al electrón en una capa esférica de radio r , centro el núcleo y espesor dr (diferencial de r), como se muestra en la figura 5.2.a, será $\psi^2 4\pi r^2 dr$ (ya que el volumen de la capa esférica es $dV=4\pi r^2 dr$, y la probabilidad de encontrar al electrón en un volumen dv es $\psi^2 dV$, como ya hemos visto).

Representando esta probabilidad frente a la distancia al núcleo, r , resulta una curva que es lo que se denomina *distribución radial de la probabilidad*, y que para el orbital $1s$ tiene la forma que aparece en la figura 5.2.b. Se observa que la probabilidad máxima de encontrar al electrón se halla a una distancia r_o del núcleo. A distancias muy grandes la probabilidad es casi nula, ya que la curva tiende asintóticamente a cero.

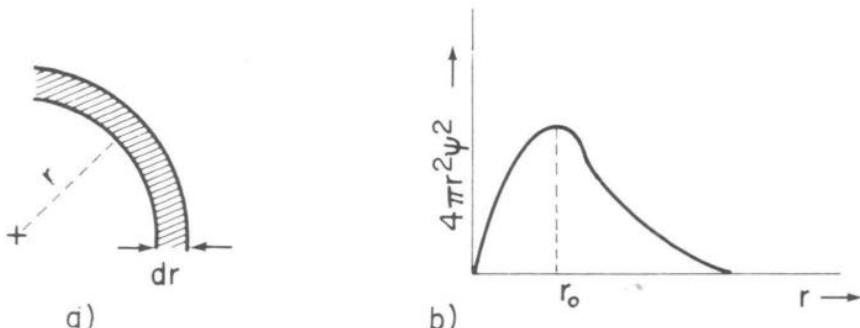


Fig. 5.2. a) Capa esférica. b) Distribución radical de la probabilidad del orbital $1s$ del átomo de hidrógeno.

Este valor r_o , calculado de esta forma matemáticamente en el átomo de hidrógeno, resultó ser de 0,529 Å. Dicho valor es el mismo que el que se obtuvo mediante la fórmula de Bohr (ver Tema 4). Sin embargo, hay que señalar la diferencia entre el concepto de órbita de Bohr y el de orbital de la teoría mecanocuántica. El radio de la órbita de Bohr tiene un valor fijo; es decir, el electrón sólo puede encontrarse —en el caso de la órbita $1s$ — a esa distancia r_o del núcleo.

La órbita es, pues, una zona *fija* del espacio donde únicamente puede hallarse el electrón. Por el contrario, el concepto de orbital está relacionado con la zona del espacio donde es *más probable* encontrar al electrón. La distancia donde esta probabilidad es máxima en el caso del orbital $1s$ es r_o , pero el electrón puede estar también a una distancia mayor o menor.

Si se traza la superficie límite de probabilidad para el orbital $1s$, resultaría una superficie esférica, ya que en definitiva ψ_{1s} es sólo función de la distancia al núcleo (fig. 5.1.b).

Análogamente, para el orbital $2s$ ($n=2$, $l=0$, $m=0$) se obtendrá una ψ que, aunque diferente, será también sólo función de r , y una superficie de probabilidad esférica. Para el orbital $3s$ se puede decir lo mismo. Generalizando, resulta que la «forma» de los orbitales s es esférica (aunque el término «forma» no sea del todo correcto y sólo se emplea para dar una idea más intuitiva del problema), y aumenta de tamaño con el valor de n .

5.4.2. Orbitales p

Tomando los valores $n=2$ y $l=1$, m podrá ser $+1$, 0 y -1 . Al resolver matemáticamente la ecuación de Schrödinger, se obtienen tres funciones de onda diferentes. Son los tres orbitales p : $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$.

Las funciones de onda resultantes, ψ_{2p_x} , ψ_{2p_y} y ψ_{2p_z} , son más complicadas que las de los orbitales s , y son funciones no sólo de la distancia al núcleo, r , sino de dos ángulos relacionados con la posición del electrón respecto a los ejes coordenados. Al representar las superficies de probabilidad respectivas, se tienen (fig. 5.3) unas figuras geométricas que ya no son esféricas, sino dos lóbulos simétricos, dirigidos a lo largo de cada eje coordenado (estando situado el núcleo

en el origen de coordenadas). La «forma» para los tres es igual, pero no la orientación en el espacio. En cada caso existe un plano en el que el valor de ψ es cero y, por tanto, la probabilidad de encontrar en él al electrón es nula: es lo que se llama un *plano nodal*. Así, para el orbital p_x es el plano XZ; para el p_y , el plano XY, y para el p_z , el plano YZ. El tamaño de los orbitales p también aumenta con el valor de n .

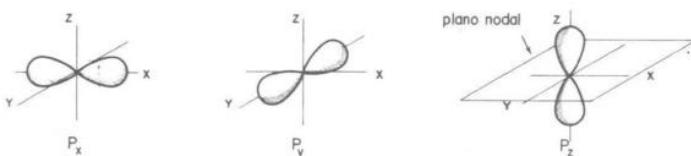


Fig. 5.3. Superficie de probabilidad de los orbitales p .

5.4.3. Orbitales d

Cuando $n=3$, l toma los valores 0, 1 y 2. Concretamente, en el caso de $l=2$, m puede tomar cinco valores diferentes. Al resolver la ecuación de ondas para los valores $n=3$, $l=2$ y $m=-2, -1, 0, +1, +2$, resultan cinco soluciones diferentes, correspondientes a los cinco orbitales tipo d , que suelen representarse como d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} , cuyas superficies de probabilidad aparecen representadas en la figura 5.4. Para los cuatro primeros la forma es análoga: dos pares de

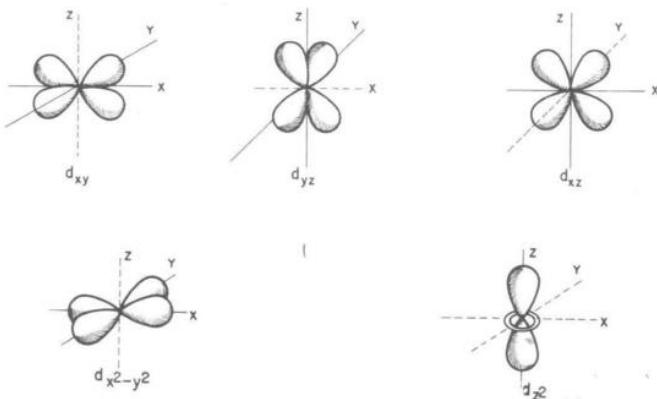


Fig. 5.4. Superficie de probabilidad de los orbitales d .

lóbulos situados en un mismo plano, perpendiculares entre sí, pero siendo diferente su orientación en el espacio. La superficie de probabilidad del orbital d_{z^2} consta sólo de un par de lóbulos alineados a lo largo del eje Z, y de un anillo situado en el plano XY.

5.5. MODELO ORBITAL Y MODELO DE DISTRIBUCION DE LA PROBABILIDAD

Hasta ahora hemos representado para los distintos orbitales las superficies de probabilidad (figs. 5.1, 5.3 y 5.4). Este es el *modelo de distribución de probabilidad*, que a lo largo del curso será empleado muy a menudo. Sin embargo, en algunas ocasiones, en lugar de ψ^2 se representa en el espacio la función ψ , con su superficie límite correspondiente. Es decir, lo que se representa no es ya la probabilidad, sino el orbital mismo (recuerden de este mismo Tema que ψ es lo que se denomina propiamente orbital): este es el *modelo orbital*.

Para los orbitales s este último modelo es también esférico. Sin embargo, para los orbitales p surgen diferencias respecto al modelo de probabilidad: son también dos lóbulos, aunque de forma algo distinta, orientados a lo largo de un eje coordenado (fig. 5.5), con un plano nodal, siendo un lóbulo positivo y el otro negativo (en el modelo de probabilidad los dos son positivos, pues el cuadrado de una función, como es ψ^2 , es siempre positivo).

Este modelo, aunque se utilice menos, es necesario tenerlo en cuenta.

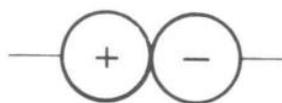


Fig. 5.5. Modelo orbital o superficial orbital de los orbitales p .

5.6. NIVELES DE ENERGIA

Cada solución aceptable de la ecuación de ondas u orbital, que llamaremos genéricamente ψ_i , lleva asociado un valor determinado de

la energía, E_i . Partiendo de la ecuación de Schrödinger se llega a la fórmula para los niveles energéticos del electrón en el átomo de hidrógeno:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2 n^2}$$

Esta fórmula es igual a la de Bohr (ver Tema 4). Cumple la condición de que la energía depende, en el átomo de hidrógeno, sólo del número n , y para cada valor de n resulta un único valor de la energía.

Por tanto, al resolver la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno, se llega a la conclusión de que el sistema sólo puede existir en unos estados estables determinados, cada uno de los cuales viene definido por una función de onda u orbital determinado y tiene una energía también determinada. El éxito de este modelo fue que al calcular con él los valores de la energía, éstos coincidieron con los obtenidos experimentalmente por métodos espectroscópicos.

5.7. ATOMOS POLIELECTRONICOS

Al intentar la solución de la ecuación de Schrödinger para átomos polielectrónicos, surgen grandes dificultades en su desarrollo matemático. Hay que considerar que ahora un determinado electrón no está sujeto solamente a la acción del núcleo, sino también a la de los demás electrones del átomo, por lo que habrán de tenerse en cuenta las distancias interelectrónicas. Todas estas variables tienen que ser traducidas al lenguaje matemático para introducirlas en la ecuación de ondas y es imposible obtener una solución exacta. Hay que acudir a *métodos aproximados*, para los que los computadores han resultado una ayuda muy eficaz.

Una aproximación consiste en considerar que el electrón que se estudia en este átomo polielectrónico está situado en el campo eléctrico creado por el núcleo y el efecto de los demás electrones. Resulta así que cada electrón del átomo viene definido por una determinada función de onda, ψ . La ψ_{total} del átomo sería el producto de las ψ respectivas de cada electrón. Salen aquí de nuevo, al resolverlo matemáticamente, los números n , l , m y s .

Al realizar un estudio matemático mediante curvas de distribución de probabilidad (igual que se hizo con el hidrógeno) resultó que:

- Los electrones están situados en capas más o menos concéntricas alrededor del núcleo.
- Los electrones más internos están muy próximos al núcleo, formando a su alrededor una especie de *pantalla*. Los electrones externos están mucho más separados. Al estar los electrones internos tan próximos al núcleo resulta como si la nube de carga estuviera sólo determinada por los electrones externos.

En el átomo de hidrógeno, como ya se dijo, los orbitales con un mismo número n (ns , np , nd , nf , ...) tienen igual energía, aunque su aproximación al núcleo no sea la misma. Sin embargo, en los átomos polielectrónicos la energía ya no será igual. El *apantallamiento* (o efecto pantalla) de los electrones internos disminuye la acción del núcleo sobre los electrones más externos. El electrón situado en un orbital s —que se encuentra más próximo al núcleo— sufrirá menos el efecto de este apantallamiento, y se necesitará más energía para separarlo que si estuviera situado en un orbital p ; en un orbital p se requerirá también más energía que en un orbital d , etc. No obstante, los orbitales p de un mismo número n tienen igual energía, así como los d o los f . Estos orbitales que corresponden al mismo contenido energético se llaman *orbitales degenerados*.

5.8. CONCLUSIONES

Lo que se pretende en este Tema es que se capte el sentido matemático de este modelo atómico. Se calculan con él las probabilidades de encontrar los electrones en unas posiciones determinadas, pero sin hacer ningún presupuesto sobre su naturaleza física, como se hizo en el modelo de Bohr.

El éxito de esta teoría radica en que con este método matemático se lograron interpretar los espectros atómicos. Por otra parte, el modelo mecanocuántico proporciona, mediante la «forma» de los orbitales, una idea para comprender la manera en que los electrones dan lugar a los enlaces, así como para predecir la geometría de las moléculas, como se estudiará en el Tema 10.

Términos y conceptos significativos definidos en este Tema

Dualidad de la luz; hipótesis de De Broglie; principio de incertidumbre de Heisenberg; probabilidad; densidad electrónica; función de onda; orbital; nube de carga; superficie límite de probabilidad; valores de los números cuánticos; significado de los números cuánticos; distribución radial de probabilidad; orbitales *s*, *p* y *d*; modelo orbital; energía de los orbitales; electrones internos y externos; efecto de pantalla; orbitales degenerados.

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 5.1. a) La teoría de Bohr tuvo inicialmente un gran éxito porque explicaba satisfactoriamente cierto hecho experimental. ¿Cuál era este hecho experimental?
b) ¿Por qué el modelo de Bohr fue rechazado y se hizo necesario construir una nueva teoría?
- 5.2. Ciertos elementos radiactivos emiten partículas α que tienen una energía de 4,8 MeV. Sabiendo que la masa de una partícula α es de $6,6 \times 10^{-24}$ g, ¿cuál es la longitud de onda de De Broglie asociada a una de esas partículas α ? Datos: $1 \text{ MeV} = 1,6 \times 10^{-6} \text{ erg}$; $\hbar = 6,6 \times 10^{-34} \text{ erg}\cdot\text{seg}$.
- 5.3. Supongamos que se consigue determinar la posición de un electrón, que se está moviendo a una velocidad de $1,0 \times 10^7 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$, con una precisión de 0,002 nm. Calcular la incertidumbre en la determinación de su cantidad de movimiento. Compárese con el valor de la cantidad de movimiento. Datos: la expresión matemática del principio de incertidumbre es $\Delta x \cdot \Delta p \geq h/4\pi$, en que Δx e Δp representan la incertidumbre o intervalo de error en la posición, x , y en la cantidad de movimiento, p , respectivamente, y h es la constante de Planck; masa del electrón: $9,1 \times 10^{-31} \text{ g}$.
- 5.4. De los orbitales s , p y d se afirma que:
- Todos tienen la misma «forma».
 - Los s tienen simetría esférica y los p tienen dos lóbulos de densidad electrónica.
 - Los cinco orbitales d tienen todos la misma «forma», diferiendo únicamente en su orientación en el espacio.
 - De los cinco orbitales d , cuatro corresponden a estados de igual energía, mientras que el d_{z^2} tiene energía diferente.
 - Los tres orbitales p tienen la misma «forma», diferiendo en su orientación en el espacio.
- 5.5. De los números n , l y m se afirma que:
- l determina la «forma» de un orbital.
 - m determina el número de lóbulos de densidad electrónica.

- c) l determina la «orientación» de los lóbulos.
 d) n determina el «tamaño» del orbital.
 e) m determina el «tamaño» del orbital.
- 5.6. ¿Cuáles de las siguientes combinaciones de los números n , l , m y s no representan soluciones permitidas de la ecuación de ondas?
- | | n | l | m | s |
|----|-----|-----|-----|------|
| a) | 2 | 0 | 3 | -1/2 |
| b) | 2 | 0 | 0 | +1/2 |
| c) | 2 | 1 | -1 | +1/3 |
| d) | 4 | 3 | 3 | -1/2 |
| e) | 5 | 6 | 1 | +1/2 |
- 5.7. Explicar muy brevemente qué representa la solución, ψ , de la ecuación de ondas, y su cuadrado, ψ^2 .
- 5.8. Explicar brevemente los siguientes conceptos:
- Orbitales degenerados.
 - Plano nodal.
- 5.9. Indicar si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones, justificando brevemente la respuesta:
- La probabilidad de encontrar al electrón del átomo de hidrógeno en el orbital $2p_x$ depende únicamente de la distancia al núcleo.
 - La ecuación de Schrödinger puede resolverse fácilmente para átomos con más de un electrón.

ACTIVIDADES COMPLEMENTARIAS RECOMENDADAS

Si desean aclaraciones sobre el planteamiento y desarrollo matemático de la ecuación de Schrödinger —a nivel muy sencillo—, pueden consultar el capítulo 8 de la Ref. bibliográfica número 2. Asimismo, si disponen de tiempo suficiente, se les sugiere las lecturas siguientes: W. Heisenberg, *La imagen de la naturaleza en la física actual*, Ed. Ariel, Barcelona (1976); A. Rañada, *Causalidad, determinismo e indeterminismo*, Ciencia y pensamiento, 2, 6 (1980).

SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 5.1. a) Los espectros del átomo de hidrógeno y de los sistemas constituidos por un núcleo y un solo electrón.
- b) Porque el modelo de Bohr fallaba al intentar explicar los espectros de átomos con más de un electrón.
- 5.2. La longitud de onda de De Broglie viene dada por $\lambda = h/mv$. Como la energía de esas partículas es energía cinética, podemos de ahí obtener el valor de v :

$$\frac{1}{2} mv^2 = 4,8 \text{ MeV} = 7,7 \times 10^{-6} \text{ erg}$$

$$v = \sqrt{\frac{2 \times 7,7 \times 10^{18}}{6,6}} = 1,5 \times 10^9 \text{ cm} \cdot \text{seg}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{6,6 \times 10^{-27}}{6,6 \times 10^{-24} \times 1,5 \times 10^9} = 6,6 \times 10^{-13} \text{ cm} = 6,6 \times 10^{-6} \text{ nm}$$

- 5.3. La cantidad de movimiento, p , será:

$$p = mv = 9,1 \times 10^{-28} \text{ g} \times 1,0 \times 10^7 \text{ cm} \cdot \text{seg}^{-1} \simeq 10^{-20} \text{ g} \cdot \text{cm} \cdot \text{seg}^{-1}$$

Δp será, como mínimo:

$$\Delta p = \frac{h/4\pi}{\Delta x} = \frac{6,6 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{seg}/12,56}{0,002 \times 10^{-7} \text{ cm}} \simeq 0,3 \times 10^{-17} \text{ g} \cdot \text{cm} \cdot \text{seg}^{-1}$$

Como puede apreciarse, la incertidumbre de p , Δp , es mucho mayor que el valor de p , del orden de unas 300 veces mayor.

- 5.4. Correctas: b) y e). La «forma» de las superficies de probabilidad son distintas (en los orbitales s son esféricas y en los p y d son en lóbulos). De los cinco orbitales d , sólo cuatro tienen la misma «forma», pero todos corresponden a estados energéticos iguales.
- 5.5. Correctas: a) y d). Porque el número l determina la «forma» del orbital; el número m determina su orientación en el espacio, y el n su «tamaño».

- 5.6. No representan soluciones permitidas a), c y e). En a) el valor de m es incorrecto, porque, impuesto por l , sólo puede valer 0; en c) es incorrecto s , pues sólo puede valer $+1/2$ ó $-1/2$; en e) es incorrecto l , pues sólo puede valer de 0 a $n-1$.
- 5.7. ψ es una función que describe el estado en el átomo de un solo electrón. ψ^2 indica cuál es la probabilidad de encontrar al electrón en una posición determinada del espacio.
- 5.8. a) Orbitales que, siendo diferentes, corresponden a estados energéticos iguales.
d) Superficie donde la probabilidad de encontrar al electrón es nula.
- 5.9. a) Falso: porque al resolver la ecuación de Schrödinger para los valores de $n=2$, $l=1$ y $m=1$ se obtiene una ecuación en la que ψ resulta función no sólo de la distancia al núcleo, r , sino también de los ángulos que determinan la posición respecto a los ejes coordenados.
b) Falso: la ecuación de ondas no puede resolverse fácilmente para átomos con más de un electrón, ya que hay que considerar no sólo la acción del núcleo sobre un determinado electrón, sino también la acción de los demás electrones.

T E M A 6

Clasificación periódica, configuración electrónica y propiedades de los elementos

ESQUEMA - RESUMEN

- 6.1. Clasificaciones de los elementos: sistemas periódicos.
 - Según el peso atómico: tablas periódicas de Meyer y Mendeleiev.
 - Según el número atómico: experimento de Moseley. Sistema Periódico actual.
- 6.2. Distribución de los electrones en los átomos:
 - Proceso de construcción.
 - Principio de energía mínima. Energía de los orbitales.
 - Principio de exclusión de Pauli.
 - Principio de máxima multiplicidad o regla de Hund.
- 6.3. Configuración electrónica y situación en el Sistema Periódico:
 - Justificación del Sistema Periódico.
 - Distintos grupos de elementos del Sistema Periódico.
 - Configuración electrónica externa de cada grupo.
 - Relación entre la configuración electrónica externa y las propiedades químicas.
- 6.4. Propiedades periódicas:
 - Radio atómico.
 - Energía de ionización. Sucesivas energías de ionización.
 - Afinidad electrónica. Sucesivas afinidades electrónicas.
 - Electronegatividad. Escalas.
 - Metales y no metales. Su situación en la Tabla Periódica.
 - Carácter oxidante y reductor.

} Su variación en los períodos y en los grupos.

OBJETIVOS GENERALES DE APRENDIZAJE

Los objetivos generales perseguidos en este Tema son que el alumno determine la configuración electrónica de los elementos, sea capaz de situarlos en el Sistema Periódico y prediga algunas de sus propiedades más importantes.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Indicar el fundamento de las primeras clasificaciones de los elementos químicos.
2. Explicar el significado e importancia del experimento de Moseley.
3. Representar la estructura del Sistema Periódico actual.
4. Enunciar las reglas de distribución de los electrones en los átomos en su estado fundamental.
5. Deducir la configuración electrónica de cualquier elemento, dado su número atómico, e indicar a qué familia y período pertenece.
6. Clasificar un elemento, dada su posición en la Tabla Periódica.
7. Explicar la relación entre las propiedades químicas de los elementos y la configuración electrónica.
8. Definir las propiedades periódicas de radio atómico, energía de ionización, afinidad electrónica, electronegatividad y carácter metálico, y razonar su variación en el Sistema Periódico.
9. Dada una serie de elementos, ordenarlos según la magnitud, a nivel cualitativo, de esas propiedades periódicas.
10. Predecir algunas de las propiedades químicas de un elemento en base a su configuración electrónica o en base a su posición en el Sistema Periódico.

6.1. CLASIFICACION DE LOS ELEMENTOS: SISTEMAS PERIODICOS

Antes de conocerse la estructura atómica se habían ya realizado múltiples intentos de clasificar los elementos, aunándolos en grupos de propiedades parecidas. Los primeros en lograr un éxito más completo fueron Meyer y Mendeleiev, quienes ordenaron los elementos según su peso atómico creciente y los agruparon en base a las propiedades físicas semejantes (Meyer) o en base a las químicas (Mendeleiev). Ambos, aunque prácticamente al mismo tiempo (1869), lo realizaron de forma independiente.

Mendeleiev construyó así una tabla periódica que condujo a buenos resultados, aunque presentaba algunos errores en cuanto a la correlación de propiedades análogas. No obstante, estos científicos dejaron sentadas las bases para la clasificación definitiva de los elementos, clasificación surgida, como hemos visto, de modo plenamente empírico. Mendeleiev, incluso, llegó a predecir las propiedades de elementos aún desconocidos, y para ellos dejó «huecos» en su tabla periódica para que fueran ocupados al ser descubiertos. Este es el caso del germanio, por ejemplo.

Fue después Moseley, discípulo de Rutherford, quien en 1912 condujo al actual sistema periódico, al ordenar los elementos, no por su peso atómico, sino por su número atómico creciente. Se basó en un sencillo experimento: cuando exponía los elementos a la acción de los rayos catódicos (constituidos, como se vio en el Tema 4, por una corriente de electrones), esos elementos emitían a su vez unas radiaciones

electromagnéticas, denominadas rayos X. Se obtenía así el espectro de Rayos X de cada uno de esos elementos.

NOTA: *Al bombardear un átomo con una potente corriente de electrones, algunos electrones de las capas más internas de ese átomo pueden ser arrancados del mismo. Los electrones más externos pasan entonces a ocupar esos huecos, emitiendo una energía en forma de radiación, o rayos X. Las frecuencias de esas radiaciones lógicamente serían proporcionales a la carga nuclear.*

Moseley observó que la frecuencia de una raya determinada del espectro de rayos X dependía de un número entero cuyo valor aumentaba de uno en uno, según el número de orden del elemento en la Tabla Periódica (o número atómico). De esto dedujo que ese número atómico sería igual al número de unidades eléctricas del núcleo.

Esta correspondencia entre la frecuencia, ν , y el número atómico, Z , la obtuvo experimentalmente porque al representar $\sqrt{\nu}$ frente a Z resultaba una línea recta (fig. 6.1). Es decir, $\sqrt{\nu} \approx f(Z)$.

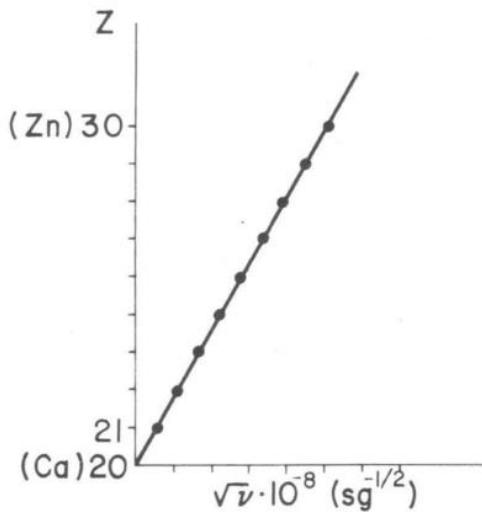


Fig. 6.1. Representación gráfica de Moseley.

Este hecho le llevó a pensar que el número atómico estaba en íntima conexión con el comportamiento del átomo y, que, por tanto, re-

sultaría más conveniente ordenar los elementos según su carga nuclear. El éxito de esta idea fue completo: con la nueva tabla periódica se corrigieron las anomalías existentes en la de Mendeleiev. Los elementos de propiedades parecidas se colocaron en la misma columna, y después de algunas variaciones en la forma, se llegó a la tabla o sistema periódico actual, de Werner, o sistema periódico largo (fig. 6.2), que consta de 18 columnas (familias o grupos) y de siete períodos (líneas horizontales). La importancia de la clasificación periódica es enorme, pues permite deducir muchas propiedades de los elementos —como veremos en este mismo Tema— según su posición en el Sistema Periódico.

6.2. DISPOSICION DE LOS ELECTRONES EN LOS ATOMOS

Será necesario saber ahora cómo se van disponiendo los electrones en los átomos siguiendo el orden creciente de sus números atómicos. Es decir, conocer la *configuración electrónica* de un determinado átomo dado su número atómico. Para ello, consideraremos que los orbitales de los átomos polielectrónicos son análogos a los del hidrógeno, aunque no sean idénticos.

Para construir la configuración electrónica de los átomos en su estado normal o fundamental (el de menor energía), se aplica el *proceso de construcción* o de «aufbau» (en alemán, construcción), que a su vez se basa en las siguientes normas:

a) *Principio de energía mínima*: en el átomo en estado normal los electrones se colocan en los orbitales disponibles de menor energía. Estos niveles energéticos se conocen a partir de los datos experimentales suministrados por los espectros atómicos, siguiendo este orden según su energía:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p$$

Hay que destacar que para un mismo valor de n , el orden energético de los orbitales es $s < p < d$ (excepto en el hidrógeno, en que tienen la misma energía) y que los orbitales $3d$ tienen mayor energía que el $4s$, los $4d$ mayor que el $5s$, los $4f$ mayor que los $5p$ y que el $6s$, etc. (aunque estas secuencias energéticas entre los subniveles no se cumplan exactamente para todos los elementos).

Fig. 6.2. Tabla periódica actual.

IA																O														
1 H 1,00797	4 Be 9,0122															2 He 4,0026														
3 Li 6,939	11 Na 22,9898	IIA		IIIB		IVB		VB		VIB		VIIB		VIIIB		IB		IIB		IIIA		IVA		VA		VIA		VIIIA		
19 K 39,102	20 Ca 40,08	21 Sc 44,956	22 Tl 47,90	23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,9380	26 Fe 55,847	27 Co 58,9332	28 Ni 58,71	29 Cu 63,54	30 Zn 65,37	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,9216	34 Se 78,96	35 Br 79,909	36 Kr 83,80	5 B 10,811	6 C 12,01115	7 N 14,0067	8 O 15,9994	9 F 18,9984	10 Ne 20,183							
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,905	40 Zr 91,22	41 Nb 92,906	42 Mo 95,94	43 Tc (99)	44 Ru 101,07	45 Rh 102,905	46 Pd 106,4	47 Ag 107,870	48 Cd 112,40	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,9044	54 Xe 131,30	13 Al 26,9815	14 Si 28,086	15 P 30,9738	16 S 32,064	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948							
55 Cs 132,905	56 Ba 132,905	57 * La 137,34	72 Hf 138,91	73 Ta 178,49	74 W 180,948	75 Re 183,85	76 Os 186,2	77 Ir 190,2	78 Pt 192,2	79 Au 195,09	80 Hg 196,967	81 Tl 200,59	82 Pb 204,37	83 Bi 207,19	84 Po 208,980	85 At (210)	86 Rn (222)													
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 † Ac (227)	104 Ku (257)	105 Ha (260)	* Serie de los lantánidos																									
					58 Ce 140,12	59 Pr 140,907	60 Nd 144,24	61 Pm (147)	62 Sm 150,35	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,924	66 Dy 162,50	67 Ho 164,930	68 Er 167,26	69 Tm 168,934	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97												
					† Serie de los actínidos																									
					90 Th 232,038	91 Pa (231)	92 U 238,03	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (249)	99 Es (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 No (253)	103 Lr (257)												

b) *Principio de exclusión de Pauli*: en un mismo átomo nunca puede haber dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales. Este principio fue establecido por el físico suizo Pauli en 1925, tras numerosas observaciones de los espectros atómicos. Por ejemplo, si en un átomo hay dos electrones que tienen iguales los números n , l y m , habrán de tener el número s diferente. De aquí se deduce que existe una limitación para el número de electrones que pueden ocupar un mismo orbital: únicamente podrá haber dos electrones —con spines opuestos o *antiparalelos*—, ya que el número s sólo puede tomar dos valores distintos, $+1/2$ y $-1/2$ (el spin se representa por una pequeña flecha, \uparrow , y el spin opuesto, por otra de sentido contrario, \downarrow). Como en un nivel de número cuántico principal n hay n^2 orbitales (ver Tema 5), podrán existir en ese piso $2n^2$ electrones como máximo.

c) *Regla de Hund* (o principio de máxima multiplicidad): cuando una serie de orbitales degenerados (p , d ó f) se están completando, los electrones se distribuyen manteniéndose con spines paralelos, mientras esto sea posible. Por ejemplo, si se colocan dos electrones en los orbitales $2p$, habría en principio tres posibilidades (fig. 6.3). Pero en el estado fundamental la disposición es la (a) según esta regla, pues es la más estable (en las otras dos los spines no son paralelos). Esta es una regla empírica, nacida de la aportación de los datos experimentales.

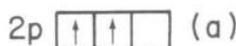


Fig. 6.3. Disposición de los electrones en orbitales degenerados.

Teniendo en cuenta estas normas, se podrá construir la configuración electrónica de cualquier elemento en su estado normal. Cuando al átomo se le comunica una energía, algunos electrones podrán sal-

tar a orbitales superiores o contradirán la regla de Hund, con lo cual pasará a un estado excitado.

NOTA: *Se denominan electrones apareados a los que ocupan un mismo orbital (sus spins son opuestos) y electrón desapareado o solitario, al que ocupa él solo un orbital.*

(En este punto, intenten resolver el ejercicio de autocomprobación número 6.4.)

6.3. CONFIGURACION ELECTRONICA Y SITUACION EN EL SISTEMA PERIODICO

Con todo lo anterior se puede ya representar la configuración electrónica de los elementos según su situación en el sistema periódico; es decir, se puede *justificar* éste. Como puede observarse en la figura 6.2, el primer período tiene sólo dos elementos: el hidrógeno ($Z=1$) y el helio ($Z=2$). Las configuraciones electrónicas serán: $H(1s^1)$ y $He(1s^2)$. El siguiente período consta ya de más elementos, concretamente de ocho. Comienza por el litio, ($1s^22s^1$), y termina en el neón, ($1s^22s^22p^6$).

Para abreviar, la configuración electrónica puede escribirse también indicando solamente los electrones de la última capa, mientras que los de las capas internas, que están llenas, se representan con las letras correspondientes, K, L, M, ..., o bien con el símbolo del gas noble (grupo 0) precedente. Así, el tercer período —en el que también hay ocho elementos— comienza por el sodio, ($K,L)3s^1$ ó ($Ne)3s^1$, y termina en el argón, ($1s^22s^22p^63s^23p^6$).

En el período cuarto existen diez elementos más que en los anteriores. Comienza por el potasio, ($Ar)4s^1$, y continúa con el calcio, pero al llegar al elemento de $Z=21$, el escandio, el electrón siguiente no se coloca en un orbital $4p$, sino que lo hace en el disponible de menor energía, uno de los $3d$: escandio, ($Ar)4s^23d^1$. Empieza así un conjunto de diez elementos en los que se van introduciendo hasta un total de diez electrones en los cinco orbitales $3d$. Cuando estos orbitales $3d$ ya se han llenado en el cinc, el siguiente electrón pasa a un orbital $4p$ —galio, ($Ar)4s^23d^{10}4p^1$ —, hasta llegar al kriptón. En el pe-

ríodo quinto ocurre algo análogo, pues hay también dieciocho elementos.

El período sexto comienza con el cesio, $(Xe)6s^1$, y al llegar al elemento de $Z=57$, el lantano, el electrón correspondiente se introduce en un orbital $5d$: lantano, $(Xe)6s^25d^1$. Pero el siguiente electrón no ocupará un orbital $5d$, sino un orbital $4f$, de menor energía. Comienza así una nueva serie en la que se van llenando esos siete orbitales $4f$ y que comprenderá, por tanto, catorce elementos, desde el cerio, $(Xe)6s^25d^04f^2$, hasta el lutecio, $(Xe)6s^25d^14f^{14}$. Al llegar al elemento siguiente, el electrón se vuelve a colocar en un orbital $5d$ y, así sucesivamente, hasta el mercurio, $(e)6s^24f^{14}5d^{10}$. El período termina en el radón, $(Xe)6s^24f^{14}5d^{10}6p^6$.

En el séptimo y último período vuelve a suceder lo mismo: al llegar al actinio, $(Rn)7s^26d^1$, y pasar al elemento siguiente, el electrón se sitúa en un orbital $5f$, comenzando así otra serie de catorce elementos, que termina en el laurencio, $(Rn)7s^25d^15f^{14}$. Estos elementos son inestables, no existiendo muchos de ellos en la naturaleza (los últimos, a partir del uranio, han sido obtenidos en el laboratorio en procesos radiactivos, llegándose así también a sintetizar los elementos de Z 104 y 105, e, incluso, los de Z 106, 107 y 109, de vida muy efímera, en los que los electrones ya se van situando en los orbitales $6d$).

Como resumen, diremos que en el sistema periódico pueden distinguirse los siguientes tipos de elementos:

- *Elementos de los grupos principales*: son ocho grupos, IA, IIA, del IIIA al VIIA, y el 0. Es decir, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, grupos del boro, del carbono, del nitrógeno, del oxígeno (o anfígenos), halógenos y gases nobles, respectivamente.
- *Elementos de transición*: series de diez elementos de las columnas IIIB hasta IIB, en los períodos 4, 5 y 6 (primera, segunda y tercera series de transición, respectivamente). En el período 7 la serie de transición está incompleta, acabándose el sistema periódico. En todos estos elementos de transición se están llenando los orbitales d de la penúltima capa, $(n-1)d$.
- *Elementos de transición interna*: series de catorce elementos, situada cada serie en los períodos 6 y 7. En ellos se están lle-

nando los orbitales f de la antepenúltima capa, $(n-2)f$. No tienen cabida en la tabla periódica, por lo que se sitúan fuera de ella. Estarían incluidos dentro de las casillas del lantano y del actinio, por lo que también se denominan lantánidos y actínidos, respectivamente.

Cada período comienza, pues, por un metal alcalino (excepto el primero, que comienza por el hidrógeno) y termina en un gas noble. Examinando las configuraciones electrónicas externas —es decir, los orbitales más externos, de mayor energía— de cada grupo del sistema periódico, resulta que son:

- metales alcalinos: ns^1
- metales alcalinotérreos: ns^2
- metales de transición: $ns^2(n-1)d^{variable}$
- metales de transición interna: $ns^2(n-1)d^{0-2}(n-2)f^{variable}$
- grupo del boro: ns^2np^1
- grupo del carbono: ns^2np^2
- grupo del nitrógeno: ns^2np^3
- anfígenos: ns^2np^4
- halógenos: ns^2np^5
- gases nobles: ns^2np^6

El número n del nivel más externo es igual al número del período. En los elementos de transición y en los lantánidos y actínidos, en algunos casos hay pequeñas alteraciones en la ocupación de los orbitales más externos, debido a que las diferencias energéticas entre éstos son sumamente pequeñas, pero, en general, las configuraciones electrónicas son las indicadas.

Resulta así que todos los elementos situados en una misma columna tienen igual configuración electrónica externa. Por otra parte, en el sistema periódico los elementos se encuentran ordenados de tal forma que en la misma columna están situados los de propiedades químicas parecidas. Luego, de lo anterior se puede deducir que las *propiedades químicas* dependerán de la configuración electrónica externa; es decir, de los electrones que ocupan los orbitales de mayor energía. Por esto es muy frecuente representar la estructura atómica según el simbolismo de Lewis: con el símbolo del elemento, indicando so-

lamente los electrones externos (químicamente los más importantes) por puntos, e ignorando los internos. Ej.: Li, :Cl:, etc. Estos electrones externos se denominan también *electrones de valencia* por intervenir en la formación de los enlaces químicos, como se verá más adelante (Temas 7, 8 y 11).

Hay que hacer notar que en los elementos de transición de un mismo período el número de electrones del orbital más externo es igual — ns^2 —, por lo que habrá gran semejanza en sus propiedades químicas, siendo casi mayor dicha semejanza en sentido horizontal (el mismo período) que en sentido vertical (el mismo grupo). Este mismo fenómeno ocurre en los elementos de transición interna y, además, mucho más acusadamente, ya que los elementos de cada una de esas series poseen aún más orbitales externos con el mismo número de electrones, $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{0-2}ns^2$.

Por último, los gases nobles tienen completos los orbitales externos. Como, por otra parte, la experiencia demuestra que son elementos muy poco reactivos, puede atribuirse esa gran estabilidad a la configuración electrónica completa. Al dirigirse todo en la naturaleza hacia un estado de máxima estabilidad, los demás elementos tenderán a esta configuración de gas noble, o lo que es lo mismo, a tener completos sus orbitales más externos. Esto justificará muchas de sus propiedades, como se estudiará más adelante.

(En este punto, intenten resolver los ejercicios de autocomprobación números 6.1 y 6.6.)

6.4. PROPIEDADES PERIODICAS

Al analizar un período de izquierda a derecha, se observa que existe una gradación en muchas de las propiedades de los elementos que lo integran al ir aumentando el número atómico; es decir, al ir aumentando el número de electrones externos. Hay, pues, una periodicidad en las propiedades en cada línea horizontal del sistema periódico. Este hecho está de acuerdo con la *ley de periodicidad* enunciada ya por Mendeleiev y obtenida de una forma meramente empírica: las propiedades de los elementos no son arbitrarias, sino que dependen de su estructura y varían con el peso atómico de modo sistemático.

Ahora ya estamos en disposición de comprender que no dependen del peso atómico, sino del número y disposición de los electrones externos. A continuación, se estudiarán algunas de las más importantes de estas propiedades periódicas.

6.4.1. Radio atómico

Como no es posible medir el radio atómico de un elemento aislado, para estudiar su variación en el sistema periódico (S.P.) se acude a la representación gráfica del volumen atómico —obtenido según el cociente masa atómica/densidad del elemento— frente al número atómico (fig. 6.4). Así, se observa que en un mismo período el elemento de mayor volumen atómico es el metal alcalino y que a medida que se avanza en ese período va disminuyendo, con ligeras irregularidades, para volver a aumentar al llegar al metal alcalino del período siguiente y que, además, tiene un volumen superior al del metal alcalino anterior.

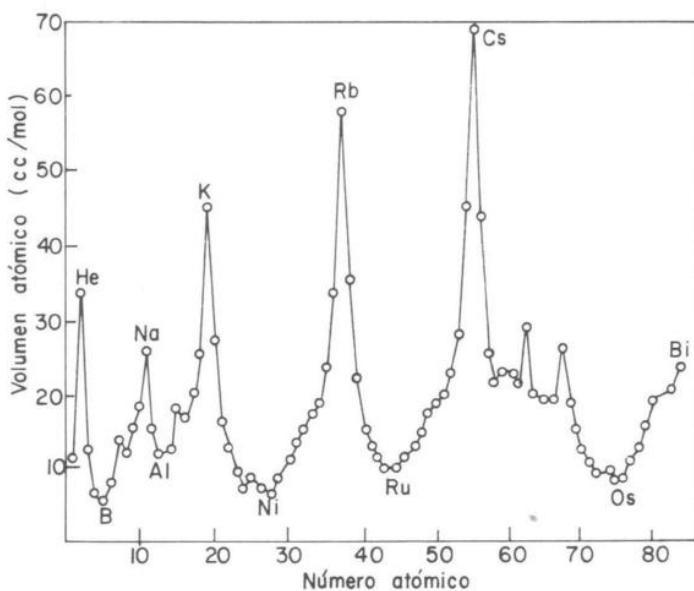


Fig. 6.4. Variación del volumen atómico con el número atómico.

Estas variaciones en el S.P. pueden interpretarse de una forma teórica: a) en un mismo grupo, el radio atómico aumentará con el número cuántico principal, n , de la capa externa; es decir, al descender en ese grupo; b) en un mismo período, todos los elementos tienen el mismo n externo, pero al avanzar hacia la derecha va aumentando la carga positiva del núcleo por adición sucesiva de un protón. Como la carga positiva del núcleo está muy concentrada en un espacio muy pequeño, el campo eléctrico creado por ella aumenta mucho, con lo cual atrae más a los electrones y las capas electrónicas se «comprimen». Por tanto, al avanzar en un período el radio, en general, disminuye.

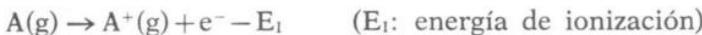
Esta secuencia general también puede explicarse atendiendo, simplemente, a la fórmula clásica del radio de Bohr (ver Tema 4):

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m Z e^2}$$

(r es directamente proporcional a n e inversamente proporcional a Z).

6.4.2. Energía de ionización

Se define como el cambio de entalpía al llevar el electrón más externo de un átomo gaseoso (es decir, el electrón unido con menos energía) hasta el infinito y producir así un ion positivo también en estado gaseoso, supuesto realizado este proceso a 0K:



Es un proceso endoérgico, pues hay que comunicar una energía para vencer la atracción electrostática del núcleo y «arrancar» ese electrón. Se mide experimentalmente por métodos espejoscópicos y se suele expresar el electrón-voltios por átomo y también en kilocalorías por mol o en kilojulios por mol ($1 \text{ eV/átomo} = 23 \text{ kcal/mol} = 96,5 \text{ kJ/mol}$). En definitiva, mide la tendencia de un átomo para formar iones positivos: cuanto menor sea la energía de ionización, será más fácil arrancarle un electrón y mayor será su tendencia a formar iones positivos.

Definida así, ésta será la primera energía de ionización. Al representar gráficamente los valores correspondientes a los elementos del S.P. en orden creciente del número atómico, Z (fig. 6.5), se observa cómo varía periódicamente: en un período aumenta con Z, siendo el gas noble el de mayor energía de ionización. Al pasar al siguiente período, el valor es inferior al del correspondiente elemento del mismo grupo del período anterior.

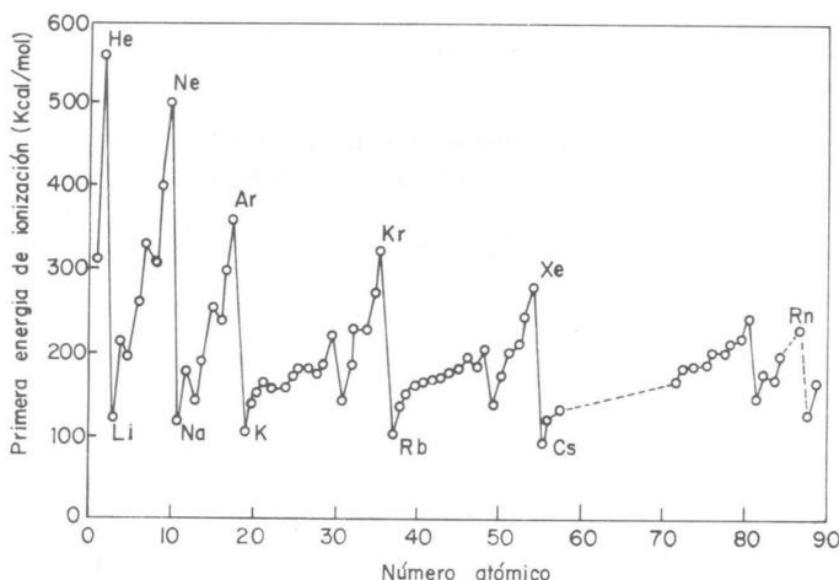


Fig. 6.5. Variación de la primera energía de ionización con el número atómico.

La justificación de estas regularidades es la siguiente: a) al descender en un grupo, el número n de la capa más externa aumenta y el radio atómico, también. Al estar más separado el electrón externo, la acción del núcleo sobre él es menor y se necesita menos energía para separarlo: la energía de ionización disminuye al descender en un grupo; b) en un período el número n es igual, pero de izquierda a derecha aumenta la carga nuclear, con lo cual la atracción del núcleo es mayor y la energía de ionización también aumenta en ese sentido. Existen algunas irregularidades en esta gradación, que se explican principalmente mediante el *efecto de apantallamiento* de los electrones internos o *efecto pantalla*. Como este apantallamiento disminuye el efecto de atracción del núcleo, lo que habrá de tenerse en cuenta

no es sólo la carga nuclear, Z , sino la *carga nuclear efectiva*, Z^* , resultado de sustraer a aquélla la acción de apantallamiento de los electrones internos: $Z^* = Z - \sigma$ (σ : constante de pantalla). Esta constante de pantalla no varía de forma regular, lo que será causa de esas pequeñas anomalías.

En definitiva, cuanto más abajo y a la izquierda del S.P. esté situado un elemento, su *energía de ionización será menor*. Por el contrario, cuanto más arriba y a la derecha, será mayor (fig. 6.6).

De la fórmula obtenida de la energía de un orbital:

$$E = -\frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m}{h^2 n^2}$$

se puede deducir lo mismo: es directamente proporcional a Z e inversamente proporcional a n , ya que la energía de ionización será igual a la energía del orbital que ocupa el electrón, cambiada de signo.

Existen también una segunda, tercera, etc., energías de ionización. Al ion A^+ podría arrancársele un nuevo electrón: $A^+ \rightarrow A^{2+} + e^- - E_{I_2}$, y a este ion A^{2+} , otro: $A^{2+} \rightarrow A^{3+} + e^- - E_{I_3}$. Se cumple, además, que $E_{I_1} < E_{I_2} < E_{I_3}$, etc., ya que al haber menos electrones la atracción del núcleo sobre ellos es mayor (tabla 6.1). Por este motivo, sólo son es-

TABLA 6.1

Energías de ionización de algunos elementos (kJ/mol)

Elemento	1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	5. ^a
Li	519	7.298	11.815		
Be	900	1.757	15.849	21.007	
B	799	2.427	3.660	25.026	32.827
C	1.088	2.352	4.620	6.223	37.831
N	1.402	2.858	4.578	7.475	9.445
O	1.314	3.388	5.301	7.469	10.990
F	1.682	3.374	6.050	8.408	11.023
Ne	2.079	3.952	6.122	9.370	12.177

tables, en general, los iones positivos con una o dos cargas, y es muy difícil obtener cationes con más de tres. Este salto en el valor de las sucesivas energías de ionización es más brusco cuando se rompe una estructura de gas noble, es decir, una configuración electrónica completa. Así, la segunda energía de ionización del litio es mucho mayor que la del berilio.

6.4.3. Afinidad electrónica

Es el cambio de entalpía en el paso de un electrón, con energía cinética cero, desde el infinito al orbital disponible de menor energía de un átomo gaseoso, para formar así un ion negativo también gaseoso, supuesto realizado este proceso a 0K:



Se trata, en general, de un proceso exoérgico, pues al aproximar cargas eléctricas opuestas (un electrón se aproxima al campo eléctrico positivo creado por el núcleo) se desprende una energía. Mide así la tendencia para formar iones negativos: a mayor afinidad electrónica más energía se desprende en ese proceso y mayor será la tendencia del elemento a formar iones negativos.

Es más difícil la determinación experimental de esta magnitud que la de las energías de ionización. También se mide en electrónvoltios, kilocalorías/mol o kilojulios/mol. Su variación en el S.P. es análoga a la de las energías de ionización —aunque con más irregularidades—, puesto que también aumenta con la atracción nuclear. Es decir, en general disminuye en un grupo cuando aumenta el número cuántico principal del orbital más externo y aumenta con el número atómico cuando n es el mismo (tabla 6.2). Por tanto, las mayores afinidades electrónicas corresponden a los elementos situados más arriba y a la derecha del S.P. (excluidos los gases nobles) (fig. 6.6).

Esta es la primera afinidad electrónica. Asimismo, existen unas segunda, tercera, etc., afinidades electrónicas, pero los procesos son ya endoérgicos, pues se aproxima un electrón a iones negativos, con lo cual habrá que vencer una repulsión electrostática.

TABLA 6.2

Afinidades electrónicas (primeras) de algunos elementos (KJ/mol) (en las afinidades electrónicas, excepcionalmente, se emplea el signo + cuando el proceso es exotérmico)

H (72)							
Li (60)	Be (-238)	B (23)	C (122)	N (0)	O (141)	F (322)	Ne (-29)
Na (53)						Cl (348)	
K (65)						Br (324)	
Rb (47)						I (295)	

6.4.4. Electronegatividad

Esta otra propiedad periódica, según la definición de Pauling, es el poder o tendencia de un átomo, dentro de una molécula, de atraer hacia sí los electrones de su enlace con otro átomo. Estará, pues, íntimamente relacionada con la energía de ionización y con la afinidad electrónica. Sin embargo, no se puede medir directamente, sino que se ha de hacer en *relación* a otro elemento. Por ello, hay dificultades en su determinación y se han establecido distintas escalas y definiciones:

a) *Escala de Mulliken*: es muy intuitiva, ya que define la electronegatividad, E_N , como media aritmética de la afinidad electrónica, E_A , y la energía de ionización, E_I , de un átomo: $E_N = \frac{1}{2} (E_A + E_I)$. Sin embargo, tiene el inconveniente de que E_A y E_I son diferentes en el átomo aislado a cuando se encuentra formando un compuesto.

b) *Escala de Pauling*: es más utilizada que la anterior (tabla 6.3) y su cálculo se basa en valores de energía de enlace, por lo que será estudiada más adelante (Tema 8).

En ambas escalas los valores numéricos de la electronegatividad son diferentes, pero los relativos son análogos. Según la definición de Mulliken, se deduce que los elementos de mayor energía de ionización y de mayor afinidad electrónica serán los de electronegatividad más elevada (fig. 6.6). Por ello, también habrá una variación periódica de la electronegatividad a lo largo del S.P. y en el mismo sentido de aquellas otras dos propiedades periódicas.

TABLA 6.3

Electronegatividades de Pauling

1 H 2.1	3 Li 1.0	4 Be 1.5	5 B 2.0	6 C 2.5	7 N 3.0	8 O 3.5	9 F 4.0	10 Ne —
11 Na 0.9	12 Mg 1.2							13 Al 1.5
19 K 0.8	20 Ca 1.0	21 Sc 1.3	22 Ti 1.5	23 V 1.6	24 Cr 1.6	25 Mn 1.5	26 Fe 1.8	27 Co 1.8
								28 Ni 1.8
								29 Cu 1.9
								30 Zn 1.6
								31 Ga 1.6
								32 Ge 1.8
								33 As 2.0
								34 Se 2.4
								35 Br 2.8
37 Rb 0.8	38 Sr 1.0	39 Y 1.2	40 Zr 1.4	41 Nb 1.6	42 Mo 1.8	43 Tc 1.9	44 Ru 2.2	45 Rh 2.2
								46 Pd 2.2
								47 Ag 1.9
								48 Cd 1.7
								49 In 1.7
								50 Sn 1.8
								51 Sb 1.9
								52 Te 2.1
								53 I 2.5
55 Cs 0.7	56 Ba 0.9	57-71 La-Lu 1.1-1.2	72 Hf 1.3	73 Ta 1.5	74 W 1.7	75 Re 1.9	76 Os 2.2	77 Ir 2.2
								78 Pt 2.2
								79 Au 2.4
								80 Hg 1.9
								81 Tl 1.8
								82 Pb 1.8
								83 Bi 1.9
								84 Po 2.0
								85 At 2.2
87 Fr 0.7	88 Ra 0.9	89-103 *	104 Ku —	105 Ha —				
		*	89 Ac 1.1	90 Th 1.3	91 Pa 1.5	92 U 1.7	93-103 Np-Lr 1.3	

6.4.5. Otras propiedades periódicas

La electronegatividad proporciona la explicación de muchas otras propiedades físico-químicas de los elementos. Sirve así para clasificarlos en dos grandes grupos, según la acción del núcleo sobre los electrones externos:

- *Elementos electronegativos o no metales*: elementos con tendencia a captar electrones y formar iones negativos, porque los valores de su energía de ionización y afinidad electrónica son altos, es decir, su electronegatividad es elevada. Tienen numerosos electrones externos.

- *Elementos no electronegativos o metales:* elementos con tendencia a perder electrones y formar iones positivos, porque su afinidad electrónica y energía de ionización y, por tanto, su electronegatividad, son bajas. Tienen pocos electrones externos.

Dentro de los metales hay que distinguir los metales de los grupos principales, los de transición y los de transición interna. Los metales más activos (es decir, los de mayor carácter metálico) son los situados más abajo y a la izquierda del S.P. (cesio, francio, etc.) y los no metales más activos, por el contrario, se hallan en la parte superior derecha, excluyendo a los gases nobles (flúor, cloro, oxígeno, etc.). Podría trazarse en el sistema periódico una línea divisoria, casi en diagonal, metales-no metales (fig. 6.6). Los elementos próximos a esta línea muestran muchas veces propiedades intermedias (semimetales o semiconductores).

El carácter metálico es también una propiedad periódica, ya que cada período comienza por un metal más activo, disminuyendo el carácter metálico al avanzar a la derecha. En un período largo existe siempre la secuencia de metal-metal de transición-no metal-gas noble.

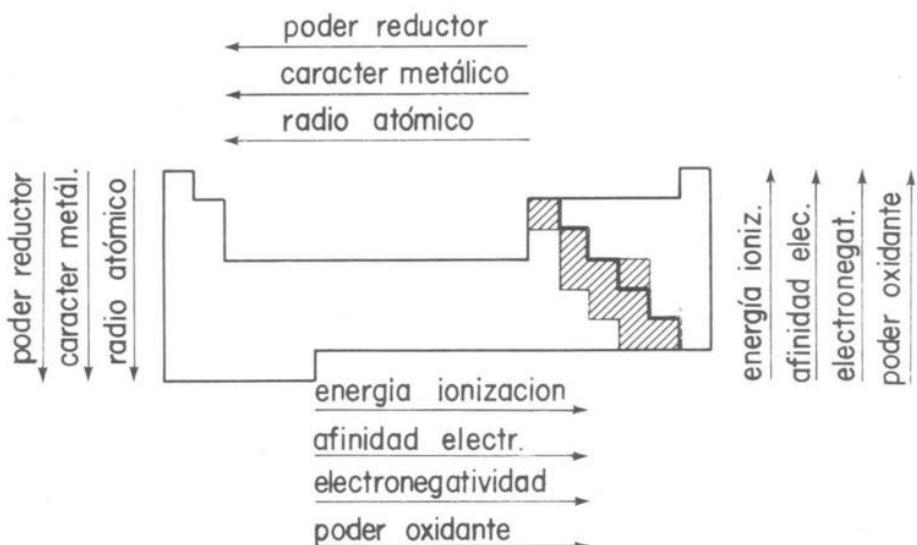


Fig. 6.6. Variación de algunas propiedades a lo largo de la Tabla periódica (///: elementos semimetálicos).

Otras muchas propiedades están también relacionadas con la variación de la electronegatividad. Tal es el caso del carácter *reductor* (relacionado con la capacidad de donar electrones) u *oxidante* (relacionado con la capacidad de captar electrones) de un elemento: los más electronegativos serán oxidantes y los metales, reductores. Los conceptos de oxidante y reductor serán definidos y tratados más ampliamente en el Tema 21.

Lo mismo ocurre con el carácter de los hidruros o con la acidez o basicidad de los compuestos hidroxigenados que forman los elementos, que, en definitiva, también dependen de su electronegatividad, como se analizará en el Tema 12.

Otra propiedad periódica importante es la valencia, que será tratada en los Temas 7 y 8.

(En este punto, intenten resolver los ejercicios de autocomprobación números 6.8 y 6.9.)

Términos y conceptos significativos definidos en este Tema

Tabla periódica; experimento de Moseley; rayos X; principio de mínima energía; principio de exclusión de Pauli; regla de Hund; spines antiparalelos; electrones apareados; electrón desapareado; proceso de construcción; configuración electrónica; grupo; período; elementos de los grupos principales; elementos de transición; elementos de transición interna; electrones de valencia; ley de periodicidad; radio atómico; energía de ionización; carga nuclear efectiva; afinidad electrónica; electronegatividad; electronegatividad de Mulliken; carácter metálico.

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 6.1. El siguiente cuadro es un sistema periódico incompleto, en el que se han omitido los elementos de transición y se han representado sólo algunos elementos de los grupos principales por medio de letras y no con sus símbolos reales.

Periodo	GRUPO							0
	I	II	III	IV	V	VI	VII	
1								
2						i	j	
3	a	b	c	d	e	f	g	h
4	l	m		n	o	p	q	
5	r						s	
6	t							
7	u							

De este cuadro se afirma que la pareja de elementos de propiedades físico-químicas más parecidas es:

- a) a y b.
- b) j y s.
- c) a y l.
- d) c y d.
- e) a y u.

- 6.2. Del mismo cuadro se afirma que:

- a) b es un metal.
- b) g es muy reductor.
- c) q es un halógeno.
- d) l forma fácilmente iones negativos.
- e) j es muy oxidante.

- 6.3. A la vista de su posición en este cuadro, en principio puede afirmarse que:
- El volumen atómico de a es menor que el de g.
 - El volumen atómico de a es mayor que el de r.
 - La energía de ionización de j es menor que la de s.
 - La afinidad electrónica de l es menor que la de q.
 - i es más electronegativo que p.
- 6.4. De las siguientes configuraciones electrónicas, indicar cuáles corresponden a átomos en estado fundamental, cuáles a átomos en estado excitado y cuáles son imposibles:
- $1s^2\ 2s^22p^6\ 3s^3$.
 - $1s^2\ 2s^22p^4\ 3s^1$.
 - $1s^2\ 2s^22p^5$.
 - $1s^2\ 2s^22p^7$.
 - $1s^2\ 2s^22p^6\ 3s^23p^6\ 4s^24p^1$.
- 6.5. Indíquese si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones, justificándolo brevemente:
- Las cuatro primeras energías de ionización de un elemento X son 7,6, 15,0, 80,1 y 109,3 eV: dicho elemento pertenece al primer grupo del Sistema Periódico.
 - Las configuraciones electrónicas $1s^2\ 2s^22p^6\ 3s^2$ y $1s^2\ 2s^22p^6\ 3s^13p^1$ representan el mismo elemento.
- 6.6. Dados los elementos de números atómicos 8 y 28, sitúense en la Tabla Periódica (es decir, indíquese su grupo y período) en función de su configuración electrónica, pero sin consultar dicha Tabla Periódica. Indíquense, asimismo, algunas de sus propiedades.

6.7. Rellénense los huecos del siguiente cuadro:

Símbolo	Número atómico	Número protones	Número electrones	Número neutrones	Número mástico	Configuración electrónica
a)			11		23	
b)	C ¹⁴					
c)				18		1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵
d)	Sr ⁺⁺				87	

(En los casos a) y c) se trata de dos átomos neutros.)

6.8. Dados los elementos rubidio, litio, flúor, carbono, francio, oxígeno y berilio. Ordénense de mayor a menor según:

- Su volumen atómico.
- Su energía de ionización.
- Su poder oxidante.
- Su carácter metálico (téngase en cuenta únicamente su posición en la Tabla Periódica).

6.9. Indicar, a nivel cualitativo, algunas características (tales como electronegatividad, carácter metálico, carácter oxidante o reduedor) de los siguientes elementos, basándose únicamente en su posición en la Tabla Periódica; azufre, cloro, calcio y vanadio.

ACTIVIDADES COMPLEMENTARIAS RECOMENDADAS

Si disponen de suficiente tiempo y la obra está a su alcance, pueden leer: I. Asimov, *Breve historia de la Química*, Alianza Editorial, Madrid (1975), capítulos 8 y 13 hasta el apartado de Capas electrónicas, inclusive.

SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 6.1. Correcta: c). Serán los de propiedades más parecidas por ser los más próximos dentro de un mismo grupo.
- 6.2. Correctas: a), c) y e). g, por ser electronegativo, no será reduc-tor, sino oxidante; l, por estar situado a la izquierda de esta ta-ble, será un metal, por lo que no formará fácilmente iones ne-gativos.
- 6.3. Correctas: d) y e). a, por pertenecer al mismo período que g y estar situado más a la izquierda, tendrá mayor volumen; a, por ser del mismo grupo que r y estar situado por encima de éste, tendrá menor volumen; j, por estar en el mismo grupo pero por encima de s, tendrá mayor energía de ionización.
- 6.4. Estado fundamental: c). Estado excitado: b) y e). Imposible: a) y d).
- 6.5. a) Falso: La mayor diferencia en los valores de las energías de ionización se produce de la segunda a la tercera, lo que sig-nifica que el ión X^{++} tendrá configuración de gas noble, por lo que se tratará de un elemento del segundo grupo.
b) Cierto: La primera configuración representa al elemento en estado fundamental y la segunda en estado excitado.
- 6.6. Z=8: configuración electrónica $1s^22s^22p^4$. Será del segundo pe-ríodo y del grupo VIA (familia del oxígeno). Muchos electrones ex-ternos: será un no metal, afinidad electrónica, energía de ioni-zación y electronegatividad muy grandes; tendencia a formar iones negativos, X^{2-} ; oxidante.
Z=28: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^84s^2$. Será del cuarto período y gru-po VIIIB. Pocos electrones externos. Metal (de transición), afini-dad electrónica, energía de ionización y electronegatividad pe-queñas; tendencia a formar iones positivos; reductor.
- 6.7. a) Na 11 11 11 12 23 $1s^2\ 2s^22p^6\ 3s^1$.
b) C¹⁴ 6 6 6 8 14 $1s^2\ 2s^22p^2$.
c) Cl 17 17 17 18 35 $1s^2\ 2s^22p^6\ 3s^23p^5$.
d) Sr⁺⁺ 38 38 36 49 87 $1s^2\ 2s^22p^6\ 3s^23p^63d^{10}\ 4s^24p^6\ 5s^0$.

- 6.8. a) $\text{Fr} > \text{Rb} > \text{Li} > \text{Be} > \text{C} > \text{O} > \text{F}$ (será mayor cuanto más abajo y a la izquierda de la Tabla Periódica esté situado el elemento).
- b) $\text{F} > \text{O} > \text{C} > \text{Be} > \text{Li} > \text{Rb} > \text{Fr}$ (mayor cuanto más arriba y a la derecha esté situado).
- c) Lo mismo que en b).
- d) Lo mismo que en a) (cuanto más abajo y a la izquierda, menor será su electronegatividad y, por tanto, mayor su carácter metálico).
- 6.9. Azufre: a la derecha y en la parte superior del S.P.: electronegativo, no metálico, oxidante. Cloro: arriba y muy a la derecha del S.P.: muy electronegativo, no metálico, oxidante. Calcio: a la izquierda del S.P.: no electronegativo, muy metálico (metal de los grupos principales), reductor. Vanadio: centro-izquierda del S.P.: no electronegativo, metálico (metal de transición), reductor.

UNIDAD DIDACTICA 2

SOLEDAD ESTEBAN SANTOS

TEMA 7

Enlace iónico

ESQUEMA - RESUMEN

7.1. Introducción:

- Lo que debe explicar una teoría del enlace químico.

7.2. Consideraciones energéticas del enlace químico:

- Cambios energéticos al formarse un enlace químico.
- Regla del octete. Su aproximación.

7.3. Tipos de enlaces:

- Enlaces iónico, covalente, metálico, de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals.

7.4. Enlace iónico:

- Características generales. Transferencia de electrones. Energía reticular.
- Tipos de redes cristalinas. Número de coordinación.
- Tamaño de los iones. Radios iónicos.
- Cálculo de la energía reticular. Ciclo de Born-Haber.
- Valencia iónica: formación de cationes y de aniones.

OBJETIVOS GENERALES DE APRENDIZAJE

Se considera como fundamental en este Tema que se adquiera conciencia de la necesidad de crear una teoría de enlaces. Asimismo, que se aprendan los principios generales del enlace iónico y las características más importantes de los compuestos que presentan dicho enlace.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Explicar por qué se ha creado una teoría de enlaces.
2. Explicar, a grandes rasgos, los aspectos energéticos que están implicados en la formación de un enlace químico.
3. Interpretar, en una primera aproximación, la formación de los enlaces mediante la regla del octete.
4. Dar la clasificación general de los enlaces.
5. Razonar la formación de un enlace iónico.
6. Explicar por qué los compuestos iónicos son sólidos cristalinos en su estado normal.
7. Indicar los principales tipos de redes cristalinas, lo que se entiende por índice de coordinación y los factores de que depende el tipo de red.
8. Definir el concepto de energía reticular y saber calcularla según el ciclo de Born-Haber.
9. Razonar la magnitud relativa de los radios iónicos.
10. Determinar qué iones formarán los elementos más importantes de los distintos grupos del Sistema Periódico.

7.1. INTRODUCCION

En los temas anteriores hemos visto que la materia está constituida por átomos y que éstos, a su vez, están formados por protones, electrones y neutrones. Después, hemos analizado algunas propiedades de los elementos como átomos aislados, es decir, sin combinarse con otros. Sin embargo, el mundo que nos rodea está integrado por elementos combinados entre sí y no por átomos aislados (con excepción de los gases nobles).

Por ello, en esta Segunda Unidad Didáctica estudiaremos la manera en que los átomos se enlazan para dar lugar a combinaciones químicas, así como las propiedades físico-químicas más importantes de éstas. En este sentido, ha de disponerse de una teoría del enlace químico que explique por qué se combinan unos determinados átomos con otros y por qué lo hacen en unas proporciones definidas (ver Tema 1), y que justifique, además, la estructura geométrica de las moléculas y los aspectos energéticos que acompañan a la formación de los enlaces.

A principios del siglo XIX, Berzelius propuso una primera justificación a la unión entre los átomos: la teoría de enlace del *dualismo*, según la cual los átomos se mantienen unidos por atracción electrostática entre cargas opuestas. Tras analizar cuantitativamente muchos compuestos, ya hacia la mitad del siglo XIX se lanzó la idea de que los átomos poseían una capacidad combinatoria determinada: se adjudicó a cada elemento una *valencia*, o número, que indicaba el número de enlaces por los que ese átomo podía unirse a otros (ver Tema 2). Los átomos tendrían una especie de »ganchos» para conectarse

entre sí, siendo constante para cada elemento este número de ganchos o valencia.

A finales del pasado siglo, cuando Thomson descubre la existencia del electrón, se abre el camino para la *teoría electrónica del enlace*. Basándose en el modelo atómico de Bohr, se comprobó que la configuración electrónica externa era una propiedad característica de los elementos de una misma familia, lo mismo que la valencia. Por esto, se supuso que estos electrones externos serían los que participasen en la formación de los enlaces, por lo que se les llamó electrones de valencia (ver Tema 6). Esto significó un paso muy importante en la construcción de la moderna teoría de enlace.

7.2. CONSIDERACIONES ENERGETICAS DEL ENLACE QUIMICO

Existen átomos que se combinan entre sí, es decir, que dan lugar a especies poliatómicas estables de propiedades diferentes a los de los átomos de partida. Sin embargo, hay átomos que no pueden formar estas combinaciones estables. Para comprender estas diferencias atenderemos, en primera instancia, a los cambios energéticos que pueden producirse cuando dos átomos cualesquiera, A y B, se aproximan lo suficiente para poder interaccionar. Al acercarse esos átomos, sus nubes electrónicas y sus núcleos interaccionarían mutuamente. El hecho de que no lleguen a formar una combinación estable podría interpretarse por la existencia de repulsiones cada vez más grandes a medida que la distancia interatómica disminuye. Con esto, la energía del sistema iría aumentando, llegándose a un grado de inestabilidad mayor.

Por otra parte, el que A y B den lugar a una combinación estable puede explicarse porque, al ir aproximándose, se produce algún «fenómeno» que origina unas nuevas fuerzas de tipo atractivo. Si éstas superan las fuerzas repulsivas anteriores, serán responsables de una disminución paulatina de la energía del sistema, hasta llegar a un mínimo para una distancia interatómica de equilibrio determinada, r_e (de equilibrio, porque los átomos estarían vibrando dentro de esa distancia media). A partir de esa distancia, al seguir aproximando los átomos la energía vuelve a aumentar, puesto que a distancias muy pequeñas las fuerzas repulsivas entre las nubes electrónicas, por una

parte, y entre los núcleos, por otra, se hacen más importantes que las fuerzas atractivas.

Es decir, a la distancia r_o existe un «agregado» atómico cuya energía es menor que la del sistema constituido por los átomos separados. Cuando la disminución de energía es superior a unas 10 kcal/mol de átomos, se dice que se ha producido un enlace químico. Para valores inferiores la estabilidad del nuevo sistema no es aún suficiente como para dar lugar a especies con propiedades diferentes y características propias.

Pero, ¿cuál era el «fenómeno» que ha tenido lugar para originar esas fuerzas atractivas? Kossel, en 1916, dio una primera explicación, ampliada poco después por Lewis en su *regla del octete*: los átomos forman enlaces perdiendo, ganando o compartiendo los electrones necesarios para alcanzar las configuraciones electrónicas externas de los gases nobles (se llama octete porque todos los gases nobles, excepto el helio, tienen ocho electrones externos).

Si recordamos el Tema 6, resulta que la configuración electrónica completa es la responsable de la gran estabilidad de los gases nobles. Con esto, puede interpretarse en principio que esta tendencia de los átomos a la configuración de gas noble será la fuerza directriz que provoca el que A y B den una combinación estable. Al aproximarse, se produce un reajuste mutuo de sus nubes electrónicas con el cual cada átomo adquiere la configuración estable de gas noble.

Actualmente, son otras teorías mucho más elaboradas y complejas las que dan una interpretación de los distintos tipos de enlaces químicos. Sin embargo, esta regla del octete da, en una primera aproximación, una justificación sencilla a la pregunta de por qué se enlanzan los átomos, aunque sea una regla tan sólo general, con frecuentes excepciones.

7.3. TIPOS DE ENLACES

Al producirse ese reajuste mutuo, los electrones dejan de estar sometidos a la influencia exclusiva del átomo al que pertenecían y caen bajo la influencia del otro átomo del enlace (podríamos ampliar este concepto al caso de agregados de más de dos átomos). Tiene lugar así la formación de distintos tipos de enlace:

- a) Enlace iónico: algún/os electrón/es de uno de los átomos se separa/n completamente de él, cayendo bajo la influencia única del otro átomo: $\text{Na} + \text{Cl} \rightarrow \text{Na}^+ \text{Cl}^-$.
- b) Enlace covalente: no hay transferencia de electrones de un átomo a otro, sino compartición de electrones por los dos átomos. Cada electrón del enlace estará, pues, bajo la influencia de los dos átomos: $\text{H}^\cdot + \text{H}^\cdot \rightarrow \text{H}: \text{H}$.

Estos son dos modelos límite y entre ellos hay una gradación continua de casos intermedios. Son los dos tipos más importantes y sus teorías fueron primeramente elaboradas por Kossel (Alemania) y Lewis (Estados Unidos), respectivamente, en 1916.

Además, existen otros tipos:

- c) Enlace metálico.
- d) Enlace de hidrógeno.
- e) Enlace de Van der Waals (aunque en estos dos últimos casos ya no se puede hablar de verdadero enlace químico).

7.4. ENLACE IONICO

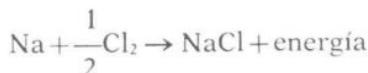
Está constituido por elementos de electronegatividad muy diferente; es decir, por un metal y un no metal. Se origina dicho enlace por la atracción electrostática entre iones de carga opuesta, y estos iones se forman, a su vez, al producirse una transferencia completa de electrones entre los átomos del enlace.

Es característico de los compuestos iónicos el ser sólidos cristalinos en condiciones ordinarias de presión y temperatura, ya que los iones se hallan dispuestos en los nudos de redes cristalinas de distintos tipos.

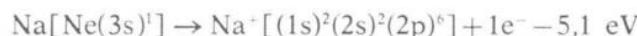
7.4.1. ¿Por qué se forman los compuestos iónicos?

Estudiaremos el caso del cloruro sódico como ejemplo típico de compuesto iónico. El sodio es un metal muy activo y el cloro un elemento muy electronegativo. Cuando se les pone en contacto tiene lu-

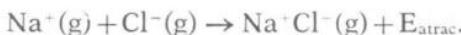
gar una reacción química en la que se forma cloruro sódico y se desprende una energía:



Como el cloruro sódico es un compuesto iónico, este enlace puede interpretarse teniendo en cuenta que el sodio, como elemento metálico tenderá a perder un electrón, y el cloro, como elemento electro-negativo, a captarlo (ver Tema 6):



Se ha producido una transferencia de un electrón del átomo de sodio al de cloro, con lo que ambos adquieren la configuración del gas noble correspondiente (neón y argón, respectivamente). El balance energético sería, no obstante, desfavorable, ya que la energía desprendida (afinidad electrónica del cloro) es inferior a la absorbida (energía de ionización del sodio). Pero ha de considerarse que la aproximación de dos iones de carga opuesta, desde el infinito hasta la distancia de equilibrio para formar la molécula Na^+Cl^- en estado gaseoso, es un proceso exergónico porque se produce en él un desprendimiento de energía. Esto es debido a la energía de atracción electrostática entre ambos iones, la cual compensa el balance energético anterior:



En la formación del cristal iónico, modo en que se presentan los compuestos iónicos en la naturaleza, hay además un desprendimiento de energía mucho mayor: al formarse el cristal, un ion está próximo en el retículo cristalino a varios iones de carga opuesta y no a uno sólo como en la molécula. En el proceso de formación de un mol del compuesto iónico en estado cristalino se desprende, pues, más energía que en el de la formación de un mol de moléculas iónicas. Este hecho explica por qué aparecen en la naturaleza como sólidos iónicos y no como moléculas (como moléculas iónicas sólo se encuentran en estado gaseoso).

En estos sólidos iónicos no se puede hablar de moléculas, ya que el cristal será él mismo una enorme molécula, o macromolécula, cons-

tituida por un elevadísimo número de iones de cargas opuestas (sus fórmulas son, en realidad, fórmulas empíricas; ver Tema 2).

En el proceso de formación de los sólidos iónicos ha de tenerse, pues, en cuenta esta energía desprendida al disponerse los iones de carga opuesta en el retículo cristalino correspondiente. Es la *energía reticular o de red*, cambio de entalpía ocurrido al aproximar los iones gaseosos, situados a una distancia infinita, hasta sus posiciones en el cristal (referida a un mol de compuesto). Los valores tabulados se han calculado a 1 atm y 25°C.

A mayor valor de la energía reticular más energía se desprenderá en la formación del cristal y éste será más estable. Por tanto, el conocimiento del valor de la energía reticular es muy importante, pues da una medida directa de la estabilidad del cristal. Antes de atender a los métodos de calcularla, se estudiará la disposición de los iones en el cristal.

NOTA: *En general y para cualquier tipo de sólido, la energía reticular se refiere al cambio de entalpía del proceso de llevar un mol de sustancia en estado sólido al estado gaseoso, constituido por las mismas unidades que ocupaban los nudos del retículo cristalino (o al cambio de entalpía del proceso contrario).*

7.4.2. Tipos de redes cristalinas

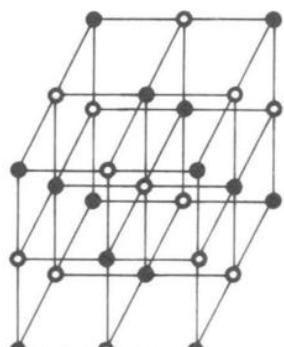
Kossel, para analizar la estructura de los cristales iónicos, consideró a los iones como esferas indeformables que al atraerse mutuamente se aproximan hasta estar en contacto unas con otras, disponiéndose simétrica y alternativamente según formas geométricas regulares. Cada ion positivo se rodea de iones negativos y viceversa, tendiendo al mayor empaquetamiento posible, con lo cual se llega a la situación de máxima estabilidad.

La geometría de las redes depende del tamaño de los iones, de tal manera que la repulsión entre iones iguales sea mínima y la atracción entre iones opuestos sea máxima. También depende de su carga, pues ésta determina el número de iones de cada clase que habrá para que el conjunto del cristal resulte neutro.

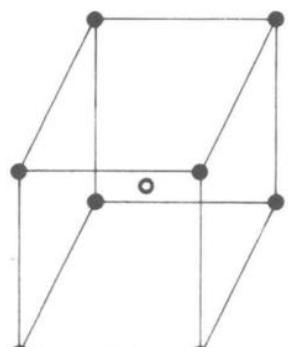
La forma geométrica de las redes cristalinas de cualquier tipo de sólido cristalino, así como las distancias entre las partículas de los nudos, se determinan experimentalmente mediante técnicas de difracción de rayos X, principalmente, y también de difracción de electrones y de neutrones. A la porción más pequeña de red cristalina necesaria para representar su simetría o forma geométrica se la denomina *celdilla unidad*, la cual al repetirse en las tres direcciones del espacio, generará todo el cristal.

La geometría viene definida por el *índice o número de coordinación*, que es el número de partículas vecinas más próximas que rodean a una partícula determinada en el cristal. Para el caso de los sólidos iónicos, en particular, será el número de iones de una carga que rodean a otro de carga opuesta.

Hay distintos *tipos* de redes cristalinas. Unas son de la fórmula general AB , en las que la relación estequiométrica catión/anión es $1 : 1$; otras son AB_2 , con relación catión/anión o anión/catión $1 : 2$. Por ejemplo, la red del tipo del *cloruro sódico*, AB , tiene como número de coordinación $6 : 6$. Esto indica que en el cristal de cloruro sódico cada Cl^- está rodeado de seis Na^+ , y viceversa. Los iones opuestos están situados alternativamente en los vértices de un cubo (red cúbica centrada en la cara, fig. 7.1.a). Otro tipo importante, también AB , es la red del *cloruro de cesio*, de números de coordinación $8 : 8$ (red cúbica centrada en el cuerpo, fig. 7.1.b).



(a)



(b)

Fig. 7.1. Red cristalina del cloruro sódico (a) y del cloruro de cesio (b).

7.4.3. Tamaño de los iones

El tamaño de los iones influye de forma decisiva, como hemos visto, en la estructura de las redes cristalinas, siendo éste simplemente un problema geométrico. Se pueden considerar los iones como esferas de radio finito y concreto, aunque esto no deje de ser un pequeño error porque los iones no son realmente indeformables.

En principio, el radio iónico vendrá determinado por el número n del nivel más externo ocupado en el ion. Así, en un grupo del Sistema Periódico el radio de los iones de igual carga aumenta al descender en el grupo, pues aumenta el número n del nivel más externo.

Sin embargo, el tamaño de los iones viene también determinado por la fuerza atractiva de la carga nuclear efectiva (ver Tema 6) sobre los electrones externos. Según esto: a) al pasar a ion positivo, el tamaño se hace menor respecto al del átomo neutro, ya que hay un exceso de carga positiva con relación al número de electrones; b) a la inversa, al pasar a ion negativo el tamaño se hará mayor respecto al átomo neutro. Ej.: radio $\text{Na}^+ <$ radio Na; radio $\text{Cl}^- >$ radio Cl; c) en los iones isoelectrónicos (con igual número de electrones) son mayores los aniones que los cationes. Ej.: r. $\text{F}^- >$ r. Na^+ ; d) en los iones isoelectrónicos positivos, el radio disminuye al aumentar la carga positiva neta, pues los electrones son más atraídos por el núcleo. Ej.: r. $\text{Na}^+ >$ r. Mg^{++} ; e) con iones positivos diferentes del mismo elemento, ocurre lo mismo que en d). Ej.: r. $\text{Ga}^+ >$ r. Ga^{++} ; f) en los iones de igual carga neta pertenecientes al mismo período, el radio disminuye con el número atómico. Ej.: r. $\text{Rb}^+ >$ r. Ag^+ .

Hemos visto cómo los cationes son, en general, más pequeños que los aniones. La razón de los radios catión-anión, r^+/r^- , está relacionada directamente con la estructura cristalina de los compuestos iónicos. Cuanto más grande sea el catión en comparación con el anión, mayor número de aniones vecinos podrá acomodar a su alrededor. Es decir, mayor será el número de coordinación. Por eso, se comprende que el ion Cs^+ , al tener un volumen bastante grande, permita que en el cloruro de cesio el número de coordinación sea ocho, mientras que en el cloruro sódico, al tener el ion Na^+ un radio más pequeño, el número de coordinación sólo sea seis.

(En este punto, intenten resolver los ejercicios de autocomprobación números 7.3 y 7.7.)

7.4.4. Cálculo de la energía reticular

Para calcularla hay que considerar el balance energético debido a las interacciones electrostáticas que aparecen al aproximar todos los iones hasta sus posiciones en el cristal:

- Fuerzas de atracción entre los iones de carga opuesta.
- Fuerzas de repulsión entre los iones de carga del mismo signo.

La intensidad de estas fuerzas depende de la carga total de los iones y de sus distancias respectivas. Sin embargo, el calcular así la energía reticular no resulta tan sencillo, ya que existen también interacciones entre los núcleos y los electrones de iones adyacentes y, además, sobre cada ion ejercen su acción no solamente los iones contiguos a él, sino *todos* los demás iones del cristal. Como las distancias de cada uno de estos iones al ion considerado son diferentes, hay que introducir un factor de proporcionalidad que lo tenga en cuenta y que dependerá del tipo de estructura de la red cristalina. Este factor se denomina *constante de Madelung*, cuyos valores se han calculado y tabulado, aunque no entraremos aquí en su deducción.

Otra forma de calcular la energía reticular es acudiendo a un método indirecto: el *ciclo de Born-Haber*. No es más que la aplicación de la ley de Hess al proceso de formación de un cristal iónico. Esta ley, que será tratada más ampliamente en el Tema 13 de Termoquímica, se puede expresar del siguiente modo: la entalpía de cualquier proceso es independiente del camino seguido, dependiendo sólo de los estados inicial y final.

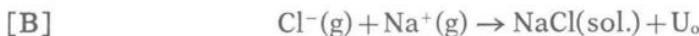
Esta ley se aplicará a la formación de un cristal iónico a partir de los elementos correspondientes en su *estado normal o estándar*. Una sustancia se encuentra en estado estándar cuando se halla en las condiciones más comunes, es decir, a la presión de 1 atm y a una temperatura especificada que suele ser de 25°C (aunque no siempre sea éste el valor de la temperatura), siendo su forma física la más estable bajo esas condiciones.

Así, en el cloruro sódico sus elementos en estado estándar o normal estarían así: el sodio, como sólido y monoatómico, ya que se trata de un sólido metálico (como se estudiará en el Tema 11), y el cloro, como gas en forma de moléculas diatómicas.



Por definición, se denomina *calor normal de formación*, o entalpía normal de formación, ΔH_f° , a la variación de entalpía en el proceso de formación de un mol de una sustancia a partir de sus elementos, estando todos ellos (elementos y sustancia) en un estado estándar. Luego, en la reacción [A], ΔH_f° representa el calor de formación del cristal de cloruro sódico ($\Delta H_f^\circ = -Q$).

Por otra parte, la energía reticular, U_0 , según su definición, sería la energía desprendida en la formación de un cristal iónico a partir de sus iones, en estado gaseoso y situados a una distancia infinita:



Según la ley de Hess, la energía implicada sería la misma si el cloruro sódico se formase directamente, según [A], o bien por una serie de procesos intermedios en los que primero se originasen los iones $\text{Cl}^-(\text{g})$ y $\text{Na}^+(\text{g})$. Para esto, primeramente habría que disociar la molécula de Cl_2 en sus átomos gaseosos y pasar los átomos de sodio de la estructura metálica (sólida) a átomos independientes en estado gaseoso:



E_D : energía o entalpía de disociación de la molécula Cl_2 .

E_S : entalpía de sublimación del sodio.

En cada proceso es necesario comunicar una energía, E_D y E_S , respectivamente (la definición de E_D se puede ver en el Tema 8 y la de E_S en el Tema 3).

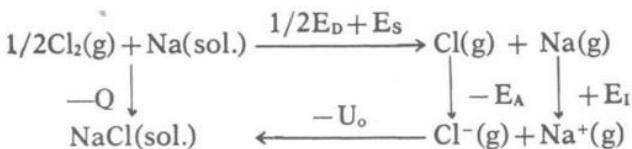
Finalmente, habrá que convertir esos átomos independientes en iones:



E_A : afinidad electrónica del Cl.

E_I : energía de ionización del Na.

Teniendo en cuenta los procesos [B], [C], [D], [E], [F] y [A], quedará:



(hemos utilizado el signo —, lógicamente, para las entalpías de los procesos exotérmicos y el signo + para las de los endotérmicos).

Según la ley de Hess será:

$$[1] \quad -Q = \Delta H_f^\circ = E_S + \frac{1}{2}E_D + E_I - E_A - U_0$$

de donde:

$$[2] \quad U_0 = E_S + \frac{1}{2}E_D + E_I - E_A + Q$$

(Tomados U_0 , E_S , E_D , E_I , Q y E_A , en su valor absoluto.)

Como los valores de ΔH_f° , E_S , E_D , etc., están tabulados, es fácil calcular la energía reticular simplemente consultando las tablas correspondientes y aplicando la ecuación [2]. De la expresión [1], y debido a la participación de la energía reticular, U_0 , también se deduce que el calor de formación de los sólidos iónicos será muy elevado.

(En este punto, intenten resolver el ejercicio de autocomprobación número 7.8.)

7.4.5. Valencia iónica

Ya hemos hablado del término de «valencia», utilizando para dar una medida de la capacidad de combinación de los elementos. El conocimiento de la valencia es de gran importancia para poder comprender y conocer las normas de formulación. Seguiremos utilizando este concepto dada su gran claridad y sencillez, aunque resulte algo antiguo y haya sido sustituido por el de número de oxidación.

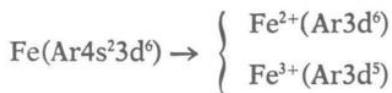
Se denomina *valencia iónica* o *electrovalencia* a la capacidad de los átomos para perder o ganar electrones y formar así iones, llegando

a una configuración electrónica más estable. Según se estudió en el Tema 6, los iones más frecuentes son los de una y dos cargas, mientras que los de tres son mucho más raros. Para conocer los iones que formarán los elementos hay que recurrir a su configuración electrónica externa, pues en principio tenderán a perder o ganar electrones para llegar a la configuración externa completa de gas noble.

Cationes

Formados por los elementos de carácter metálico:

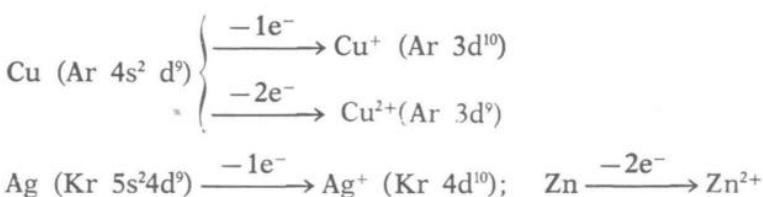
- Metales alcalinos: ns^1 : formarán fácilmente iones M^+ .
- Metales alcalinotérreos: ns^2 : formarán bastante fácilmente cationes M^{++} (a excepción del berilio, por ser su primera y su segunda energía de ionización muy elevadas).
- Metales de transición del grupo IIIB (Sc, Y, La): $ns^2(n-1)d^1$: pueden formar iones M^{+++} .
- Metales de transición de los grupos IVB a VIIIB: tendrían que perder cuatro o más electrones para adquirir la configuración de gas noble. Esto requeriría gran aporte de energía, por lo que sólo darán lugar a iones de +1 a +3 cargas. Tienen *varias valencias* debido a que las energías de los orbitales ns y $(n-1)d$ son muy próximas. Los electrones que pierden primero son los ns . Ej.:



Por otra parte, los iones de los metales de transición son generalmente coloreados y paramagnéticos, debido a la existencia de electrones con spines desapareados en los orbitales d (recordar la regla de Hund).

- Metales de transición de los grupos IB y IIB y metales de post-transición hasta el grupo VA: tienen completos o casi completos los subniveles d y s (d^9 , d^{10} y s^2).

Como las estructuras d^{10} son muy estables (de pseudogas noble) para adquirirlas los de los grupos IB y IIB pueden perder uno o dos electrones. Así:



En los elementos de post-transición la energía de ionización se va haciendo mucho mayor, con lo cual sólo algunos forman iones positivos. Ej.: $\text{Tl} \rightarrow \text{Tl}^+$; $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ (sólo en muy raros casos); $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$; $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$.

Aniones

Formados por elementos electronegativos.

- Halógenos: ns^2np^5 : forman aniones monovalentes, X^- .
- Familia del oxígeno: ns^2np^4 : pueden formar aniones X^- .
- Familia del nitrógeno: ns^2np^3 : para formar aniones trivalentes tendrían que tomar tres electrones, pero el balance energético es muy negativo y los formarán muy difícilmente.
- Familia del carbono: ns^2np^2 : por la razón anterior es ya prácticamente imposible que formen aniones con cuatro cargas.
- Gases nobles: por su elevada energía de ionización y por tener afinidades electrónicas negativas, no podrán formar iones positivos ni negativos.

Los elementos que no pueden formar iones darán, si acaso, solamente lugar a compuestos con enlaces covalentes, como se verá en el próximo Tema.

Hay que destacar que también existen muchos iones poliatómicos —sobre todo aniones— cuyos átomos integrantes están unidos por enlaces covalentes.

(En este punto, intenten resolver el ejercicio de autocomprobación número 7.6.)

Términos y conceptos significativos definidos en este Tema

Enlace químico; distancia interatómica de equilibrio; regla de octete; enlace iónico; energía reticular; celdilla unidad; número de coordinación; constante de Mædelung; radio iónico; iones isoelectrónicos; estado normal o estándar; calor normal de formación; ley de Hess; ciclo de Born-Haber; valencia iónica.

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

7.1. Dados dos átomos cualesquiera, A y B, se afirma que:

- a) Podrán formar siempre una combinación estable.
- b) Formarán una combinación estable cuando a medida que se aproximen la energía del sistema vaya aumentando.
- c) Formarán un enlace químico siempre que A y B interaccionen entre sí, dando lugar a un agregado de energía más baja que la de los átomos por separado.
- d) Existirá entre ellos un enlace químico sólo cuando la disminución de energía de ese agregado respecto a los átomos separados sea superior a unas 10 kcal/mol.
- e) Si la disminución de energía fuera inferior a 10 kcal/mol, la especie formada tendría propiedades diferentes a las de los átomos de partida.

7.2. De los compuestos iónicos se afirma que:

- a) Su fórmula es realmente una fórmula molecular.
- b) En la naturaleza se presentan como sólidos, líquidos o gases.
- c) La formación de un cristal iónico es un proceso endoérgico.
- d) En la naturaleza sólo se presentan como sólidos.
- e) La energía desprendida al aproximarse dos iones de carga opuesta para formar una molécula iónica gaseosa es mayor que la desprendida al formarse un cristal de ese compuesto al aproximarse todos sus iones.

7.3. De los radios iónicos se afirma que:

- a) Un ion positivo tiene mayor volumen que el átomo neutro correspondiente.
- b) Un ion negativo tiene mayor volumen que el átomo correspondiente.
- c) Los iones positivos son, en general, más pequeños que los negativos.
- d) De la pareja de iones Rb^+ y Sr^{2+} , tiene mayor volumen el primero.
- e) De los iones F^- e I^- , tiene mayor volumen el primero.

7.4. Señalar las afirmaciones correctas:

- Los metales alcalinos forman fácilmente iones con dos cargas positivas.
- El aluminio forma fácilmente cationes Al^{3+} .
- Muchos metales de transición tienen varias valencias.
- Los elementos del grupo del oxígeno pueden formar iones con dos cargas negativas.
- Los elementos del grupo del nitrógeno forman frecuentemente iones con tres cargas negativas.

7.5. Responder muy escuetamente:

- ¿De qué factores depende, en principio, el tipo de red cristalina de un cristal iónico?
 - ¿Cuál es una de las informaciones más importantes que nos aporta el conocer la magnitud de la energía reticular?
 - ¿Cuándo existen verdaderas moléculas iónicas?
- 7.6. A la vista de su configuración electrónica externa, indicar los iones que pueden formar el cadmio, el magnesio y el escandio. Señalar las configuraciones electrónicas de los iones.
- 7.7. En las siguientes parejas de iones señalar el ion de mayor volumen (aunque algunos de estos iones sean hipotéticos):

- K^+ y Ca^{2+} .
- Ca^{2+} y Z^{2+} .
- C^{4+} y C^{4-} .
- Ga^{3+} y Ga^+ .
- Cu^+ y Cu^{2+} .
- Na^+ y Cs^+ .
- O^{2-} y S^{2-} .

7.8. Dados los siguientes datos:

Energía de red del fluoruro sódico	904	KJ/mol
Energía de ionización del sodio	496	»
Afinidad electrónica del flúor	352	»
Energía de disociación del F_2	158	»
Entalpía de sublimación del sodio	108	»

Se pide:

- a) Calcular el calor de formación del fluoruro sódico sólido.
 - b) ¿Podrá calcularse con estos datos el calor de formación del fluoruro sódico gaseoso?
- 7.9. Indicar si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas, justificándolo brevemente:
- a) Dos elementos, A y B, forman un enlace iónico cuando sus electronegatividades son muy parecidas.
 - b) El calor de formación de los sólidos iónicos es muy elevado.

ACTIVIDADES COMPLEMENTARIAS RECOMENDADAS

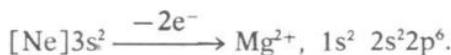
Si están interesados en conocer con cierto detalle el empleo de los rayos X en el estudio de estructuras cristalinas, y si disponen de tiempo suficiente, pueden leer el capítulo 7 de la Ref. núm. 3.

SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

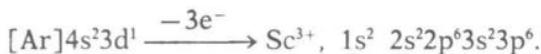
- 7.1. Correcta: d). No siempre podrán dar lugar a una combinación estable. Si la disminución de energía del agregado respecto a los átomos separados no es superior a 10 kcal/mol, no hay verdadero enlace químico entre los átomos, por lo que las propiedades del agregado formado no difieren de las de los átomos de partida.
- 7.2. Correcta: d) Su fórmula es empírica. En la formación de un cristal iónico se desprende energía (proceso exoérgico) y esta energía desprendida es mayor al formarse el cristal que al formarse las moléculas iónicas gaseosas.
- 7.3. Correctas: b), c) y d). Los cationes tienen menor tamaño que el átomo neutro correspondiente. En un mismo grupo, el radio aumenta con el número n del nivel exterior, por lo que el I⁻ tiene mayor tamaño que el F⁻.
- 7.4. Correctas: c) y d). Los metales alcalinos no formarán con facilidad cationes con dos cargas positivas, pues los iones M⁺ tienen ya configuración electrónica externa completa. El aluminio sólo en muy raros casos forma cationes Al³⁺, ya que para ello se necesita un aporte muy grande de energía. De la misma manera, los elementos del grupo del nitrógeno formarán muy difícilmente iones X³⁻, pues captar tres electrones requiere también gran cantidad de energía.
- 7.5. a) Del tamaño y de la carga de los iones.
 b) Informa de la mayor o menor estabilidad del cristal (y de sus consecuencias, como, por ejemplo, la magnitud de su punto de fusión o ebullición, como se estudiará en el Tema 12).
 c) Cuando el compuesto iónico se encuentra en estado gaseoso.
- 7.6. Cd: configuración electrónica



Mg: configuración electrónica



Sc: configuración electrónica



7.7. a) K⁺; b) Ca²⁺; c) C⁴⁻; d) Ga⁺; e) Cu⁺; f) Cs⁺; j) S²⁻.

7.8. a) Según el ciclo de Born-Haber, se tendría:

$$\begin{aligned}\Delta H_f &= E_s + 1/2 E_D + E_I - E_A - U_o = \\ &= 108 - \frac{1}{2} \times 158 + 496 - 352 - 904 = -573 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

b) No, porque en este caso, en lugar de la energía reticular se necesitaría conocer el valor de la energía de atracción desprendida al aproximar los dos iones, F⁻ y Na⁺, desde el infinito hasta la distancia de equilibrio, dato que no ha sido indicado.

7.9. a) Falso. Han de tener electronegatividades muy diferentes para que pueda haber una transferencia completa de electrones de uno a otro.
 b) Ciento. Debido a que hay que considerar en él la participación de la energía reticular, que es muy elevada.

T E M A 8

Enlace covalente (I)

ESQUEMA - RESUMEN

8.1. Enlace covalente: teoría de Lewis:

- Compartición de electrones.
- Enlaces covalentes simples, dobles y triples. Representación de Lewis.
- Electrones enlazantes y no enlazantes.

8.2. Características del enlace covalente: parámetros moleculares:

- Longitud y ángulo de enlace.
- Energía de disociación y energía de enlace.
- Polaridad de los enlaces. Momento dipolar. Porcentaje de carácter iónico y su cálculo (según el momento dipolar y según la diferencia de electronegatividades). Momentos dipolares en moléculas poliatómicas.
- Escala de electronegatividades de Pauling. Exceso de energía iónica.

8.3. Valencia covalente:

- Desapareamiento de electrones por excitación de los átomos.
- Diferente covalencia de los elementos de los períodos 1 y 2 respecto a los restantes.

8.4. Nuevas teorías del enlace covalente: métodos mecano-cuánticos:

- Nuevas funciones de onda de los electrones en la molécula.
- Introducción a la teoría de Enlace de Valencia. Solapamiento de orbitales. Orbital de enlace.

OBJETIVOS GENERALES DE APRENDIZAJE

Consisten en el estudio de los rasgos generales del enlace covalente y de los parámetros que caracterizan a las moléculas.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Exponer las ideas de Lewis de formación de los enlaces covalentes por compartición de electrones.
2. Describir la formación de enlaces covalentes simples, dobles y triples y representar las moléculas según las estructuras de Lewis.
3. Definir los conceptos de longitud, ángulo y energía de enlace.
4. Explicar las causas y los efectos de la polaridad de los enlaces covalentes.
5. Calcular el porcentaje de carácter iónico de un enlace a través del momento dipolar del mismo y a través de la diferencia de electronegatividad entre sus átomos.
6. Predecir si un enlace será esencialmente iónico o esencialmente covalente, basándose en el conocimiento de las electronegatividades de sus átomos.
7. Explicar el método seguido por Pauling para crear su escala de electronegatividades.
8. Justificar la valencia covalente de los elementos de los grupos principales del Sistema Periódico.
9. Exponer el fundamento de las teorías mecano-cuánticas para el enlace covalente y las ideas básicas de la teoría de Enlace de Valencia.

8.1. ENLACE COVALENTE: TEORIA DE LEWIS

Cuando los valores de las energías de ionización y de las afinidades electrónicas no favorecen la pérdida y captura de electrones, no se producirá la transferencia de éstos entre los dos átomos que van a formar el enlace químico. Así, en el compuesto tetracloruro de carbono, CCl_4 , para que se produjera la unión por enlaces iónicos haría falta ionizar los cuatro átomos de cloro a Cl^- y el de carbono a C^{4+} :



El balance energético es tan desfavorable que no se compensaría ni siquiera con la energía electrostática que se desprendería al aproximar esos iones. Como este compuesto *existe*, habrá que explicar su formación a través de otro tipo de enlace.

El primero en proponer una teoría para explicar la formación de este tipo de compuestos fue *Lewis*, en 1916, teoría extendida después por Langmuir. La idea era muy simple: cada enlace resultaría de la *compartición de dos electrones*, proveniente cada electrón de cada uno de los átomos, en los que se encontrarían despareados. De esta forma, se compartirían todos los electrones necesarios hasta que los átomos adquiriesen la configuración de gas noble. Cada par de electrones compartidos constituye así un enlace covalente.

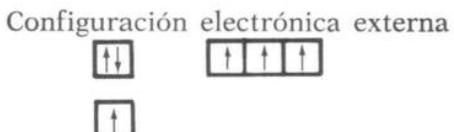
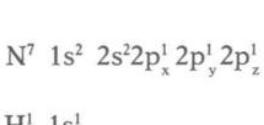
Este tipo de enlace se formará, pues, entre átomos de electronegatividad parecida, normalmente entre elementos no metálicos (entre

elementos metálicos sólo cuando algunos metales se hallan en estado gaseoso).

Veamos algunos ejemplos:

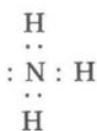


Primeramente representaremos en cada átomo la configuración electrónica total para después conocer la externa:

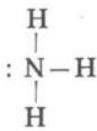


(cada casilla representa un orbital)

El nitrógeno tendrá que compartir sus tres electrones desapareados con tres electrones desapareados de otros átomos para llegar al octete electrónico. Podrá formar, pues, con cada uno de los tres átomos de hidrógeno un enlace covalente *simple* (compartición de un par de electrones). Empleando la representación de Lewis (ver Tema 6) o de fórmulas electrón-punto, se tendría:



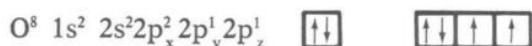
También, de una forma más sencilla, se puede utilizar un guión para indicar cada enlace covalente:



El hidrógeno así ha adquirido también la configuración del gas noble correspondiente (helio).

b) O₂

De la misma manera, tendremos:



El atomo de oxígeno al combinarse con otro tendrá que compartir dos electrones; es decir, en total compartirán los dos oxígenos dos pares electrónicos, formándose entre ambos un enlace covalente *doble*.



c) N₂

Un átomo de nitrógeno con otro podrá compartir sus tres electrones despareados. Se establece entre ambos un enlace covalente *triple*.



En el tetracloruro de carbono tendríamos así la formación de cuatro enlaces covalentes simples:



En estos casos sí puede hablarse de la formación de verdaderas moléculas, a diferencia de los compuestos iónicos.

Posteriormente, Lewis propuso la creación del enlace covalente por aportación del par de electrones por uno solo de los átomos: es el enlace covalente coordinado, que se estudiará más ampliamente en el Tema 11.

Esta sencilla teoría de Lewis del enlace covalente fue después sustituida por teorías mecano-cuánticas. Sin embargo, se sigue utilizando el lenguaje y simbolismo de Lewis por resultar más cómodos.

En estas moléculas a los pares de *electrones compartidos* se les llama también *pares de electrones enlazantes* y a los pares electrónicos

cos externos que no están compartidos y que, por tanto, no forman enlace, *electrones no enlazantes, pares de electrones solitarios o no compartidos.*

8.2. CARACTERISTICAS DEL ENLACE COVALENTE: PARAMETROS MOLECULARES

Antes de estudiar estas teorías mecano-cuánticas, haremos un examen de ciertas propiedades de las moléculas covalentes, que sirven para caracterizarlas e identificarlas. Estas propiedades, o *parámetros moleculares*, son determinadas experimentalmente gracias a los avances de métodos tales como la espectroscopia, la difracción de rayos X y de electrones, etc. Son cuatro: longitud, ángulo, energía y polaridad del enlace.

8.2.1. Longitud de enlace (o distancia de enlace)

Es la distancia «media» entre los núcleos de dos átomos unidos por enlace covalente (media, porque, en realidad, los núcleos están vibrando alrededor de una posición de equilibrio). Esta distancia se mide directamente mediante distintos métodos experimentales. Pero también puede calcularse de una forma teórica, sumando los radios de los átomos del enlace. Todo esto se tratará más ampliamente al estudiar la geometría molecular en el Tema 10.

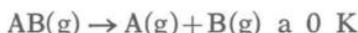
8.2.2. Angulo de enlace

Es el ángulo entre dos «líneas» de enlaces adyacentes. Así, en el agua sería el ángulo entre los dos enlaces O—H, es decir, entre las dos líneas hipotéticas que conectan los núcleos del oxígeno y del hidrógeno:



8.2.3. Energía de enlace

Para una molécula diatómica se define *energía de disociación* como la energía necesaria para disociar un mol de esas moléculas, en estado gaseoso, en sus dos átomos, también en estado gaseoso, supuesto que este proceso ocurre a 0 K (pues así la molécula se encuentra en su estado vibracional más bajo). Es decir, es la energía de la reacción:



En realidad, lo que se determina experimentalmente (por métodos termoquímicos y espectroscópicos) es la *entalpía* de este proceso, ya que se efectúa a presión constante. Sin embargo, el término «energía» se emplea muy frecuentemente.

La energía implicada en el proceso inverso —formación de la molécula a partir de sus átomos, en estado gaseoso— es la *energía de enlace*, igual a la de disociación pero de signo opuesto. Estas energías son función de la temperatura, pero como la diferencia de su valor a 0 K y a temperatura ambiente (unos 300 K) es muy pequeña, las supondremos independientes de la temperatura. Los valores de las entalpías de enlace vienen tabulados para condiciones estándar (1 atmósfera y 25°C).

En moléculas poliatómicas la energía de enlace entre dos átomos determinados depende de la naturaleza del resto de la molécula, pero generalmente la variación es lo suficientemente pequeña para poder tabular las *energías de enlace promedio* como buena aproximación. Todo esto se tratará más detalladamente en el Tema 13.

NOTA: Análogamente, la *energía de disociación de una molécula iónica* (ver Tema 7) será la *energía implicada en el proceso* $\text{A}^+\text{B}^-(\text{g}) \rightarrow \text{A(g)} + \text{B(g)}$.

8.2.4. Polaridad de los enlaces

Cuando los dos átomos de una molécula covalente diatómica son idénticos (molécula homonuclear), el par de electrones está igualmente compartido por los dos átomos. Sin embargo, si los dos átomos son

distintos (molécula heteronuclear) el par de electrones ya no está compartido por igual por ambos átomos, a no ser que éstos tengan la misma electronegatividad. Esto se comprende fácilmente recordando la definición de electronegatividad dada por Pauling (ver Tema 6, apartado 4.4). Así, en la molécula A-B (fig. 8.1) a mayor diferencia de electronegatividad entre A y B, mayor desigualdad habrá en la compartición del par electrónico, ya que el más electronegativo (B) atraerá más hacia sí esos electrones. Esta desigualdad en la compartición electrónica provoca, a su vez, una polaridad en el enlace porque el centro geométrico de las cargas positivas no coincide con el de las cargas negativas y la molécula es un pequeño dipolo. Se dice que el enlace es polar, lo cual se indica con δ^+ y δ^- , significando δ la fracción de carga eléctrica que aparece sobre cada átomo. Esta desigualdad se mide cuantitativamente por el momento eléctrico dipolar o, simplemente, *momento dipolar*, μ (léase mu). Se determina experimentalmente por medidas de la capacitancia de un condensador entre cuyas placas se coloca la sustancia en solución.

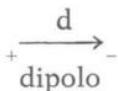


Fig. 8.1. Enlace covalente polar.

Matemáticamente, el momento dipolar de una molécula diatómica neutra viene dado por la cantidad de carga eléctrica (q) que está asimétricamente distribuida en el enlace, multiplicada por la distancia (d) que separa los centros respectivos de las cargas positivas y negativas del dipolo:

$$\mu = q \cdot d \quad [1]$$

Así, si la carga correspondiente a 0,3 electrones ha sido transferida de A a B ($\delta=0,3$ electrones), q será $0,3 \times 4,8 \times 10^{-10}$ ues ($4,8 \times 10^{-10}$

ues es la carga de un electrón). Si la distancia d es de $0,1 \text{ nm} = 10^{-8} \text{ cm}$, tendríamos:

$$\mu = 0,3 \times 4,8 \times 10^{-10} \times 10^{-8} = 1,4 \times 10^{-18} \text{ ues} \cdot \text{cm} = 1,4 \text{ D}$$

(D es la unidad llamada debye, $1 \text{ D} = 10^{-18} \text{ ues} \cdot \text{cm}$).

El que los enlaces covalentes sean polares significa que ya no son covalentes puros, sino que tienen cierto carácter iónico (es como si fueran intermedios entre el enlace covalente puro y el iónico). Lógicamente, el carácter iónico de un enlace será más alto cuanto mayor sea su momento dipolar, o lo que es lo mismo, cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos. Por tanto, podrá calcularse el *porcentaje de carácter iónico*, es decir, el grado de polaridad, por dos métodos distintos:

a) A partir del valor del momento dipolar:

Por ejemplo, si en la molécula anterior, A–B, se hubiera transferido un electrón completo de A a B, el enlace sería iónico puro, no covalente, y su momento dipolar, μ' , sería:

$$\mu' = 1 \times 4,8 \times 10^{-10} \text{ ues} \times 10^{-8} \text{ cm} = 4,8 \text{ D}$$

El porcentaje de carácter iónico se calcularía según:

$$\frac{1,4 \text{ D}}{4,8 \text{ D}} \times 100 = 30\%$$

Es decir, generalizando, el tanto por ciento de carácter iónico, % c.i., será:

$$\% \text{ c.i.} = \frac{\mu_{\text{exper.}} + \text{enlace real}}{\mu_{\text{teor.}} + \text{enlace iónico puro}} \times 100 \quad [2]$$

(En este punto, intenten resolver el ejercicio de autocomprobación número 8.4.)

b) A partir de las electronegatividades de los átomos del enlace:

Como a mayor diferencia en las electronegatividades de los dos átomos, ΔE_N , el enlace es más polar, se puede representar gráficamente la relación entre ΔE_N y el tanto por ciento de carácter iónico (obtenido por el método anterior). Esto fue realizado por Pauling (figura 8.2), quien representó el tanto por ciento de carácter iónico de una serie de compuestos diatómicos —obtenido a partir del valor de los momentos dipolares— frente a la diferencia de electronegatividades de sus elementos integrantes (E_N , según la escala de Pauling). Así, el más iónico resultó el CsF, cuyo carácter iónico es del 95 % y su ΔE_N es 3,3, y el menos iónico, el BeTe, cuyos valores respectivos son 10 % y 0,6. De esta forma, conociendo la diferencia de electronegatividades en cualquier compuesto diático se puede calcular a la inversa, yendo a la curva, el valor de su porcentaje de carácter iónico.

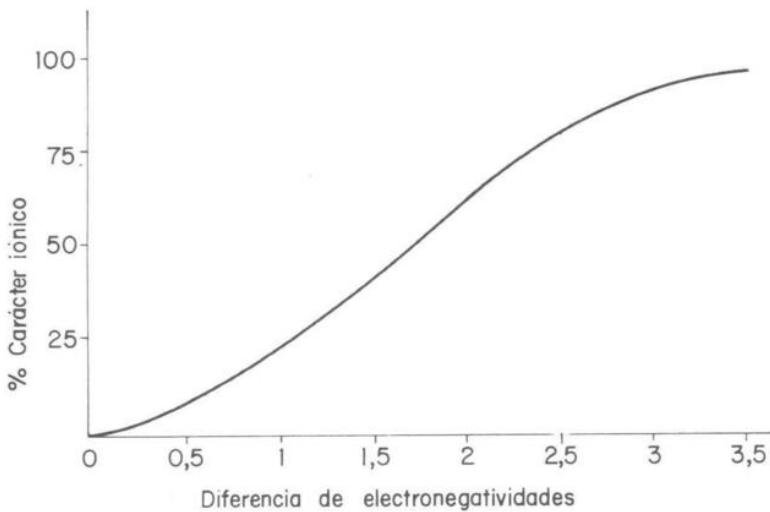


Fig. 8.2. Relación entre el carácter iónico de un enlace y la diferencia de electronegatividades.

Por ejemplo, cuando ΔE_N es de 1,7, el carácter iónico del enlace resulta ser de un 50 %. Todo esto es también importante para delimitar la separación entre compuestos iónicos y covalentes: según que superen o no el valor del 50 % de carácter iónico (que corresponde a una $\Delta E_N=1,7$, se podrá hablar de compuestos predominantemente iónicos o predominantemente covalentes (aunque existen algunas excepciones).

Los resultados con estos dos métodos —a) y b)— para calcular el carácter iónico coinciden, en general, aunque a veces aparecen divergencias que pueden, incluso, llegar a ser grandes.

(En este punto, intenten resolver el ejercicio de autocomprobación número 8.5.)

Hemos visto cómo en moléculas diatómicas el carácter iónico del enlace está directamente relacionado con el valor de su momento dipolar. En *moléculas poliatómicas* el momento dipolar total será la suma de los momentos individuales de los distintos enlaces de la molécula. Por esto, puede ocurrir que aunque tenga enlaces polares el momento total sea nulo, ya que también dependerá de la disposición espacial de esos enlaces. Por ejemplo, la molécula de CO_2 , que es lineal, tiene dos dipolos de igual valor numérico pero de sentido contrario, por lo que su suma vectorial es cero y el momento total nulo: $0 \leftarrow \text{C} \rightarrow 0$. Los momentos dipolares de algunas moléculas aparecen recogidos en la tabla 8.1 (para mayor información, pueden consultar la Ref. bibliográfica núm. 6, tabla 8.1., o la Ref. bibliográfica núm. 1, tabla 29).

TABLA 8.1
Momentos dipolares de algunas moléculas

Molécula	μ dipolar (D)	Molécula	μ dipolar (D)
H_2	0	H_2O	1,84
I_2	0	NH_3	1,48
HI	0,42	BF_3	0
HBr	0,80	CF_4	0
HCl	1,08	CO_2	0
HF	1,91		

8.2.4.1. Carácter iónico y escala de electronegatividades de Pauling

En el Tema 6 se definió el concepto de electronegatividad y vimos cómo no se le podían asignar valores absolutos. En aquel Tema estudiamos también su cálculo mediante el método de Mulliken y se mencionó el de Pauling. Con lo que acabamos de tratar, ya estamos en condiciones de abordar el análisis del método de Pauling, el más importante:

Si en la molécula A-B las electronegatividades de A y B son diferentes, el enlace será covalente parcialmente iónico y su energía de disociación (E_D) resultará mayor que si fuera covalente puro (E_{cov}). Esto puede justificarse en el sentido de que a la energía correspondiente al enlace se le suma una energía adicional (Δ) o «exceso de energía iónica», debida a la atracción electrostática entre las dos cargas opuestas de los extremos del dipolo:

$$E_D = E_{cov} + \Delta \quad [3]$$

E_D : es un valor real, hallado experimentalmente, como ya se indicó en el apartado 8.2.3 de este Tema, y que está tabulado.

E_{cov} : es un valor teórico, que se puede calcular conociendo las energías de los enlaces A-A y B-B, según:

$$E_{cov} = \frac{E_{A-A} + E_{B-B}}{2} \quad [4]$$

Con todo esto, se podrá obtener fácilmente el valor de Δ , ya que $\Delta = E_D - E_{cov}$. Como, por otra parte, Δ está relacionado con la diferencia de electronegatividades entre A y B, Pauling encontró la *relación empírica* siguiente:

$$|x_A - x_B| = k \sqrt{\Delta} \quad [5]$$

en la que x es la electronegatividad y k es un factor de conversión para pasar las unidades de kilocalorías/mol a electrón-voltios, resultando $k = 1/\sqrt{23} = 0,208$. Como la electronegatividad no tiene un valor absoluto, sino *relativo*, Pauling dio *arbitrariamente* a la electronegatividad del flúor —el elemento más electronegativo— el valor de 4,0, con lo cual en cualquier molécula F-B se podrá hallar el valor de la electronegatividad de B, x_B , conocido Δ o exceso de energía iónica de esa molécula.

Calculando de esta manera las electronegatividades de todos los elementos, se obtuvo una *escala* de electronegatividades *relativas a la del flúor*, aunque sujetas a algunos errores porque el cálculo de Δ es sólo aproximado (ver tabla 6.3, Tema 6). Los valores de las energías de enlace han sido revisados con posterioridad a Pauling, por lo que

algunos de los valores originales de la electronegatividad han sido modificados.

(En este punto, intenten resolver el ejercicio de autocomprobación número 8.9.)

8.3. VALENCIA COVALENTE

Hemos visto cómo se pueden formar enlaces iónicos y enlaces covalentes. Habrá que definir, pues, dos tipos de valencia. En el Tema 7 estudiamos la valencia iónica. Con respecto a la valencia covalente hay que señalar que vendrá indicada por el número de enlaces covalentes simples que un átomo puede formar. En principio, se tendrá en cuenta que un átomo dará lugar a tantos enlaces covalentes como electrones desapareados tenga. Por esto, habremos de fijarnos —como para la valencia iónica— en su configuración electrónica externa. Es decir, en los electrones más externos o electrones de valencia.

Período 1: —H: $1s^1$: formará *un enlace covalente*. —He: $1s^2$: no tiene electrones desapareados, por lo que no formará ningún enlace covalente.

Período 2: —Li: $1s^2 2s^1$: formará *un enlace covalente* (aunque en general actúa con valencia iónica +1, Li^+). —Be: $1s^2 2s^2$: en el Tema 6 se dijo que no formaba iones y, teóricamente, tampoco debería formar enlaces covalentes por no tener electrones desapareados. Sin embargo, la experiencia muestra que da lugar a muchos compuestos covalentes, por lo que habrá de buscarse una interpretación a este hecho.

En el piso 2, además del orbital $2s$, existen orbitales $2p$, que están vacíos. Excitando el átomo de berilio uno de los electrones $2s$ podría pasar a uno de los orbitales $2p$ (fig. 8.3), tomando la configuración externa $2s^1 2p^1$ (átomo de berilio excitado, Be^*). Con esto, ya tiene dos electrones desapareados y podrá formar *dos enlaces covalentes*. La energía que se necesita comunicar el átomo de berilio para pasar el electrón al orbital $2p$ se compensa sobradamente con la energía que se desprende en la formación de los dos enlaces covalentes.

NOTA: *En el helio este balance energético no es favorable, pues para desaparecer los dos electrones $1s$ llevando uno de ellos al nivel $2s$ (He^* , $1s^1 2s^1$) se requiere una enorme energía. Esto se*

debe a que se cambiaria el electrón de piso, habiendo ya una diferencia energética tan grande que no se compensaría aunque se formasen dos enlaces covalentes.



Fig. 8.3. Excitación del átomo de berilio para formar dos enlaces covalentes.

—B: $1s^2 2s^2 2p^1$: si, lo mismo que el berilio, pasa a un estado excitado, B^* ($1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1$), podrá formar *tres enlaces* covalentes, con lo que el balance energético es más favorable que si se formase uno solo.

—C: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$: análogamente, pasando a C^* ($1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$) podrá formar *cuatro enlaces* covalentes (este hecho es muy importante, como se verá en uímica Orgánica, en la que actúa como tetravalente. Con valencia 2 sólo aparece en algunos compuestos inorgánicos, como el CO).

—N: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$: podrá formar *tres enlaces* covalentes.

—O: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$: podrá formar *dos enlaces* covalentes.

—F: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$: podrá formar *un enlace* covalente.

—Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$: no formará ningún enlace covalente.

Período 3: El metal alcalino y el alcalinotérreo podrán formar, respectivamente, uno y dos enlaces covalentes —como el litio y el berilio— aunque normalmente dan lugar a compuestos iónicos. De la misma manera, los elementos correspondientes al grupo del boro (aluminio) y del carbono (silicio) tendrán una valencia covalente de 3 y 4, respectivamente.

Hasta ahora han aparecido casos en los que los electrones *s* se desapareaban en los orbitales *p* del mismo piso. Pero en el período 3 ocurre algo nuevo: la existencia de orbitales *d*. Por ello, los elementos de los grupos VA, VIA, VIIA y 0 que en el período 2 no podían desaparecer más sus electrones por carecer de orbitales *p* vacíos, en el período 3 podrán desaparecerlos en los orbitales *3d*, que están des-

ocupados. Este hecho diferencia fundamentalmente los elementos del período 2 de los restantes períodos, pues en él no existen orbitales *d*. Tenemos así:

— P: $3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$: *tres enlaces covalentes*.

Pero como $P^*(3s^1 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1 3d^1)$ podrá formar también *cinco*.

— S: $3s^2 3p_x^2 3p_y^1 3p_z^1$: *dos enlaces covalentes*;

como $S^*(3s^1 3p_x^2 3p_y^1 3p_z^1 3d^1)$, *cuatro*;

como $S^*(3s^1 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1 3d^1 3d^1)$, *seis*.

— Cl: $3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^1$: *un enlace covalente*; pero si va desapareando sus electrones en los orbitales *3d* podrá también actuar con valencias covalentes 3, 5 y 7.

Con los restantes elementos de los siguientes períodos ocurre algo análogo. De la misma manera, los *gases nobles* podrán formar enlaces covalentes (con excepción del helio y neón). Esto se predijo teóricamente y lo confirmó después la experiencia al encontrarse compuestos covalentes de xenón y de kriptón con los elementos más electronegativos (flúor, oxígeno y cloro).

Los *metales de transición* podrán formar también enlaces covalentes, y al ir aumentando el número de electrones *d* pueden llegar hasta valencia covalente 7 e, incluso, 8. Ej.: MnO_4^- (Mn: 7); Cr_2O_7 (Cr: 6).

(En este punto, intenten resolver el ejercicio de autocomprobación número 8.3.)

8.4: NUEVAS TEORIAS DEL ENLACE COVALENTE: METODOS MECANO-CUANTICOS

Hasta ahora no se ha hecho referencia a los orbitales de los átomos que se han enlazado. Cuando se forma un enlace covalente entre dos átomos es de suponer que los orbitales quedarán afectados de cierta manera. De forma análoga a como se vio en la estructura atómica, se podrán escribir funciones de onda que describan los *electrones en la molécula*. Esto es, dar un tratamiento mecano-cuántico

al enlace covalente, lo cual se hizo a partir de 1926. Como la solución de la ecuación de ondas para sistemas polielectrónicos y polinucleares es sumamente compleja, han de utilizarse métodos de aproximación. Existen así dos métodos de tratamiento del enlace covalente: el del *enlace de valencia* (EV) y el de *orbitales moleculares* (OM).

8.4.1. Introducción a la teoría del enlace de valencia

La sencilla teoría de Lewis y Langmuir fue retomada después, sobre 1930, por Heitler y London, aplicándole los nuevos conceptos mecano-cuántico. Nace así la teoría del enlace de valencia. Posteriormente, Slater y, sobre todo. Pauling —en su tratado *La naturaleza del enlace químico*— la mejoraron y difundieron.

Heitler y London tuvieron el éxito de que, al aplicar esta teoría a la molécula de hidrógeno, pudieron calcular la energía de su enlace covalente. Esta teoría retiene la idea de Lewis de enlace por un par de electrones. Al aproximarse dos átomos, los orbitales externos respectivos que contienen un solo electrón interaccionan entre sí, uno a uno, de tal manera que cada pareja de orbitales se interpenetra, superpone o *solapa*, y da lugar a un nuevo y único orbital, que se llama *orbital de enlace*. Los dos electrones del enlace se colocan en este orbital, apareando sus spines (es decir, con spines opuestos). De esta forma, hay una mayor densidad electrónica en el espacio entre los dos núcleos. Al situarse esos dos electrones en la zona internuclear, caerán bajo la influencia de los dos núcleos a la vez, con lo que habrá un aumento de la atracción electrostática entre los núcleos y los electrones, responsable de la formación y fuerza del enlace covalente. Por cada par de electrones que se aparean en un orbital de enlace, se forma un enlace covalente.

Esta idea del solapamiento de orbitales es fundamental en esta teoría. Puede admitirse que la única alteración que sufren los orbitales atómicos con los que se forma el enlace covalente es ese solapamiento, manteniéndose el resto de sus características como en el átomo sin enlazar.

Términos y conceptos significativos definidos en este Tema

Compartición de electrones; enlace covalente simple, doble y triple; fórmulas electrón-punto; pares de electrones enlazantes o compartidos; pares de electrones no enlazantes; longitud de enlace; ángulo de enlace; energía de disociación; energía de enlace; enlace polar; momento dipolar; porcentaje de carácter iónico; escala de electronegatividades de Pauling; exceso de energía iónica; valencia covalente; teoría de enlace de valencia; solapamiento de orbitales atómicos; orbital de enlace.

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

8.1. Señálense los apartados que se consideren correctos:

- a) Dadas las configuraciones electrónicas de los siguientes elementos:



se afirma que:

- a) Todos estos elementos son muy electronegativos.
- b) A forma con C un compuesto predominantemente covalente, de fórmula AC_2 .
- c) Dos átomos de C se unirán entre sí mediante un enlace covalente simple.
- d) Dos átomos de B se unirán entre sí mediante un enlace covalente simple.
- e) C podría formar con B un compuesto predominantemente covalente, de fórmula C_2B .

8.2. Señálense las proposiciones correctas: si dos átomos A y B forman un enlace, dicho enlace:

- a) Será predominantemente iónico cuando las electronegatividades de A y B sean muy semejantes.
- b) Será predominantemente covalente cuando A y B tengan energías de ionización muy distintas.
- c) Será covalente con cierto carácter iónico cuando A y B compartan los electrones del enlace pero de forma desigual, por ser A más electronegativo que B.
- d) Si A y B son electronegativos será un enlace covalente.
- e) Podrá ser covalente únicamente cuando A y B tengan exactamente igual electronegatividad.

8.3. Dados los elementos siguientes: A, de número atómico 17; B, de número atómico 11, y C, de número atómico 12, indicar las afirmaciones que se consideren correctas (atender a las configuraciones electrónicas de estos elementos y no a sus nombres):

- a) A actuará en compuestos covalentes únicamente con valencia 1.
- b) A actuará en compuestos covalentes con valencias 1, 3, 5 y 7.
- c) B formará preferentemente enlaces covalentes, con valencia 1.
- d) B formará preferentemente compuestos iónicos.
- e) C podrá actuar con valencia covalente 2.
- 8.4. La molécula de cloruro de hidrógeno tiene un momento dipolar de 1,07 D. Calcular su tanto por ciento de carácter iónico, sabiendo además que la longitud del enlace H-Cl es de 1,27 Å.
- 8.5. Calcular el tanto por ciento de carácter iónico de la molécula anterior, pero utilizando como dato el valor de la electronegatividad de los elementos que la componen.
- 8.6. Ordenar las siguientes sustancias según la polaridad creciente (como dato, observar únicamente la posición de los elementos en la Tabla Periódica): F₂, NaF, CsF, ClF.
- 8.7. Ordenar las siguientes moléculas según el valor de sus momentos dipolares: HF, Cl₂, CO₂, CCl₄, HI. Justifíquese el orden propuesto. Dato: la molécula de CO₂ es lineal y en el CCl₄ los cuatro átomos de cloro se dirigen a los vértices de un tetraedro regular.
- 8.8. Indicar si entre los siguientes pares de átomos se formará un enlace iónico, covalente apolar o covalente polar, basándose en el valor de la electronegatividad de cada uno de esos elementos (consultar tabla 6.3):
- a) K y O.
- b) P y Cl.
- c) F y F.
- d) Al y O.
- e) H y Br.
- f) Cl y C.
- g) Na y F.

- 8.9. Calcular la electronegatividad del hidrógeno según la escala de Pauling, partiendo únicamente de los siguientes datos de energías de enlace: HF: 135,0 kcal/mol; F₂: 37,0 kcal/mol; H₂: 104,2 kcal/mol (no consultar la Tabla de electronegatividades).

ACTIVIDADES COMPLEMENTARIAS RECOMENDADAS

Si dispone de suficiente tiempo, lea los apartados A, B y D del capítulo 21 de la referencia 8 y resuelva los problemas 3, 4, 5, 7, 8, 9 y 10 de dicho capítulo.

SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 8.1. Correctas: c) y e). A tiene carácter metálico; A con C daría un compuesto predominantemente iónico de fórmula AC_2 , y dos átomos de B se unirían por un enlace covalente doble.
- 8.2. Correctas: c) y d). Si las energías de ionización de A y B son muy distintas formará un enlace predominantemente iónico; si ambos son de electronegatividad semejante, el enlace será esencialmente covalente, aunque no es necesario que sus electronegatividades sean iguales.
- 8.3. Correctas: b), d) y e). A, por pertenecer al período tercero, puede desaparecer sus electrones externos en los orbitales $3d$. B, por ser metal alcalino del período tercero, dará preferentemente compuestos iónicos.
- 8.4. Si se hubiera transferido un electrón del hidrógeno al cloro, el momento dipolar teórico de esta molécula sería:

$$\mu_{\text{teor.}} = 1 \times 4,8 \times 10^{-10} \text{ ues} \times 1,27 \text{ \AA} = 6,1 \text{ D}$$

De donde:

$$\% \text{ carácter iónico} = \frac{\mu_{\text{real}}}{\mu_{\text{teor.}}} \times 100 = \frac{1,07}{6,1} \times 100 = 18 \%$$

- 8.5. Según la tabla 6.3 (Tema 6), la electronegatividad del cloro es 3,0 y la del hidrógeno, 2,1. Luego la diferencia de electronegatividades es 0,9. Yendo con este valor al gráfico de la figura 8.2, se lee directamente en el eje de ordenadas el porcentaje de carácter iónico, que resulta ser del 19 %.
- 8.6. $F_2 < ClF < NaF < CsF$, ya que el cesio y el sodio son de carácter metálico, siéndolo el primero más que el segundo por estar debajo de él en la Tabla Periódica. El F_2 , por ser una molécula diatómica de dos átomos iguales, es apolar.
- 8.7. $HF > HI > Cl_2 = CO_2 = CCl_4$. Como el flúor es más electronegativo que el iodo, el HF tendrá mayor polaridad y, por tanto, mayor

momento dipolar. En el Cl_2 el momento dipolar es nulo por ser iguales los dos átomos del enlace, y en el CO_2 y CCl_4 , también, porque los dipolos de los enlaces se anulan por razones de simetría.

- 8.8. Los valores de las electronegatividades son: $\text{K}=0,8$; $\text{O}=3,5$; $\text{P}=2,1$; $\text{Cl}=3,0$; $\text{F}=4,0$; $\text{Al}=1,5$; $\text{H}=2,1$; $\text{Br}=2,8$; $\text{C}=2,5$; $\text{Na}=0,9$. Según esto:
- La diferencia de electronegatividades es 2,7, superior a 2,5, luego el enlace será iónico.
 - La diferencia de electronegatividades es 0,9, con lo que el enlace será covalente, por cierto carácter iónico.
 - $\Delta E_N=0$, luego el enlace es covalente apolar.
 - $\Delta E_N=2$, con lo que el enlace será iónico.
 - $\Delta E_N=0,7$, con lo que el enlace será covalente con cierto carácter iónico.
 - $\Delta E_N=0,5$, el enlace será covalente con cierto carácter iónico.
 - $\Delta E_N=3,1$, el enlace será iónico.

- 8.9. Si el enlace $\text{H}-\text{F}$ fuese covalente puro, la energía del mismo sería:

$$E_{\text{HF cov, puro}} = \frac{104,2 + 37,0}{2} = 70,6 \text{ kcal/mol}$$

De este valor y según [3], se obtiene que $\Delta=135,0 - 70,6 = 64,4$ kcal/mol.

De [5] resultará que:

$$|X_F - X_H| = 0,208 \sqrt{64,4} = 1,7$$

Como $X_F=4,0$, quedará finalmente que $X_H=2,3$.

TEMA 9

Enlace covalente (II)

ESQUEMA - RESUMEN

9.1. Teoría de orbitales moleculares:

- La molécula como átomo polinuclear.
- Método de CLOA. Orbital molecular enlazante y antienlazante.
- Condiciones de combinación de dos orbitales atómicos.

9.2. Tipos de orbitales moleculares:

- Combinación de orbitales *s*.
- Combinación de orbitales *p*.
- Orbitales moleculares σ y π . Características y diferencias.

9.3. Configuración electrónica de moléculas diatómicas:

- Energía de los orbitales moleculares.
- Moléculas homonucleares. Efecto relajante. Paramagnetismo.
- Moléculas heteronucleares. Orbitales moleculares asimétricos: polaridad del enlace.

9.4. Orden de enlace:

- Su relación con la energía de enlace.
- Relación entre la energía y la longitud de enlace.

9.5. Conclusiones:

- Comparación de las teorías de EV y de OM.

OBJETIVOS GENERALES DE APRENDIZAJE

En este Tema se considera como fundamental el conocimiento de los principios básicos de la teoría de Orbitales Moleculares del enlace covalente, así como su aplicación al estudio de moléculas sencillas.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Explicar el significado del orbital molecular.
2. Exponer las ideas más generales del método CLOA.
3. Explicar la diferencia entre un orbital molecular enlazante y uno antienlazante.
4. Señalar las condiciones que han de cumplir los orbitales atómicos para que su combinación dé lugar a orbitales moleculares.
5. Representar los tipos más importantes de combinación de orbitales atómicos, así como los orbitales moleculares a los que dan lugar.
6. Indicar las características de los orbitales moleculares σ y de los π , así como sus diferencias.
7. Predecir si un orbital molecular será σ o π , basándose en los orbitales atómicos de los que proviene.
8. Representar el diagrama energético y la configuración electrónica de moléculas diatómicas homonucleares.
9. Representar el diagrama energético y la configuración electrónica de moléculas diatómicas heteronucleares sencillas.
10. Explicar el significado de orden de enlace y su relación con la energía de enlace.
11. Razonar la relación entre energía y distancia de enlace.

9.1. TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES (OM)

En esta teoría—desarrollada por Mulliken y Lennard-Jones en 1932—se considera la molécula covalente como un *átomo polinuclear*. Centrándonos en el caso de una molécula diatómica, lo que sucedería al aproximarse los dos átomos sería que *todos* los orbitales de un átomo se van combinando, uno a uno, con los orbitales del otro, con lo que aparecen unos nuevos orbitales que ya no son atómicos, sino *moleculares*. Es decir, sus ondas estacionarias han interferido, dando lugar a nuevas funciones de onda. *Todos* los electrones del conjunto de la molécula se introducirán en esos nuevos niveles energéticos moleculares, siguiendo las mismas normas que en los orbitales atómicos (llenado de los niveles según su menor energía, principio de Pauli y regla de Hund, ver Tema 6). De esta forma, *todos los electrones* de la molécula pertenecen a los dos átomos, a diferencia de la teoría del enlace de valencia, según la cual sólo serían comunes los electrones externos desapareados de los átomos.

Cada orbital molecular (OM) viene descrito por una función de onda ψ , que tendrá el mismo significado que la función de onda de un orbital atómico (OA). Veamos, de una manera muy simple, cómo puede obtenerse la expresión matemática de estas ψ de los OM. Como la ecuación de Schrödinger para sistemas polielectrónicos conteniendo además más de un núcleo es muy compleja, hay que recurrir a métodos matemáticos aproximados. Uno de los más utilizados es el CLOA (combinación lineal de orbitales atómicos). En él las funciones orbital molecular se construyen por combinación lineal de las funciones de onda orbital atómico (combinar linealmente significa su-

mar, con signo + ó -, multiplicando previamente cada sumando por un coeficiente determinado).

Supongamos así una molécula diatómica homonuclear, A-B, es decir, dos átomos iguales unidos por un enlace covalente sencillo (aunque los dos átomos son iguales los designamos por letras distintas, A y B, para mayor claridad en su distinción). Consideremos que ϕ_A es la función de onda atómica que describe el electrón en el átomo aislado A, y ϕ_B la que describe al electrón en el átomo aislado B. En la molécula el electrón está bajo la influencia de los dos núcleos, por lo que el OM podrá describirse por la combinación de esos dos OA. Esta combinación matemática de ϕ_A y ϕ_B , según que se haga con signo + ó con signo -, dará lugar a dos funciones de onda de orbital molecular, ψ_+ y ψ_- , respectivamente:

$$\psi_+ = C \cdot \phi_A + C \cdot \phi_B \quad \text{y} \quad \psi_- = C \cdot \phi_A - C \cdot \phi_B$$

La función onda ψ_+ corresponde a un OM cuya energía es menor que la de los correspondientes OA (fig. 9.1), estando la densidad electrónica reforzada en la región internuclear. Por el contrario, la función de onda ψ_- corresponde a un OM cuya energía es mayor que la

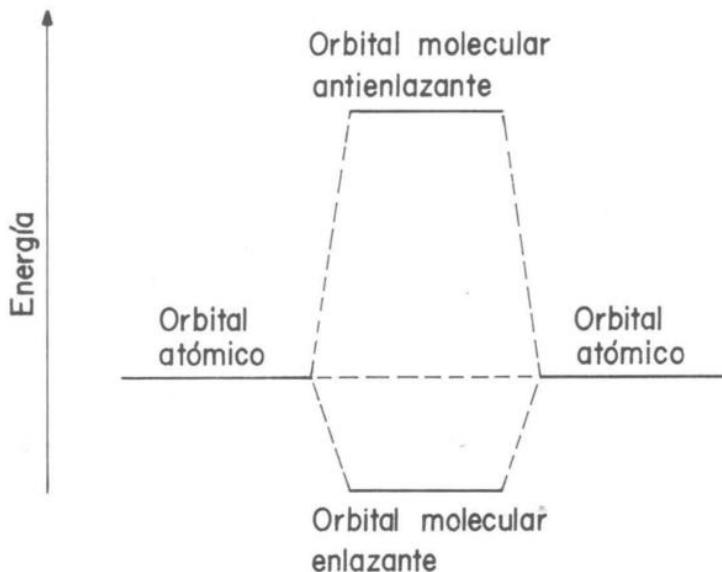


Fig. 9.1. Formación de un orbital molecular enlazante y de otro antienlazante.

de los OA, y los electrones que se sitúan en él están alejados de la región internuclear, con lo que los dos núcleos se repelen. Por este motivo, el OM responsable del enlace entre A y B es el ψ_+ , que por ello se denomina *OM enlazante*. El $\text{OM}\psi_-$ no contribuirá a mantener unidos los átomos A y B, por lo que se denomina *OM antienlazante*.

En general, la combinación de n OA da lugar a n OM. Sin embargo, dos OA cualesquiera no darán siempre lugar a una combinación efectiva que origine un enlace. Para que así sea deberán cumplir estos OA ciertas condiciones:

- Que sus funciones de onda respectivas, ϕ_A y ϕ_B , correspondan a estados de energía semejantes.
- Que se superpongan en gran extensión.
- Que tengan ambos igual simetría respecto al eje de la molécula A–B.

(En este punto, intenten realizar el ejercicio de autocomprobación número 5a.)

9.2. TIPOS DE ORBITALES MOLECULARES

Según lo anterior, veremos algunos ejemplos de combinación de OA que dan lugar a OM. Utilizaremos para representarlos el «modelo orbital» (ver Tema 5).

Consideraremos el caso de dos átomos iguales, A y B. Según las condiciones indicadas en el apartado anterior, habrán de combinarse orbitales atómicos del mismo tipo y pertenecientes al mismo nivel energético, n .

- Combinación de orbitales s :

Los OM formados son los que aparecen en la figura 9.2 (σ_{ns} y σ_{ns}^*):

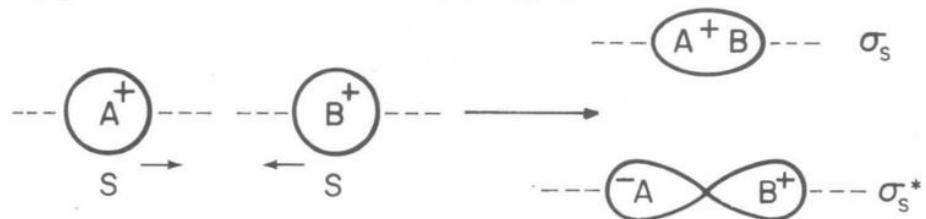


Fig. 9.2. Combinación de dos orbitales s.

b) Combinación de orbitales p :

Primeramente analizaremos la combinación de dos orbitales p_x , que da lugar a los OM σ_{np_x} y $\sigma_{np_x}^*$ (fig. 9.3):

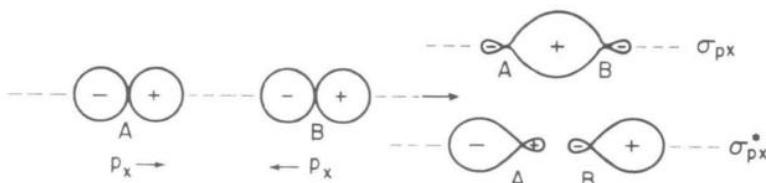


Fig. 9.3. Combinación de dos orbitales p_x .

Tanto en este caso como en el anterior los OM originados son del llamado tipo σ (léase sigma). La notación * se aplica siempre a los OM antienlazantes, y como subíndice aparece el número cuántico n correspondiente a los OA que se combinan, así como las letras que indican el tipo de orbital. En las figuras, con A y B se representan los núcleos de los dos átomos del enlace. Este tipo de OM σ tiene simetría rotacional respecto al eje de la molécula, A—B, o línea de unión entre los dos núcleos. Los OM σ se originan cuando el eje de simetría de los OA que se combinan coincide con el eje de la molécula (eje de simetría: línea de puntos,, en las figuras).

También surgen OM σ de la combinación de un orbital s con un orbital p_x entre dos átomos distintos, como veremos más adelante en el apartado 3.2.1 (como orbital p_x se toma aquel orbital p cuyo eje de simetría coincide con el del enlace que se forma).

Si se representa ahora la combinación de dos OA p_y , resultarán los OM de la figura 9.4. En este caso aparece algo nuevo: el eje de la molécula A—B no coincide, como en los casos anteriores, con el eje de simetría de los OA, sino que es perpendicular. Surge así un nuevo tipo de OM, el tipo π (léase pi). Estos orbitales no son simétricos respecto al eje de la molécula, como puede observarse en la figura (si una parte es +, la otra es -, luego no hay simetría respecto al eje A—B). En los orbitales π_{np_y} y $\pi_{np_y}^*$ existen uno y dos planos nodales, respectivamente.

En la combinación de dos orbitales p_z ocurrirá algo análogo (los OM se designan como π_{np_z} y $\pi_{np_z}^*$). Los orbitales π_{np_y} y π_{np_z} por una

parte, y los π_{np}^* y π_{np}^* por otra, describen estados de energía iguales, por lo que son *degenerados*.

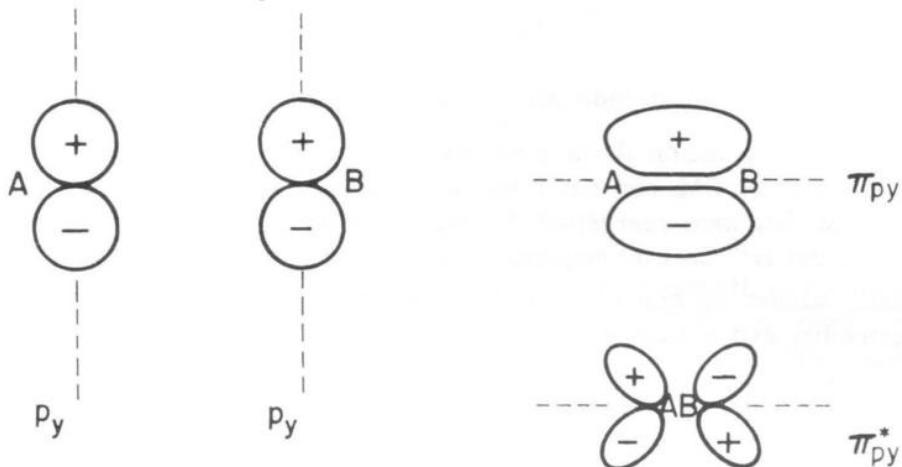


Fig. 9.4. Combinación de dos orbitales p_y.

NOTA: En la teoría de enlace de valencia (Tema 8) puede hablarse de algo semejante: formación de enlaces σ o de enlaces π , sin más que pensar en el solapamiento o interpenetración de dos orbitales atómicos. El enlace σ proviene de lo que se llama un solapamiento frontal y el π , de un solapamiento lateral.

En resumen, resulta que:

OM σ ... por combinación de OA ... s-s; s-p_x; p_x-p_x

OM π ... por combinación de OA ... p_y-p_y; p_z-p_z

(los OA tipo d también se combinan entre sí para dar OM, pero no nos detendremos en su estudio).

9.3. CONFIGURACION ELECTRONICA DE MOLECULAS DIATOMICAS

9.3.1. Moléculas diatómicas homonucleares

Primeramente es necesario hacer una clasificación de los OM según su energía, que ha sido determinada por métodos espectroscópicos. El

orden resulta ser para muchas moléculas diatómicas homonucleares, al menos hasta el N₂:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*$$

— Ion H₂⁺ (átomo de hidrógeno unido a un protón):

La representación de la combinación de los OA para dar los correspondientes OM, con sus respectivos niveles de energía, es lo que se llama *diagrama energético* de una molécula. En la figura 9.5 aparece el del H₂⁺. En este esquema hemos representado también los orbitales vacíos, ya que un orbital, como expresión obtenida matemáticamente, existe siempre, aunque no contenga ningún electrón.

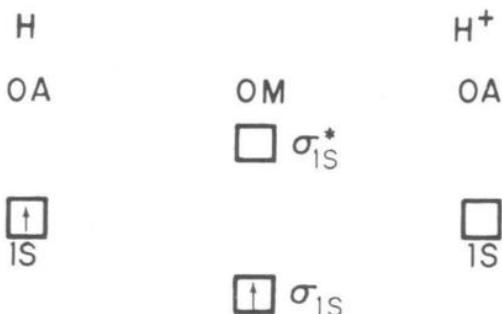


Fig. 9.5. Diagrama energético del ión H₂⁺.

La configuración electrónica de este ion es ((σ_{1s})¹; es decir, el electrón del enlace está situado en el OMσ_{1s}. La energía de enlace, hallada experimentalmente, resultó ser 255 kJ/mol.

— H₂:

El segundo electrón se situará en el OMσ_{1s}, con spin antiparalelo. Configuración electrónica: (σ_{1s})².

— He₂⁺:

El tercer electrón se colocará en el siguiente nivel energético disponible, es decir, en el σ_{1s}^{*}. Configuración electrónica: (σ_{1s})² (σ_{1s}^{*})¹.

Si comparamos la energía de enlace en estas tres moléculas (tabla 9.1) resulta que al pasar del H_2^+ al H_2 la energía aumenta, debido a que en este último hay un electrón más enlazante. Al pasar del H_2 al He_2^+ disminuye, pues aunque hay un electrón más, éste se sitúa ya en un orbital antienlazante. A este efecto de debilitamiento de un enlace por un electrón antienlazante se le denomina *efecto relajante*.

— He_2 :

Configuración electrónica: $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2$.

Como se observa en la figura 9.1, el OM antienlazante «antienlaza» más de lo que «enlaza» el OM enlazante. Es fácil deducir, pues, que esta molécula sería más inestable que los dos átomos de helio aislados, por lo que no existe: el helio se presenta en la naturaleza en forma monoatómica.

— Li_2 :

La configuración del átomo de Li es $1s^2 2s^1$. Como la capa K está llena, los cuatro electrones de los dos OA $1s$ se colocarán en los OM σ_{1s} y σ_{1s}^* quedando anulado el efecto enlazante de los primeros por el antienlazante de los segundos. Por ello, puede suponerse, en general, que los electrones de las capas internas no tienen parte en el enlace, y es como si permanecieran en la molécula con carácter esencialmente atómico. La configuración electrónica del Li_2 se representaría según: KK(σ_{2s}) 2 (la notación KK indicaría lo anterior).

Los electrones que contribuyen al enlace son los externos, y ocuparán el OM σ_{2s} . Esta molécula de Li_2 será estable, y es así como se presenta el litio cuando se encuentra en estado gaseoso.

— N_2 :

Como la configuración electrónica de cada átomo de nitrógeno es $1s^2 2s^2 2p^3$, tendremos un total de diez electrones de valencia o electrones externos. El diagrama energético aparece en la figura 9.6.

La configuración del N_2 será:

$$\text{KK}(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y} = \pi_{2p_z})^4(\sigma_{2p_x})^2$$

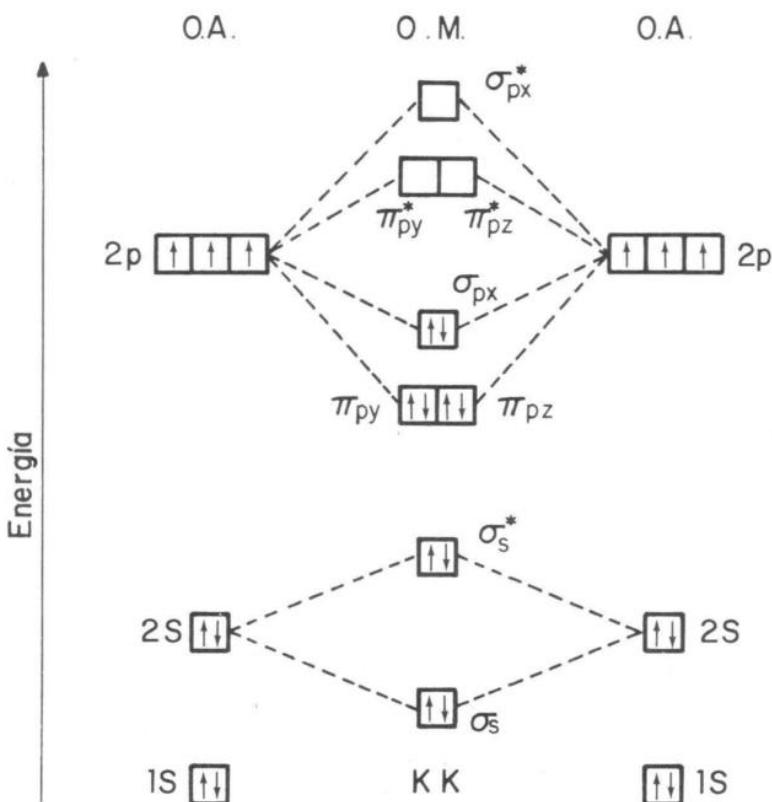


Fig. 9.6. Niveles energéticos de los orbitales moleculares de la molécula N₂.

Los dos electrones σ_{2s} quedarán compensados en su efecto enlazante por los dos electrones σ_{2s}^* . Quedarán así, en realidad, sólo seis electrones para constituir el enlace: los tres pares de electrones que están situados en los orbitales π_{2p_y} , π_{2p_z} y σ_{2p_x} . Es decir, en una buena aproximación existirá un enlace σ y dos enlaces π , lo que significa un triple enlace. Esto justificaría la gran estabilidad de la molécula de N₂.

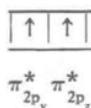
— O₂:

La configuración del átomo de oxígeno es $1s^2 2s^2 2p^4$. Habrá doce electrones de valencia o sea, dos electrones más que en el N₂. Estos

dos nuevos electrones se situarán en el siguiente nivel electrónico vacante:

$$\pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^*$$

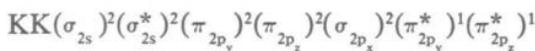
Siguiendo la regla de Hund, se colocarán en cada uno de estos dos orbitales con spins paralelos:



La existencia de estos dos electrones desapareados explica el paramagnetismo del O₂, ya que el momento magnético de spin de cada electrón queda sin compensar por un spin antiparalelo. Con la teoría de EV no se podía, sin embargo, explicar el paramagnetismo.

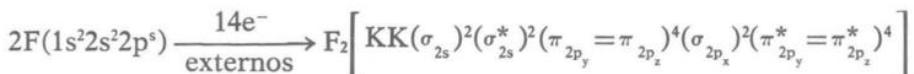
NOTA: *El paramagnetismo consiste en la aparición en ciertas sustancias de propiedades magnéticas cuando están en presencia de un campo magnético, anulándose dichas propiedades magnéticas cuando desaparece el campo magnético externo.*

Al mismo tiempo, estos dos electrones antienlazantes compensarán el efecto enlazante de dos de los electrones de los OM_π, por lo que, en definitiva, el enlace entre los dos átomos de oxígeno es doble (uno σ y otro π). La configuración electrónica del O₂ será:



(En este punto, intenten realizar el ejercicio de autocomprobación número 9.7.)

— F₂:

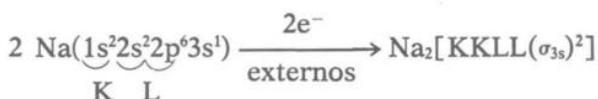


Según lo anterior, quedaría, en definitiva, un enlace sencillo constituido por el par de electrones en el orbital σ_{2p_x}. Los demás electro-

nes externos no contribuirán al enlace, ya que los efectos enlazantes quedan anulados por los efectos antienlazantes, por lo que resulta como si conservaran su carácter atómico. A estos pares electrónicos se les denomina por esta razón *pares de electrones no enlazantes* (no confundir con los electrones antienlazantes).

— Na₂:

Análogamente a la molécula de Li₂, sería:



9.3.2. Moléculas diatómicas heteronucleares

Las tres condiciones que han de cumplir los OA para que su combinación dé lugar a un orbital molecular estable son análogas a las mencionadas para moléculas homonucleares.

— HF:

Las configuraciones electrónicas de sus átomos son: H, (1s¹) y F, (1s²2s²2p⁵). En principio, podrá pensarse que iban a combinarse el orbital 1s de hidrógeno con el orbital 1s del flúor. Sin embargo, no es así. Esto se debe a que tanto el orbital 1s como el 2s del átomo de flúor se encuentran muy próximos al núcleo (electrones internos, ver Tema 5), con lo que su energía es mucho menor que la del orbital 1s del hidrógeno. Los orbitales del flúor que cumplen la condición de tener una energía próxima a la de aquél son los orbitales 2p.

No obstante, en los orbitales 2p hay tres posibilidades: 2p_x, 2p_y y 2p_z, ya que los tres tienen igual energía. Habrá de analizarse si todos cumplen la condición de simetría. En la figura 9.7 se observa que el único que cumple la condición de tener la misma simetría que el orbital 1s del hidrógeno respecto al eje de la molécula es el 2p_x (el p_x y el p_z no tendrían igual simetría que el s, puesto que un lóbulo es + y el otro, —). Se combinan, pues, el orbital 1s del hidrógeno con el 2p_x del flúor, resultando de esta combinación s—p_x dos OM tipo σ (σ_{sp} y σ_{sp}^*).

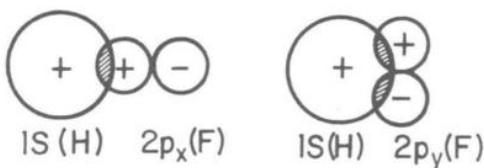


Fig. 9.7. Combinación del orbital 1s del hidrógeno con los orbitales 2p_x y 2p_y del flúor.

La configuración de la molécula será:

$$[K(2s)^2(\sigma_{sp})^2(2p_y)^2(2p_z)^2]$$

Los pares electrónicos externos del átomo de flúor conservan su carácter atómico (electrones no enlazantes, pues no intervienen en el enlace).

En este caso, ese OM σ no es simétrico (fig. 9.8), sino que la densidad electrónica es mayor en las proximidades del flúor, por ser más electronegativo. Es decir, la probabilidad de encontrar al par de electrones del enlace es mayor cerca del flúor, y el enlace es polar.

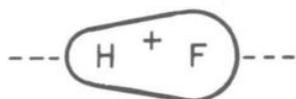


Fig. 9.8. Orbital molecular σ_{sp} de la molécula de HF.

— NO:

La configuración electrónica será:



Hay un electrón de valencia más que en el N₂, que se sitúa en un OM π antienlazante. Por ello, el enlace en la molécula NO es más débil

que en la de N_2 . Además, este electrón solitario en el orbital π^* le conferirá paramagnetismo.

NOTA: *En esta molécula de NO, como en otras muchas, no se sigue la regla octete. Con esta teoría de OM, sin embargo, se comprende muy bien por qué existe esta molécula.*

9.4. ORDEN DE ENLACE

De todos los ejemplos anteriores se extrae la conclusión de que el enlace será más fuerte cuanto mayor sea el número de electrones enlazantes y menor el de antienlazantes. Por esto, se define una magnitud, el *orden de enlace*, que indica el número de parejas de electrones enlazantes sobre las de antienlazantes, y de cuyo valor puede predecirse la estabilidad de la molécula.

$$\text{O.E. (orden de enlace)} = \frac{\text{n.º e}^- \text{enlazantes} - \text{n.º e}^- \text{antienlazantes}}{2}$$

Ej.: $\text{NO} \dots \text{O.E.} = \frac{1}{2} (6-1) = 2,5$

$\text{HF} \dots \text{O.E.} = \frac{1}{2} (2-0) = 1$

Los órdenes de enlace 1, 2 y 3 equivalen, de forma aproximada, al enlace simple, doble y triple, respectivamente, de la teoría de Lewis o de la de EV.

A mayor orden de enlace habrá más exceso de electrones enlazantes, con lo que la energía de enlace y, por tanto, la estabilidad serán mayores (cuanto mayor es la energía de un enlace más difícil resulta romperlo, por lo que es más estable). Por eso, puede ocurrir que al ionizar ciertas moléculas el ion resultante sea más estable que la molécula neutra, si el electrón perdido era antienlazante.

(En este punto, intenten resolver el ejercicio de autocomprobación número 9.2.)

9.4.1. Relación entre energía, longitud y orden de enlace

Puede comprenderse, a nivel cualitativo, que a mayor energía de enlace la longitud de éste es menor, porque los átomos al estar más

fuertemente unidos quedarán más próximos. Por tanto, a mayor orden de enlace —es decir, a mayor multiplicidad— la longitud del enlace es menor (a volúmenes atómicos semejantes, tabla 9.1). A la inversa, a igual orden de enlace, la energía del mismo se hace menor cuanto mayor es la longitud de dicho enlace. Ej.: moléculas de Cl_2 , Br_2 e I_2 (tabla 9.1: la distancia se hace mayor con el volumen atómico y la energía disminuye).

TABLA 9.1

Relación entre energía, distancia y orden de enlace

O.E.	En. enl. (kJ/mol)	Longitud nm	O.E.	En. enl. (kJ/mol)	Longitud nm
N_2 3	945	0,110	Cl_2 1	242	0,199
NO 2,5	630	0,115	Br_2 1	194	0,228
O_2 2	498	0,121	I_2 1	152	0,267
H_2 1	435	0,074	$\text{N}\equiv\text{N}$ 3	945	0,110
H_2^+ 0,5	255	0,106	$\text{N}=\text{N}$ 2	409	0,120
He^+ 0,5	297	0,108	$\text{N}-\text{N}$ 1	163	0,146

(Para mayor información sobre datos de energías y longitudes de enlace, pueden consultar la referencia bibliográfica número 6, tablas 8.1 y 9.7, o la referencia número 1, tablas 34 y 35.)

Por otra parte, cuando el enlace es covalente polar generalmente la energía del mismo es mayor que si fuera apolar. Para ello, no hay más que recordar el término de «exceso de energía iónica» del que se habló en el Tema 8. De la fórmula [5] de este Tema 8 se puede obtener el valor de Δ conociendo la electronegatividad de los dos átomos del enlace, y de ahí, tener una idea de la estabilidad del compuesto correspondiente (a mayor exceso de energía iónica, mayor será la energía de enlace y la estabilidad).

9.5. CONCLUSIONES

Si comparamos las teorías de EV y de OM se observa que son diferentes. Así, en la teoría de EV sólo se consideran los electrones

de valencia desapareados para formar los enlaces, mientras que en la de OM se consideran todos los electrones.

A pesar de esta y de otras diferencias, ninguna de los dos teorías es superior a la otra, pues cada una tiene sus ventajas y sus inconvenientes. Por ejemplo, aunque con la de EV no se pueda explicar el paramagnetismo de algunas moléculas y con la de OM sí, es más sencilla de entender que esta última y da una idea más clara de la forma de enlazarse los átomos y de la estructura de las moléculas, como se verá en el Tema 10.

Ambas teorías son sólo aproximadas y se complementan. En cada caso particular, de los dos métodos se elegirá aquel que resulte más conveniente para estudiar dicho caso.

Términos y conceptos significativos definidos en este Tema

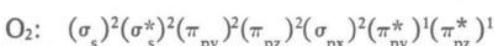
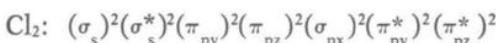
Orbital molecular; orbital molecular enlazante y antienlazante; orbitales σ y π ; diagrama energético; paramagnetismo; orden de enlace; efecto relajante.

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

9.1. Señalar las proposiciones correctas:

- La combinación de dos orbitales atómicos s da lugar a orbitales moleculares tipo π .
- Un orbital molecular σ proviene solamente de la combinación de orbitales atómicos s .
- Un orbital σ puede provenir de la combinación de un orbital s con uno p .
- La combinación de dos orbitales p puede dar lugar únicamente a orbitales moleculares tipo π .
- Un orbital molecular enlazante tiene menos energía que el orbital antienlazante correspondiente.

9.2. Considerando que las configuraciones electrónicas externas de las moléculas Cl_2 y O_2 son:



Según esto, señalar las proposiciones correctas:

- El mayor orden de enlace corresponde al Cl_2 , ya que tiene más electrones.
- En ningún caso existe paramagnetismo.
- En el ion O_2^+ el orden de enlace será mayor que en el O_2 .
- En el ion Cl_2^+ la energía de enlace sería menor que en el Cl_2 .
- En el O_2 existe un doble enlace, constituido por dos enlaces σ .

9.3. Describir el enlace de la molécula HCl , según el modelo de orbitales moleculares. Calcular el orden de enlace y predecir su estabilidad. ¿Será paramagnética? ¿Por qué?

9.4. Justificar brevemente:

- ¿Por qué el oxígeno es más reactivo que el nitrógeno?
- ¿Por qué el neón se presenta en la naturaleza como gas monoatómico y no como molécula de Ne_2 ?

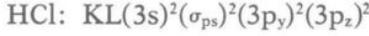
- 9.5. Indicar brevemente la diferencia entre:
- Orbital enlazante y orbital antienlazante.
 - Electrones antienlazantes y electrones no enlazantes.
- 9.6. La molécula de NO pierde fácilmente un electrón para dar lugar al ion NO^+ . Razonar brevemente la justificación de este fenómeno. En el ion NO^+ , ¿la energía de enlace será igual a la del NO? ¿Por qué?
- 9.7. ¿Puede explicarse con la teoría del Enlace de Valencia el paramagnetismo de la molécula de O_2 ? ¿Por qué?
- 9.8. Decir si son ciertas o falsas estas afirmaciones, justificando brevemente la respuesta:
- En el ion N_2^+ la longitud del enlace es mayor que en el N_2 .
 - La molécula Be_2 es estable.

ACTIVIDADES COMPLEMENTARIAS RECOMENDADAS

Si tiene el tiempo suficiente y desea aclaraciones sobre este Tema, puede leer el Tema 7 de la referencia 12 ó los apartados 5.17 al 5.31, ambos inclusive, de la referencia 3.

SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 9.1. Correctas: c) y e). La combinación de dos OA s da lugar a OM tipo σ . Además, los OM tipo σ pueden provenir también de la combinación de un OA s con un OA p_x , o de la combinación de dos orbitales p_x . Por tanto, la combinación de dos orbitales p puede dar lugar a $OM\pi(p_y-p_y \text{ ó } p_z-p_z)$, pero también a $OM\sigma(p_x-p_x)$.
- 9.2. Correcta: c). El orden de enlace en el Cl_2 es 1 y en el O_2 es 2, ya que depende del exceso de electrones enlazantes sobre los antienlazantes. En el O_2 existe paramagnetismo por tener electrones despareados. En el O_2 hay un doble enlace, constituido por un enlace σ y otro π . Al pasar del Cl_2 al Cl_2^+ se ha perdido un electrón antienlazante, por lo que el orden de enlace aumenta y con ello la energía de enlace.
- 9.3. La configuración electrónica será:

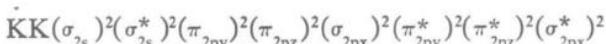


Según esto, el orden de enlace resulta ser:

$$\text{O.E.} = \frac{2}{2} = 1$$

Será, por tanto, una molécula estable. No será paramagnética, por no poseer electrones despareados.

- 9.4. a) En la molécula O_2 el orden de enlace es 2, es decir, existe un doble enlace, y en la de N_2 es 3, existiendo un triple enlace. Por esto, en la primera la energía del enlace es menor, con lo que será más fácil de romper, provocando que la molécula sea más reactiva.
- b) La configuración electrónica de la molécula Ne_2 sería:



El orden de enlace es 0 y sería, por tanto, una molécula que no puede existir.

- 9.5. a) En el OM enlazante la energía es menor que la de los OA de cuya combinación proviene, y la densidad electrónica está reforzada en la región internuclear. En el OM antienlazante la energía es mayor que la de los orbitales atómicos correspondientes, y cuando lo «ocupan» electrones, éstos están alejados de la región internuclear.
- b) Electrones antienlazantes son los que «ocupan» un OM antienlazante, y electrones no enlazantes son parejas de electrones externos de un átomo que no contribuyen al enlace y que conservan su carácter atómico.
- 9.6. Según la configuración electrónica del NO (ver en este Tema) hay un electrón situado en un orbital π antienlazante. Por tanto, si pierde ese electrón, pasando al ion NO^+ , resultará una especie química más estable. La energía de enlace de este ion será, pues, mayor que la del NO, ya que el orden de enlace es también mayor ($\text{O.E.NO}=2,5$; $\text{O.E.NO}^+=3$).
- 9.7. No, porque con esta teoría puede justificarse que se forme un doble enlace entre los dos átomos de oxígeno, pero no que existan en esa molécula electrones desapareados.
- 9.8. a) Ciento: el N_2^+ tiene un electrón enlazante menos que el N_2 , con lo cual la energía del enlace es menor y la longitud mayor.
- b) Falso: será inestable, ya que su configuración electrónica sería $\text{KK}(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2$ y su orden de enlace, cero.

TEMA 10

Geometría molecular

ESQUEMA - RESUMEN

10.1. Justificación de la geometría molecular:

- Concepto de orbital molecular localizado o de enlace.
- Factores geométricos experimentales: longitud, ángulo y energía de enlace.
- Criterio de máxima superposición de orbitales. Carácter direccional de solapamiento. Solapamiento frontal y lateral.
- Geometría de algunas moléculas sencillas según el criterio de valencia dirigida.

10.2. Hibridación de orbitales:

- Concepto de orbital híbrido.
- Orbitales híbridos sp , sp^2 y sp^3 . Ejemplos estructurales.
- Otros tipos menos frecuentes de hibridación.

10.3. Teoría de la repulsión de los pares electrónicos externos:

- Ejemplos de geometría de moléculas sencillas.

10.4. Enlaces múltiples en moléculas poliatómicas:

- Estudio comparativo de la estructura de las moléculas de etano, eteno y etino.
- Formación del enlace doble y triple.

10.5. Resonancia:

- Estructura del ion nitrato y del benceno.
- Concepto de híbrido de resonancia y de forma canónica. Carga formal.
- Deslocalización electrónica. Concepto de orbital molecular deslocalizado.
- Estabilidad de las moléculas resonantes: energía de resonancia.

OBJETIVOS GENERALES DE APRENDIZAJE

Consisten en que se logre justificar la geometría de las moléculas mediante las distintas teorías creadas para ello, una vez conocida dicha geometría a través de los datos experimentales.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Explicar el concepto de orbital molecular localizado o de enlace.
2. Distinguir el solapamiento frontal de orbitales del lateral, y un enlace σ de uno π .
3. Interpretar la geometría de algunas moléculas sencillas teniendo en cuenta la dirección de solapamiento de orbitales.
4. Describir el significado de orbital híbrido y los tipos más importantes de hibridación.
5. Justificar la geometría de moléculas sencillas según la teoría de hibridación de orbitales.
6. Reconocer la necesidad de acudir a los datos experimentales de ángulo, longitud y energía de enlace para determinar la estructura electrónica de las moléculas.
7. Justificar la geometría de moléculas sencillas según la teoría de repulsión de pares electrónicos.
8. Representar la formación de enlaces múltiples en moléculas poliatómicas y comparar las energías y distancias de los enlaces carbono/carbono simple, doble y triple.
9. Explicar la imposibilidad de representar algunas moléculas por una sola estructura de apareamientos electrónicos, así como el significado de deslocalización electrónica.
10. Representar moléculas e iones según el método de la resonancia.
11. Describir la diferencia entre híbrido de resonancia y forma canónica.
12. Explicar el concepto de energía de resonancia y su relación con la estabilidad del híbrido de resonancia.



10.1. JUSTIFICACION DE LA GEOMETRIA MOLECULAR

Al tratar moléculas constituidas por más de dos átomos unidos por enlaces covalentes surge el problema de la disposición espacial de dichos átomos, es decir, de la geometría molecular. Para su estudio haremos una primera simplificación: según lo que se ha estudiado de los orbitales moleculares en el Tema 9 cabe esperar que, como todos los electrones de la molécula estarán afectados por todos los núcleos de la misma, los orbitales moleculares en moléculas poliatómicas pertenezcan a la vez a todos estos núcleos. O dicho de otra manera, se trataría de *orbitales moleculares deslocalizados* entre varios núcleos.

Con esto, en la ecuación de Schrödinger habría de tenerse en cuenta matemáticamente la influencia de todos los núcleos de estos sistemas policéntricos, por lo cual su resolución se hace sumamente complicada. Por ello, se hace una aproximación, introduciendo el concepto de *orbital molecular localizado o de enlace*, en el que se considera que cada enlace en una molécula poliatómica conserva una marcada individualidad. Con esta aproximación la descripción por orbitales moleculares se acerca mucho a la de enlace de valencia, teoría esta última que utilizaremos más para explicar la geometría molecular.

Los datos experimentales (como la energía y la longitud de enlace) confirman que, esencialmente, existe esta individualidad de los enlaces.

En el siguiente paso del análisis de la geometría molecular hay que manejar dos instrumentos: unos factores experimentales que nos muestren esa geometría, y un factor teórico que nos la justifique.

10.1.1. Factores experimentales

Son los parámetros moleculares de longitud, ángulo, y energía de enlace, ya estudiados en el Tema 8. Por tanto, sólo añadiremos aquí que los dos primeros, *factores geométricos*, nos permiten conocer la forma de las moléculas, y se determinan experimentalmente por difracción de rayos X y de electrones, así como por métodos espectroscópicos, principalmente. La longitud de enlace puede, además, calcularse de forma teórica, sumando los radios covalentes de los átomos enlazados. Como *radio covalente* se entiende la mitad de la distancia internuclear en una molécula diatómica homonuclear en la que los átomos se unen por un enlace covalente sencillo. Ej.: en el H₂, H—H, la distancia de enlace es 0,074 nm y el radio covalente del H, 0,037 nm.

Sin embargo, el radio covalente de un átomo determinado no tiene un valor fijo, ya que depende del otro átomo al que va unido y de la multiplicidad del enlace entre ambos. Así, en un enlace parcialmente iónico el radio será menor que en uno covalente puro, y a mayor multiplicidad del enlace, el radio será también menor (ver Tema 9). No obstante, como estas variaciones no son muy grandes puede asignarse al radio covalente un *valor promedio*, con lo que su *carácter aditivo* resultará válido.

10.1.2. Factor teórico

Es el criterio de *máxima superposición* de los orbitales atómicos (Pauling). La energía del enlace covalente será proporcional a la superposición de los orbitales atómicos, ya que cuanto mayor sea su interpenetración los átomos estarán más fuertemente unidos.

Veremos geométricamente cómo se pueden superponer los distintos orbitales: los orbitales *s* son de simetría esférica, por lo que se pueden superponer en cualquier dirección; los orbitales *p* tienen una geometría de una marcada direccionalidad, por lo que se han de superponer en una dirección determinada, teniendo en cuenta su eje de simetría (tienen *carácter direccional*). Según el criterio de máxima superposición, los orbitales tenderán a solaparse de la forma que se consiga la máxima superposición posible.

De esta manera, como ya se indicó en el Tema 9, un orbital *s* con otro *s*, un orbital *s* con otro *p* y un orbital *p_x* con otro *p_x*, se solapa-

rán frontalmente, según el eje del enlace, y la densidad electrónica se refuerza en éste (*enlace σ*). Sin embargo, dos orbitales p_y o dos orbitales p_z , entre sí, se solapan lateralmente, concentrándose la densidad electrónica arriba y abajo del eje internuclear (*enlace π* , dirección de solapamiento perpendicular al eje del enlace, fig. 10.1).

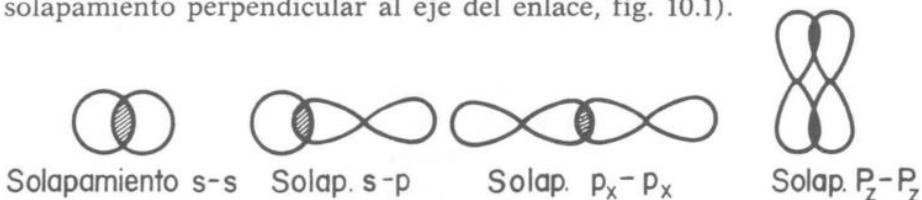


Fig. 10.1. Solapamientos de orbitales atómicos.

Atendiendo a estas ideas del solapamiento máximo, se pudo interpretar en un principio la forma de algunas moléculas sencillas según el concepto que se denomina de *valencia dirigida*. Así, en el agua, H_2O , el ángulo de enlace resulta ser de $104,5^\circ$ (fig. 10.2). Los dos enlaces O—H provendrán del solapamiento de los orbitales $2p_y$ y $2p_z$ del oxígeno —que contiene cada uno un electrón— con el orbital $1s$ de cada átomo de hidrógeno, dando lugar a dos enlaces σ . Teóricamente, el ángulo H—O—H debería ser 90° , que es el ángulo que entre sí forman los orbitales p_y y p_z , del oxígeno. El hecho de que este ángulo fuera algo mayor se justificó en base a la repulsión entre los dos núcleos de hidrógeno, con lo que el ángulo se «abriría».

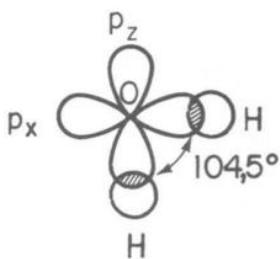


Fig. 10.2. Geometría de la molécula de agua.

Por esto también en la molécula SH_2 el ángulo experimental es sólo de 93° , pues al tener el átomo de azufre mayor volumen que el de oxígeno, la repulsión entre los dos hidrógenos sería menor que

en el agua. En la molécula de NH_3 , cuyo ángulo de enlace es de $107,3^\circ$, la explicación sería análoga.

10.2. HIBRIDACION DE ORBITALES

El tipo de interpretación anterior era aceptable a nivel cualitativo sólo para moléculas muy sencillas. Por ello fue necesario crear una nueva teoría cuando se siguieron analizando parámetros de otras moléculas algo más complicadas. Es la teoría de *hibridación de orbitales*. Haremos un estudio comparativo en compuestos en los que el átomo central es berilio, boro y carbono.

10.2.1. Cloruro de berilio, BeCl_2

El berilio forma un enlace covalente sencillo con cada uno de los dos átomos de cloro. El berilio, como ya ha sido explicado (ver Tema 8), puede formar dos enlaces covalentes si suponemos la configuración excitada $1s^2 2s^1 2p_x^1$. Esos dos orbitales externos se solaparían con el orbital $3p$ del cloro que tiene un solo electrón.

Primeramente buscaremos los instrumentos que hemos de manejar para conocer la forma de esta molécula. Una vez conocida esta forma, trataremos de justificarla. Los instrumentos son los *datos experimentales* de ángulo del enlace $\text{Cl}-\text{Be}-\text{Cl}$, que es de 180° , así como las energías y distancias de los enlaces $\text{Cl}-\text{Be}$, que resultan ser iguales para los dos enlaces de esta molécula.

Según las ideas del solapamiento, esos enlaces no deberían tener igual energía, ya que los orbitales atómicos del berilio son diferentes, ni tampoco deberían formar entre sí un ángulo fijo, puesto que el enlace en que intervendría el orbital $2s$ del berilio no tiene carácter dirigencial. Como los datos experimentales indican lo contrario, habrá que buscar una nueva teoría con la que se justifiquen satisfactoriamente esos datos.

De esta manera, supongamos que el átomo de berilio no ha empleado de sus orbitales s y p_x directamente, sino que los ha «combinado» previamente para formar dos nuevos orbitales atómicos que fuesen una «mezcla» a partes iguales de ambos. Con esto resultarían dos orbitales atómicos combinados u *orbitales híbridos*, que se denominan

orbitales sp (una parte de s y una parte de p) y que serían ya equivalentes. Matemáticamente esto puede expresarse como que las funciones de onda que describen los orbitales s y p_x — ψ_{2s} y ψ_{2p_x} , respectivamente— se han combinado linealmente para dar dos nuevas funciones de onda que describirán esos dos nuevos orbitales híbridos, ψ_{sp_I} y $\psi_{sp_{II}}$. Estas dos funciones de onda corresponden a estados energéticos idénticos. Su «forma» espacial es la de dos lóbulos, como los orbitales p , pero de distinto tamaño, con lo cual recuerdan en cierto modo la esfericidad de los orbitales s (fig. 10.3). Tendrán, pues, carácter direccional de solapamiento. Los dos orbitales sp son colineales (ángulo de 180°), teniendo ambos sentido opuesto. La configuración del átomo de berilio sería así: $Be_{\text{hibr.}}[1s^2 (sp)^1 (sp)^1]$.

Con un ejemplo más intuitivo podría decirse que las nubes electrónicas s y p han interaccionado, se han fusionado y se han «dividido» después simétricamente.



Fig. 10.3. a) «Forma» de los orbitales sp . b) Disposición espacial de los dos orbitales sp .

De esta forma, los enlaces de la molécula $BeCl_2$ se representan como aparece en la figura 10.4 (se ha omitido el lóbulo pequeño de los orbitales sp). Cada orbital sp se solapa frontalmente con el orbital $3p_x$ del cloro, dando lugar a dos enlaces σ .

Al ser colineales los dos orbitales sp y de carácter direccional, resulta lógico que el ángulo sea de 180° . Por otra parte, al ser estos dos orbitales idénticos, la energía de ambos enlaces será igual.

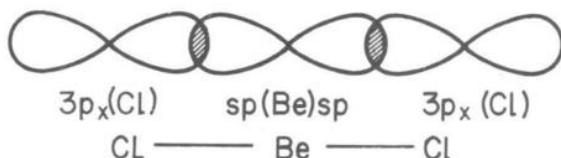


Fig. 10.4. Solapamiento de orbitales en la molécula de $BeCl_2$.

Este tipo de *hibridación* se denomina *sp*, *digonal o lineal*.

NOTA: *No se debe confundir la combinación lineal de orbitales atómicos de átomos distintos para dar orbitales moleculares con la combinación lineal de orbitales de un mismo átomo para dar orbitales híbridos, ya que éstos siguen siendo atómicos.*

10.2.2. Trifluoruro de boro, BF_3

Experimentalmente resulta que el ángulo F–B–F es de 120° y que los tres enlaces B–F son copланarios y de la misma energía y longitud. Considerando la configuración electrónica externa de un átomo de boro excitado, $2s'2p'_x 2p'_y$ se deduce que el boro podrá formar tres enlaces covalentes, pero que no serían equivalentes y no formarían entre sí ángulos fijos de 120° , ni serían copланarios. De forma análoga al caso del BeCl_2 , los datos experimentales pueden interpretarse suponiendo una hibridación entre el orbital $2s$ del boro y sus dos orbitales $2p_x$ y $2p_y$, obteniéndose ahora tres orbitales *híbridos* sp^2 (una parte de orbital s y dos partes de orbital p). Estos orbitales sp^2 serían idénticos, situados simétricamente en el mismo plano, dirigidos, por tanto, hacia los vértices de un triángulo equilátero, por lo que forman entre sí ángulos de 120° . Su «forma» es parecida a la de los orbitales sp (figura 10.5).



Fig. 10.5. «Forma» y disposición espacial de los orbitales sp^2 .

Este tipo de *hibridación* se denomina *sp²* o *trigonal*.

10.2.3. Metano, CH_4

Los datos experimentales indican que el ángulo de enlace H–C–H es de $109,3^\circ$ y que los cuatro enlaces C–H son equivalentes. El átomo

de carbono podrá formar cuatro enlaces covalentes si consideramos su configuración en estado excitado $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Si el carbono combina sus cuatro orbitales externos, s , p_s , p_y y p_z , dará lugar a cuatro orbitales *híbridos tipo sp^3* . La «forma» de cada uno es también de dos lóbulos asimétricos, como en los casos anteriores, si bien los sp^3 son mucho más alargados, más concentrados a lo largo de su eje de simetría. Se disponen simétricamente en el espacio alrededor del núcleo de carbono, hacia los vértices de un tetraedro regular, con lo que el ángulo entre ellos es el tetraédrico, 109,3°. En el metano cada orbital sp^3 se solapa frontalmente con el orbital $1s$ del hidrógeno, formándose así cuatro enlaces σ , que hemos representado en la figura 10.6 abreviadamente por un guión.

Este tipo de *hibridación* es la sp^3 o *tetraédrica*, con la que también pueden justificarse la forma de las moléculas de H_2O y NH_3 , ya estudiadas al principio de este Tema, así como la de muchas otras.

NH_3 : El átomo de nitrógeno puede hibridar sus cuatro orbitales externos según: $N_{\text{hibr.}}[1s^2 (sp^3)^2 (sp^3)^1 (sp^3)^1 (sp^3)^1]$.

NOTA: *Cuando los orbitales se hibridan, no tienen por qué estar ocupados por un solo electrón. Pueden tener dos, uno o ninguno.*

La forma de la molécula NH_3 es de una pirámide trigonal (fig. 10.6) y el ángulo H–N–H es de 107,3°, muy próximo al tetraédrico, aunque algo menor. Esto se debe a que los enlaces N–H quedan más comprimidos por la repulsión del par de electrones del otro orbital sp^3 de mayor densidad electrónica.

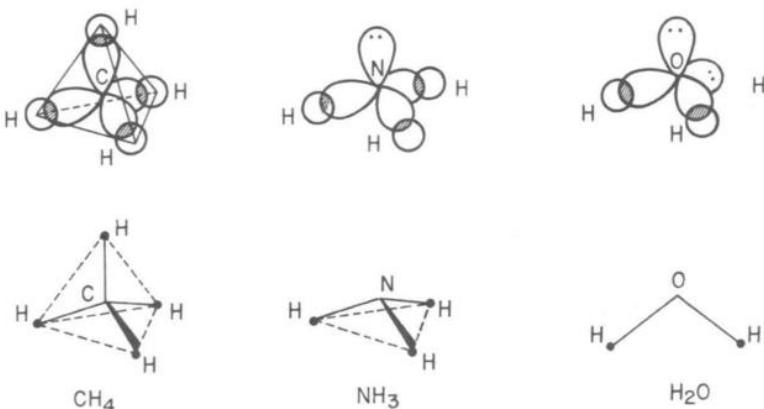


Fig. 10.6. Geometría e hibridación sp^3 de las moléculas CH_4 , NH_3 , y H_2O .

En el H_2O la explicación sería análoga, siendo aquí la compresión aún mayor por existir en dos orbitales sp^3 dos pares de electrones sin compartir.

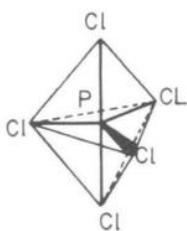
(En este punto intenten realizar el ejercicio de autocomprobación número 10.2.)

10.2.4. Otros tipos de hibridación

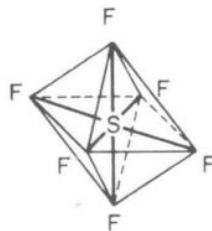
Estos tres tipos de geometría estudiados pertenecen a moléculas tipo AB_n , en donde el átomo central A pertenece al segundo período. Cada una se caracteriza por el valor del ángulo B—A—B, con lo cual se aprecia la importancia de conocer el ángulo de enlace para agrupar las moléculas en uno u otro tipo de hibridación.

Cuando este átomo central pertenece a períodos superiores, aparecen nuevos tipos de geometría, debido a que ya existen orbitales d que también pueden intervenir en la hibridación. Veremos los más importantes:

- *Hibridación sp^3d^2* : Seis orbitales híbridos dirigidos a los vértices de un octaedro regular (fig. 10.7b). Ejemplo: SF_6 . Este tipo es muy frecuente en los complejos de metales de transición (como se verá en el Tema 11) y en compuestos de azufre.
- *Hibridación sp^2d* : Cuatro orbitales híbridos coplanarios y formando entre sí ángulos de 90° (distinto de los sp^3).
- *Hibridación sp^3d* : Cinco orbitales dirigidos a los vértices de una bipirámide triangular. Menos corriente y sólo importante en compuestos de fósforo. Ejemplo: PF_5 (fig. 10.7a).



(a)



(b)

Fig. 10.7. Hibridación sp^3d (a) y sp^3d^2 (b).

TABLA 10.1
Tipos de hibridación más importantes

<i>Tipo hibridación</i>	<i>Ángulo (aprox.)</i>	<i>Número enlaces</i>	<i>Forma geométrica</i>
sp	180	2	Lineal.
sp ²	120	3	Plana trigonal.
sp ³	109	{ 4 3 2	Tetraédrica. Pirámide trigonal. Angular.
sp ³ d	90	4	Cuadrada.
sp ³ d	90 y 120	5	Bipirámide trigonal.
sp ³ d ²	90	6	Octaédrica.

10.3. TEORIA DE LA REPULSION DE LOS PARES ELECTRONICOS EXTERNOS

Esta teoría es sumamente sencilla y explica muy bien y de forma muy intuitiva la geometría de moléculas no complicadas. Tanto los pares de electrones de enlace como los pares de electrones no enlazantes del átomo central se repelen entre sí, por lo que se dispondrán en el espacio lo más alejadamente posible, dando lugar a formas geométricas simétricas. Así, en el NH₃, al existir cuatro pares electrónicos externos, se dirigirán hacia los vértices de un tetraedro; en el BCl₃ hay tres, por lo que se dirigirán a los vértices de un triángulo equilátero, etc.

10.4. ENLACES MULTIPLES EN MOLECULAS POLIATOMICAS

En los casos estudiados hasta ahora, *todos* los orbitales del nivel más externo que estaban llenos o semillenos se combinaban para dar lugar a orbitales híbridos. Pero puede ocurrir que no sea así; es decir, que no todos los orbitales externos conteniendo electrones intervengan en la hibridación. Veremos algunos ejemplos de moléculas consti-

tuidas por carbono como átomo central: etano, eteno y etino, algunas de cuyas características aparecen en la Tabla 10.2.

Etano: Su fórmula molecular es C_2H_6 . Alrededor de cada átomo de carbono hay cuatro átomos enlazados y todos los ángulos de enlace son de $109,3^\circ$. Por tanto, la hibridación de los dos carbonos es sp^3 , como en el metano, CH_4 . Hay seis enlaces $C-H$ (sp^3-s) y un enlace $C-C$ (sp^3-sp^3), siendo todos σ por provenir de un solapamiento frontal de orbitales. Representado simplificadamente los enlaces por una línea, resulta la estructura del etano (fig. 10.8).

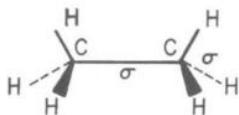


Fig. 10.8. Molécula de etano (---, enlace detrás del plano del papel; —, delante; —, en el plano).

Eteno: Su fórmula molecular es C_2H_4 . El estudio por rayos X muestra que todos los átomos son coplanarios y que los ángulos de los enlaces son todos de 120° . En este ángulo sugiere que cada carbono actúa con una hibridación sp^2 : $C_{sp^2}(1s)^2(sp^2)^1(sp^2)^1(sp^2)^1(2p_z)^1$. En cada carbono, estos tres orbitales sp^2 se solapan con el orbital $1s$ de los dos hidrógenos y con un orbital sp^2 del otro carbono, dando lugar a un total de cinco enlaces σ (fig. 10.9a).

Sin embargo, de esta manera permanecería en cada carbono un electrón despareado, el electrón del orbital $2p_z$ que quedó sin hibridar. Estos dos orbitales $2p_z$ son perpendiculares al plano de la molécula, pero entre sí son paralelos. Por este motivo pueden solaparse uno con otro, apareándose así sus electrones. Este nuevo solapamiento no sería frontal, sino *lateral*, dando por ello lugar a un enlace π entre los dos carbonos. Este enlace π estará constituido por dos nubes electrónicas, una por encima y otro por debajo del plano XY de la molécula. Este plano será el plano de simetría de este enlace π y en él la probabilidad de encontrar los electrones es nula (plano nodal, véase Tema 9). Este enlace π suele también representarse por dos nubes electrónicas (fig. 10.9b).

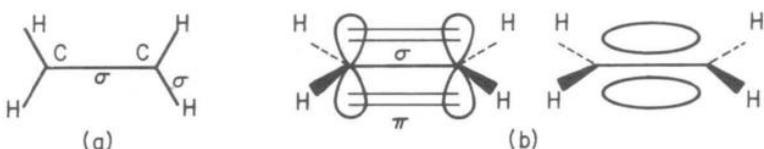


Fig. 10.9. Molécula de eteno.

De todo esto se deduce que: a) en el eteno el enlace C/C es doble, constituido por un enlace σ más uno π ; b) se explica con esto que la longitud del enlace C/C en el eteno sea menor que en el etano, 0,134 y 0,154 mm, respectivamente (Tabla 10.2), ya que, al ser el enlace más fuerte, su longitud es menor; c) según los valores de las energías de los enlaces C—C y C=C, resulta que al enlace π le corresponde una energía aproximadamente de 352 kJ/mol (Tabla 10.2), menor que la del enlace σ , consecuencia de que, como ya vimos, proviene de un solapamiento lateral de menor superposición. Por este motivo, las olefinas, moléculas orgánicas con doble enlace C/C, son muy reactivas, debido a la labilidad de ese enlace π , como se verá posteriormente en la Química Orgánica.

Etino: Su fórmula molecular es C₂H₂, y los ángulos de enlace son de 180°. Siguiendo un razonamiento análogo, puede explicarse esta geometría por una hibridación *sp* de los carbonos: C_{sp}(1s)²(sp)¹(sp)¹(2p_y)¹(2p_z)¹. Quedan sin hibridar los orbitales 2p_y y 2p_z de cada carbono. Todos ellos son perpendiculares al eje de la molécula y paralelos dos a dos, con lo que pueden solaparse los dos p_y y los dos p_z entre sí (fig. 10.10a y b).

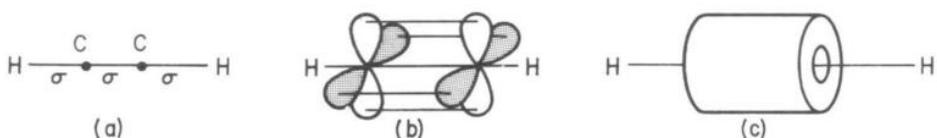


Fig. 10.10. Molécula de etino.

Entre los dos carbonos existirá un triple enlace: un enlace σ y dos π . Esos dos enlaces π están constituidos cada uno por dos nubes electrónicas, con lo que, en definitiva, habrá cuatro nubes electrónicas, por encima, por debajo, por delante y por detrás de la línea de

unión de los dos núcleos de carbono. Es decir, está rodeada esta línea de unión como por un «tubo» de electrones, con lo que la densidad electrónica entre los dos carbonos es muy alta (fig. 10.10c). Por ello, este triple enlace C/C es más fuerte que el doble y que el sencillo, con lo que la distancia de enlace C/C es menor.

TABLA 10.2

Características de los distintos enlaces carbono/carbono

<i>Enlace C/C</i>	<i>Entalpía enlace (kJ/mol)</i>	<i>Longitud enlace (nm)</i>
C—C	368	0,154
C=C	720	0,134
C≡C	962	0,120

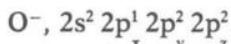
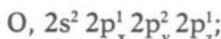
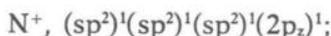
NOTA: *La interpretación de la estructura de estas moléculas ha sido realizada con estos modelos teóricos de hibridación (modelo $\sigma-\pi$). No obstante, podrían haberse buscado otros modelos teóricos en los que el tipo de hibridación fuese distinto, pero que las explicasen igualmente, por lo que resultarían modelos también satisfactorios.*

10.5. RESONANCIA

Hasta ahora hemos interpretado la estructura de moléculas poliatómicas mediante sencillos esquemas de apareamientos electrónicos (teoría de Enlace de Valencia). Trataremos de interpretar de igual forma la estructura del ion nitrato, NO_3^- .

Datos experimentales: longitud de los enlaces N/O: 0,122 nm; ángulos O—N—O: 120° ; energías de los tres enlaces N/O: son iguales.

Como los ángulos son de 120° , puede considerarse que el átomo central, N, presenta una hibridación sp^2 . Además, si admitimos que este anión NO_3^- está constituido por un catión N^+ , un oxígeno neutro, O, y dos oxígenos negativos, O^- , resulta más sencilla su interpretación, como veremos, y se sigue conservando su carga total (una carga negativa). Las configuraciones electrónicas externas son:

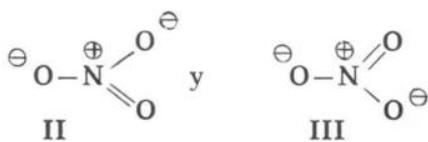


Este N^+ formará: Con el átomo de O neutro, un doble enlace (sola-pamiento de un orbital sp^2 y del orbital p_z con los orbitales p_x y p_z , respectivamente, del oxígeno); con los dos O^- , un enlace simple (sola-pamiento de otro orbital sp^2 con el orbital p_x de cada O^-). Según el esquema de Lewis resultaría:



El átomo de nitrógeno, N, aparece con una carga positiva, y dos de los oxígenos con una negativa. A este tipo de cargas se las denomina *cargas formales*. Se entiende como tal la diferencia entre el número de electrones que le corresponde al átomo en la molécula y los que tiene como átomo aislado (del par de electrones del enlace covalente con otro átomo, un electrón pertenece a cada átomo).

De igual manera podríamos haber considerado otras dos formas estructurales:

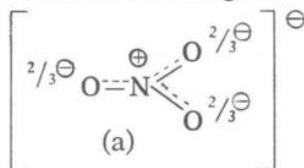


En cada una de estas tres estructuras, todos los átomos están rodeados de un octete electrónico. La estructura *real* del NO_3^- no sería ninguna de estas tres por separado, ya que por los datos experimentales sabemos que los tres enlaces N/O son equivalentes y en estas estructuras no lo son (un enlace es doble y los otros dos sencillos). La estructura verdadera podría considerarse como una superposición o como un intermedio de estas tres formas I, II y III. Esto se presenta por medio de una flecha de dos cabezas situada entre ellas: $\text{I} \longleftrightarrow \text{II} \longleftrightarrow \text{III}$. Se dice que la molécula verdadera *resuena* entre

estas tres formas, cada una de las cuales representa solamente algún aspecto de la estructura verdadera, pero no todos.

NOTA: *No debe confundirse la fecha \longleftrightarrow con las dos flechas \leftrightarrow que se utilizan para representar un equilibrio. En este último caso hay una interconversión dinámica y real entre las estructuras que enlazan: $A \rightleftharpoons B$ (A se convierte en B , y viceversa). Sin embargo, la flecha de resonancia no significa que la forma I pase a II, etc., sino simplemente que en la estructura real hay una parte de I, de II y de III. Además, I, II y III no son estructuras reales, sólo ficticias, pues no existen.*

En el caso del anión NO_3^- las tres formas son de igual importancia; cada enlace N/O es un tercio del doble y dos tercios de sencillo; cada oxígeno lleva dos tercios de carga negativa y el nitrógeno, una positiva. La verdadera estructura sería algo así como:



Para este tipo de iones y moléculas en los que no puede representarse su estructura verdadera por una sola fórmula estructural de enlaces localizados, hay que recurrir al llamado *método de la resonancia* (o también mesomería) para representarlas. En este método, directamente implicado en la teoría del Enlace de Valencia, se utilizan varias formas límite que no corresponden a una molécula verdaderamente existente. Son distintos esquemas de apareamiento electrónico, de tal forma que en la molécula real haya rasgos de cada esquema. Se denominan estructuras o *formas resonantes* (o también formas mesómeras o canónicas). La «superposición» de todas ellas dará la estructura de la molécula real, que por esto se llama *híbrido de resonancia*. Ejemplo: en el NO_3^- las estructuras I, II y III son las formas resonantes y el verdadero ion, (a), es el híbrido de resonancia.

NOTA: *No confundir híbrido de resonancia con orbital híbrido.*

Hay otros muchos casos en que se debe recurrir también a este método. Este es, pues, un recurso teórico. Pero el hecho de que estas moléculas e iones no puedan representarse por una sola fórmula

se debe a que en ellos existe una *deslocalización electrónica*. Es decir, que hay uno o más pares de electrones que no están localizados entre dos átomos, sino que pertenecen a tres o más átomos de la molécula.

Así, en el anión NO_3^- , el par de electrones π no está localizado en un enlace N/O, sino que está «repartido», es decir, deslocalizado, entre los tres enlaces N/O. En cada uno de los átomos de este ion existe un orbital p_z y, como estos cuatro orbitales p_z son paralelos entre sí, pueden solaparse a la vez. Así, el par de electrones π podría «moverse» por todos ellos, resultando que la nube electrónica de ese par de electrones π queda extendida por toda la molécula (fig. 10.11).

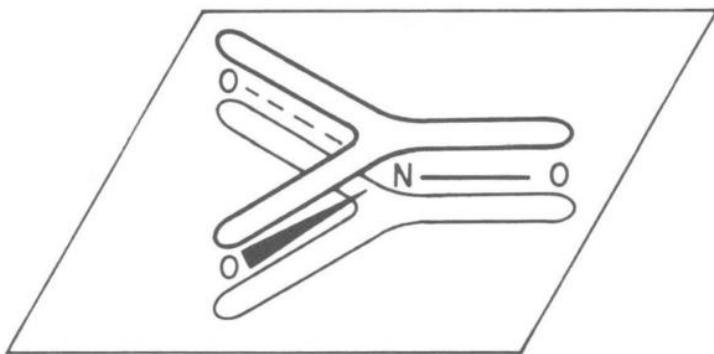


Fig. 10.11. Deslocalización de los electrones en el ión nitrato.

Este ion también podría interpretarse, según la teoría de Orbitales Moleculares, mediante la combinación de esos cuatro orbitales p_z para dar lugar a cuatro orbitales moleculares deslocalizados entre todos esos átomos. Lo mismo ocurre en el caso de muchas moléculas e iones, como SO_2 , SO_3 , NO_2 , NO_3^- , CO_3^{2-} , etc.

10.5.1. Estudio del benceno

Es el ejemplo tal vez más ilustrativo de la descripción de una molécula por resonancia. Experimentalmente se sabía que su fórmula molecular era C_6H_6 y que todos los átomos estaban situados en un mismo plano, siendo su forma geométrica la de un hexágono regular (ángulos de enlace C—C—C y C—C—H de 120°) y, además, que todos

los enlaces C/C eran equivalentes, es decir, de igual energía y de igual longitud (0,139 nm, intermedio, por tanto, entre sencillo y doble, véase Tabla 10.2).

El alemán Kekule, en 1865, propuso que el benceno sería un híbrido de resonancia entre las dos estructuras resonantes I y II (fig. 10.12). Posteriormente, Dewar añadió tres nuevas formas resonantes (III, IV y V) que contenían dobles enlaces «largos». El benceno sería un híbrido de resonancia entre esas cinco formas, si bien no todas tendrían igual importancia, ya que las de Dewar son menos estables. Es decir, su contribución al híbrido sería distinta: las de Kekulé contribuirían en un 39,5 por 100 cada una, y las de Dewar, en un 7 por 100. Después se señalaron más formas resonantes, de mucha menos importancia, por lo cual no las indicaremos aquí.

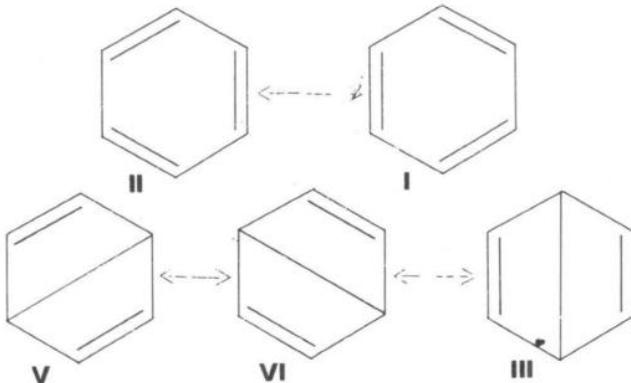


Fig. 10.12. Formas resonantes del benceno.

Si representamos el solapamiento de los orbitales (fig. 10.13), resulta que cada carbono, con hibridación sp^2 , se une a un hidrógeno

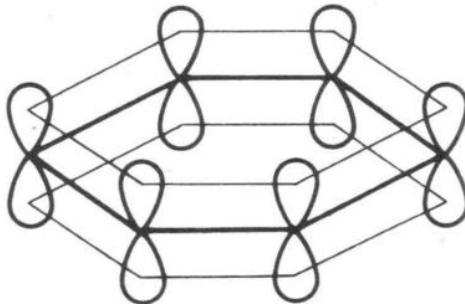


Fig. 10.13. Deslocalización de electrones en el benceno.

y a los dos carbonos contiguos por enlaces σ , quedándole un orbital p_z con un electrón. Al solaparse esos seis orbitales p_z , tres pares de electrones π podrán deslocalizarse entre los seis núcleos de carbono.

Según la teoría de Orbitales Moleculares, al combinarse esos seis orbitales p_z darían lugar a seis orbitales moleculares —tres enlazantes y tres antienlazantes— pertenecientes a los seis átomos del carbono, donde se situarían los seis electrones π .

NOTA: *Por su mayor importancia, generalmente sólo se consideran las formas de Kekulé. El híbrido de resonancia del benceno se representa abreviadamente como*  .

10.5.2. Estabilidad de las moléculas por resonancia: energía de resonancia

Esta deslocalización electrónica da lugar a que la energía del híbrido de resonancia sea menor que el que tendría si su estructura fuera la de una cualquiera de las formas resonantes. Es decir, la deslocalización implica una disminución de energía y, por tanto, una mayor estabilidad del híbrido. Cualitativamente es fácil de comprender: los electrones estarán más «cómodos» deslocalizados entre distintas posiciones porque la repulsión entre ellos será menor que cuando están confinados únicamente en el enlace entre dos átomos.

Se define así una magnitud, la *energía de resonancia*, que es la diferencia de energía entre la energía correspondiente a la forma resonante más estable y la energía del híbrido de resonancia (aunque estas formas resonantes no existan se puede calcular su energía por métodos indirectos). A mayor energía de resonancia, mayor será la estabilidad del híbrido (en Química Orgánica veremos la gran importancia de esta mayor estabilidad).

Ejemplo: en el caso del benceno, la energía de resonancia, E_R , sería: $E_R = E_{\psi_1} - E_{\psi_{benceno}}$ (pero no $E_{\psi_{III}} - E_{\psi_{benceno}}$, ya que las formas de Dewar son menos estables que las de Kekulé, como ya dijimos).

Términos y conceptos significativos definidos en este Tema

Orbital molecular localizado; carácter direccional de solapamiento; solapamiento frontal; solapamiento lateral; radio covalente; criterio de máxima superposición; valencia dirigida; orbitales híbridos; hibridación sp , sp^2 , sp^3 , etc., teoría de la repulsión de los pares electrónicos externos; resonancia; formas resonantes; híbrido de resonancia; carga formal; deslocalización electrónica; orbital molecular deslocalizado; energía de resonancia.

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

10.1. Señalar las alternativas correctas:

- a) Los orbitales atómicos pueden solaparse en cualquier dirección para formar un enlace estable.
- b) Los orbitales *s* pueden solaparse en cualquier dirección.
- c) Los orbitales *p* se solapan en cualquier dirección.
- d) Dos orbitales *p_y* se solapan entre sí lateralmente.
- e) Dos orbitales *p_z* se solapan entre sí frontalmente.

10.2. En la molécula orgánica CH₃Cl, el átomo de carbono tiene sus enlaces dirigidos hacia los vértices de un tetraedro regular, según ángulos de 109°, aproximadamente. Según esto podría deducirse que:

- a) El átomo de carbono no está hibridado.
- b) El átomo de carbono tiene hibridación *sp*².
- c) El átomo de carbono tiene hibridación *sp*³.
- d) El átomo de carbono tiene hibridación *sp*.
- e) Esa molécula es plana.

Señalar las alternativas válidas.

10.3. Se afirma que:

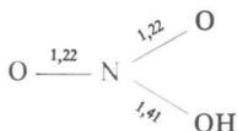
- a) En el anión NO₂⁻ el nitrógeno está unido a un oxígeno por un doble enlace y al otro, por un enlace sencillo.
- b) En el tetraioduro de carbono, CI₄, el carbono presenta hibridación *sp*³, ya que esa molécula tiene forma tetraédrica.
- c) En el CI₄ uno de los enlaces C—I es distinto a los otros tres, puesto que el carbono utiliza su orbital 2s para formarlo.
- d) En la molécula BeCl₂ el átomo de berilio presenta hibridación *sp*, y el ángulo de enlace es de 120°.
- e) En el ion NH₄⁺, el átomo de nitrógeno tiene hibridación *sp*³, ya que los ángulos de enlace son de 109,3°.

10.4. Dada la molécula HC¹≡C²—CH³=CH⁴—CH⁵₃, respóndase brevemente:

- a) ¿Qué tipo de hibridación presenta el carbono señalado como 1?

- b) ¿Y los restantes carbonos?
- c) ¿Entre qué carbonos existirá el enlace de mayor energía?
¿Por qué?
- d) ¿Hay algún enlace π en esta molécula? En caso afirmativo,
¿cuántos y entre qué átomos?
- e) ¿Cuál de los enlaces C/C será el más corto?
- 10.5. Dadas las moléculas CBr_4 , H_2O , BBr_3 y BeBr_2 , en cada una indicar:
- El número de enlaces y el número de pares electrónicos alrededor del átomo central.
 - La forma geométrica y el valor de los ángulos de enlace, basándose en la teoría de repulsión de los pares electrónicos externos.
 - El tipo de hibridación de los orbitales de valencia que también podría justificar su forma geométrica.
- 10.6. Justificar brevemente, según la teoría de hibridación de orbitales, la diferencia del ángulo de enlace entre las siguientes parejas de moléculas:
- $\text{CO}_2(180^\circ)$ y $\text{CO}_3^=(120^\circ)$.
 - $\text{CH}_4(109,3^\circ)$ y $\text{NF}_3(102^\circ)$.
 - $\text{NF}_3(102^\circ)$ y $\text{BF}_3(120^\circ)$.
- 10.7. Indicar si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones, justificando brevemente la respuesta:
- El enlace σ y el enlace π formados entre dos átomos determinados, tienen la misma energía.
 - El eteno es más reactivo que el etano.
- 10.8. Explicar brevemente la relación entre deslocalización electrónica y la resonancia.
- 10.9. Representar la estructura de la molécula $\text{H}\overset{\wedge}{\text{N}}\text{O}_3$, sabiendo que es plana, que los ángulos $\text{O}-\overset{\wedge}{\text{N}}-\text{O}$ son de 120° y que las dis-

tancias de los enlaces N—O son los indicados en este esquema (en Å):



- 10.10. En la tabla 8.1 del Tema 8 se indicó que las moléculas CF_4 y BF_3 no tenían momento dipolar. Justifíquese.

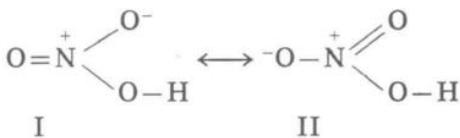
ACTIVIDADES COMPLEMENTARIAS RECOMENDADAS

Si desea insistir sobre algunos conceptos de este tema, puede realizar por su cuenta los problemas 6 y 11 del capítulo 21 de la referencia 8 y los ejercicios 4, 6, 8, 25, 26 y 27 del capítulo 10 de la referencia 7.

SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 10.1. Correctas: b) y d). Los orbitales p tienen carácter direccional de solapamiento, pero los s , no. Los orbitales p_y , entre sí, así como los p_z , se solapan lateralmente.
- 10.2. Correcta: c). Por ser los ángulos de enlace de unos 109° , la hibridación del carbono será sp^3 . Además, según este ángulo de enlace, la molécula, evidentemente, no será plana.
- 10.3. Correctas: b) y e). En el ion NO_2^- , por ser resonante, los dos enlaces N–O serán iguales, intermedios entre sencillos y dobles. En el Cl_4 los cuatro enlaces C–I son iguales, ya que el carbono presenta hibridación sp^3 . En el BeBr_2 el berilio actúa con hibridación sp , por lo que el ángulo de enlace será de 180° .
- 10.4. a) sp .
 b) El 2, sp ; los 3 y 4, sp^2 ; el 5, sp^3 .
 c) Entre 1 y 2, por tratarse de un triple enlace.
 d) Sí; dos entre los carbonos 1 y 2, y uno entre los 3 y 4.
 e) El enlace entre 1 y 2.
- 10.5. a) Cuatro, dos, tres y dos, respectivamente; cuatro, cuatro, tres y dos.
 b) Tetraédrica, angular, trigonal plana y lineal; $109,3^\circ$, aproximadamente 109° , 120° y 180° .
 c) sp^3 , sp^3 , sp^2 y sp .
- 10.6. a) El átomo central, carbono, en el CO_2 tendría hibridación sp , y en el CO_3^- , hibridación sp^2
 b) En el CH_4 y en el NF_3 los átomos centrales actuarían con hibridación sp^3 , pero en el NF_3 hay un orbital sp^3 con un par de electrones no compartido, que por su mayor densidad electrónica provocaría que los enlaces N–F se compromieran.
 c) En el NF_3 el átomo central, nitrógeno, actúa con hibridación sp^3 , y en el BF_3 el boro presenta hibridación sp^2 .

- 10.7. a) Falso: el enlace σ tiene mayor energía que el π , ya que proviene de un solapamiento frontal de orbitales, con mayor interpenetración que el lateral que da lugar al π .
- b) Cierto: en el eteno hay un enlace π , más fácil de romper que los enlaces σ , por lo cual es más reactivo.
- 10.8. La deslocalización electrónica consiste en que hay electrones que no pertenecen sólo a dos núcleos de la molécula, sino a tres o más. En este caso, no puede representarse aquélla por una sola fórmula de apareamientos de electrones localizados, sino que hay que acudir al método de la resonancia, que no es más que un recurso para poder representar los sistemas con deslocalización electrónica mediante varias fórmulas de Lewis.
- 10.9. Teniendo en cuenta las configuraciones electrónicas externas del N^+ , O^- , O e H, según los esquemas de apareamientos electrónicos de Lewis se tendría:



ya que esos dos enlaces N—O tienen igual longitud, el par de electrones π estará deslocalizado entre ambos enlaces, por lo que la verdadera molécula será un híbrido de resonancia entre las estructuras I y II.

- 10.10. El CF_4 tiene una geometría análoga al CH_4 , por lo que los cuatro enlaces C—F se dirigen a los vértices de un tetraedro regular. La geometría del BF_3 , es decir, los tres enlaces B—F se dirigen a los vértices de un triángulo equilátero. Por razones de simetría, en ambos casos la resultante de la suma vectorial de los dipolos de los enlaces es cero.

T E M A 1 1

Otros tipos de enlace

ESQUEMA - RESUMEN

- 11.1. Enlace covalente coordinado:
 - Su formación. Concepto de dador y de aceptor.
- 11.2. Compuestos de coordinación:
 - Conceptos de ligando, ion central, quelación. Nomenclatura.
 - Características y propiedades: geometría, color, paramagnetismo, diferente estabilidad.
 - Teorías de enlace: de enlace de valencia y del campo cristalino.
- 11.3. Enlace metálico:
 - Empaquetamiento compacto y conductividad eléctrica de los metales.
 - Teoría de las bandas. Carácter de conductor, de aislante y de semiconductor.
- 11.4. Fuerzas intermoleculares:
 - De dispersión: entre moléculas no polares.
 - Dipolo-dipolo: entre moléculas polares.
 - Influencia en las propiedades físicas.
- 11.5. Enlace de hidrógeno:
 - Características y condiciones para su formación.
 - Teorías.
 - Consecuencias prácticas.

OBJETIVOS GENERALES DE APRENDIZAJE

Los objetivos de este Tema son que el alumno conozca el tipo de enlace y las características de los compuestos de coordinación y de los metales, así como los distintos tipos de fuerzas intermoleculares y sus consecuencias más importantes.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

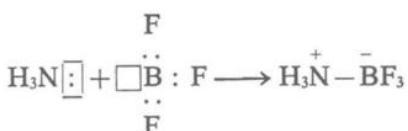
1. Describir la formación del enlace covalente coordinado y los términos de dador y aceptor.
2. Exponer la naturaleza de los compuestos de coordinación, los rasgos más importantes de su nomenclatura y sus propiedades más características.
3. Justificar las propiedades de los compuestos de coordinación a través de las teorías de enlace elaboradas para ellos.
4. Explicar la naturaleza del enlace metálico mediante la teoría de las bandas.
5. Justificar las principales propiedades de los metales en base a la teoría de las bandas, así como el carácter aislante y semiconductor de algunas sustancias.
6. Describir las fuerzas intermoleculares de Van der Waals, su naturaleza y sus distintos tipos.
7. Razonar la importancia de las fuerzas intermoleculares de London y su existencia constante en todas las sustancias.
8. Explicar las condiciones para que se formen enlaces de hidrógeno entre las moléculas y las teorías más importantes para justificarlo.
9. Indicar las consecuencias prácticas principales de este tipo de enlace.

11.1. ENLACE COVALENTE COORDINADO

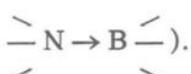
Aunque realmente es un enlace covalente y tiene todas sus características, lo incluimos en este Tema por su intervención en los compuestos de coordinación, para los que hubieron de elaborarse nuevas teorías de enlace.

Es, pues, un enlace covalente, pero en el que el par de electrones del enlace proviene de uno solo de los átomos. Lewis, en 1923, propone la formación de este enlace como una de las formas de reacción ácido-base, según se verá más detalladamente en el Tema 19.

Así, por ejemplo, entre la molécula de NH_3 y la de BF_3 se podrá formar. En la molécula de NH_3 hay un átomo, el N, con un par de electrones no compartido (átomo *dador*), mientras que en la de BF_3 existe un átomo, el B, con un orbital externo vacío, pues sólo está rodeado de seis electrones (excepción a la regla del octete), por lo que en él podrá alojar un par electrónico (átomo *aceptor*).



(a veces se representa este enlace por una flecha dirigida hacia el acceptor,



Este enlace también se conoce como enlace *donor-aceptor*, *dativo* o *semipolar*. Este último nombre se debe a que origina un dipolo eléctrico, ya que en el átomo dador adquiere una carga formal positiva y el aceptor, una carga formal negativa. Sin embargo, no ha habido transferencia de electrones, como ocurría en el enlace iónico, porque el par electrónico está verdaderamente *compartido* por los dos átomos.

Las condiciones para que se forme son, pues, que un átomo tenga algún par electrónico sin compartir —o par no enlazante— y que el otro átomo tenga algún orbital externo vacío.

Muchas reacciones químicas tienen lugar a través de la formación de este tipo de enlace. Pero su principal importancia radica en aparecer en una gran variedad de compuestos conocidos como compuestos o complejos de coordinación o, simplemente, compuestos complejos.

11.2. COMPUESTOS DE COORDINACION

Se conocía la existencia de muchos compuestos, generalmente coloreados, en los que solían intervenir metales de transición y que tenían fórmulas empíricas extrañas, puesto que el número de enlaces formados por algunos de los átomos era superior al esperado según las consideraciones ordinarias sobre la valencia. Parecían estar formados por asociación de moléculas saturadas y, sin embargo, sus propiedades eran distintas a las de esas moléculas independientes. Además, podían ser tanto aniones, como cationes o moléculas neutras. Así:

$[Fe(CN)_6]^{4-}$: anión hexacianoferrato (II) - (antes ferrocianuro).

$[Fe(CN)_6]^{3-}$: anión hexacianoferrato (III) - (antes ferricianuro).

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$: catión tetraaminocobre (II).

$Fe(CO)_5$: pentacarbonilohierro (0).

Werner, que les llamó complejos por estas características tan especiales, fue el primero en elaborar una hipótesis sobre su naturaleza, la *teoría de la coordinación* (alcanzó por ello el Premio Nobel, en 1913). Según Werner, los complejos estarían formados por un *átomo o ion central* (generalmente un metal de transición, con orbi-

tales *d* sin ocupar), alrededor del cual se situarían iones negativos o moléculas neutras, llamados *ligandos*, con átomos con pares de electrones sin compartir. Los ligandos se unirían al átomo central por enlaces covalentes coordinados, constituyendo este conjunto la *esfera interna* o primera esfera de coordinación del complejo (en la fórmula se encierra en un corchete). Esta esfera interna podría ser neutra o tener carga eléctrica, resultando en este caso un ion complejo que se neutralizaría por iones de carga opuesta (*segunda esfera de coordinación*). Ej.: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$, cloruro de triclorotriaminoplatino (IV); $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, hexacianoferrato (II) de potasio.

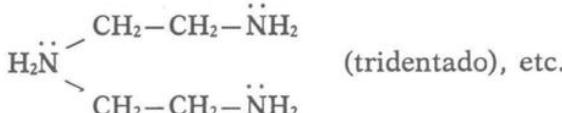
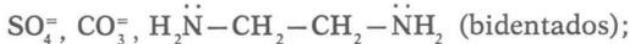
Los complejos de coordinación se nombran indicando primeramente el número de ligandos con un prefijo griego; a continuación, se dice el nombre del ligando (acuo: H_2O ; amino: NH_3 ; ciano: CN^- ; flúor, cloro...: F^- , Cl^- , etc.), y después el nombre del metal, expresando su número de oxidación con un número romano entre paréntesis. Si el complejo es un ion negativo, lleva la terminación -ato. A la inversa, se formulan escribiendo primero el metal y después los ligandos dentro de un paréntesis, encerrando el conjunto en corchetes; fuera, se escriben las cargas del ion.

NOTA: De nomenclatura y formulación de complejos sólo se exige en este curso lo más sencillo y fundamental, como son los ejemplos dados en el Tema y en los ejercicios de autocomprobación del mismo. Para aclarar sus dudas pueden también consultar la referencia bibliográfica número 2, capítulo II.

(En este punto, intenten realizar el ejercicio de autocomprobación número 11.1.)

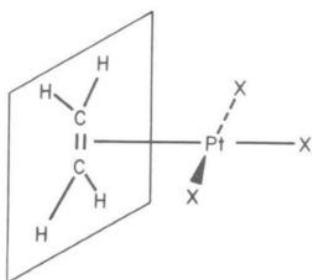
En todos los ejemplos vistos hasta ahora, los ligandos se unen al metal por un solo átomo (*ligandos monodentados*). Pero también hay ligandos en los que existen dos o más átomos de coordinación o átomos dadores (*ligandos polidentados*).

Ej.:



Los compuestos complejos en los que existen ligandos polidentados se denominan *quelatos*. Esta palabra proviene del griego «Kela», que significa pinzas de cangrejo. Los sistemas quelados tienen gran importancia en Biología Molecular por ser muchos de ellos esenciales para la vida de las especies biológicas. Así, la hemoglobina, la clorofila, etc., tienen sistemas quelados.

Otro tipo de compuestos de coordinación que también hay que mencionar es el constituido por un metal y ligandos en los que el par de electrones aportados al enlace son electrones π (los ligandos son normalmente olefinas o compuestos aromáticos). Se denominan *complejos π* . Así:



es un complejo de platino con etileno y otros tres ligandos, X.

11.2.1. Características y propiedades de los compuestos de coordinación

Werner también observó que cada átomo o ion metálico en particular formaba siempre el mismo número de enlaces covalentes coordinados (*número o índice de coordinación*) y también que los ligandos se disponían alrededor de él según unas determinadas estructuras geométricas simétricas y regulares. Cada número de coordinación correspondía a una geometría diferente. Por ejemplo, el Cu^{++} , tiene un número de coordinación de cuatro, y los enlaces se sitúan en un plano, dirigidos hacia los vértices de un cuadrado; el Fe^{++} , de seis, dirigidos los enlaces hacia los vértices de un octaedro regular, etc.

Otras propiedades características de estos compuestos son el poseer, generalmente, un color brillante, así como paramagnetismo.

Por otra parte, no todos estos compuestos tienen igual estabilidad, porque en cada uno el proceso de separación de los ligandos del ion central —disociación del complejo— ocurre con distinta facilidad. Es decir, hay complejos lábiles y complejos muy inertes. Este hecho es muy importante en Química Analítica para la precipitación selectiva de ciertos iones que se encuentran conjuntamente con otros (se tratará en el Tema 20). Por otra parte, también explica el que unos ligandos se puedan sustituir por otros en un ion central determinado porque formen estos últimos con él un complejo más estable.

NOTA: Como consecuencia de la sustitución de unos ligandos por otros está el hecho de que los cianuros sean tan venenosos. El ion CN⁻ se compleja rápidamente con el hierro de la hemoglobina de la sangre. El hierro se encontraba unido a un grupo quelante tetracentrado, la porfirina, a una proteína y a una molécula de oxígeno, que queda desplazada al formar el CN⁻ un complejo más estable, con lo cual la hemoglobulina pierde su acción biológica y el organismo muere.

(En este punto, intenten realizar el ejercicio de autocomprobación número 11.3.)

11.2.2. Teorías de enlace para los compuestos de coordinación

Para justificar todas estas propiedades se han ido elaborando diversas teorías, de las cuales sólo expondremos brevemente las más importantes.

11.2.2.1. Teoría de enlace de valencia

Elaborada por Pauling, supone básicamente que la unión metal-ligando tiene lugar por enlaces covalentes, y que los orbitales del ion central están hibridados, con hibridaciones de distinto tipo según el ion de que se trate. Así, cada tipo de hibridación justificaría la geometría del complejo. Por ejemplo, cuando el número de coordinación es cuatro —como en el Cu⁺⁺, la hibridación sería dsp^2 , dando lugar a una estructura de plano cuadrado; cuando es seis —hibridación d^2sp^3 — de octaedro, etc. (recordar en Tema 10).

Esta teoría explica muy satisfactoriamente la geometría de los complejos, pero no así muchas de sus propiedades magnéticas, ni su color.

11.2.2. Teoría del campo cristalino

El modelo del campo cristalino parte de la idea de que el ion metálico se halla bajo la influencia del campo eléctrico creado por los ligados, por lo que las fuerzas de unión ion-ligando serán de tipo electrostático, es decir, como un enlace iónico.

Supongamos el caso de un complejo octaédrico. Los seis ligandos se aproximan al ion central disponiéndose simétricamente en el espacio lo más alejadamente posible para que la repulsión entre sus pares electrónicos no compartidos sea mínima (disposición octaédrica). Los orbitales d del ion central en un principio son isoenergéticos o degenerados. Pero a medida que se van aproximando los seis ligandos, y debido al campo eléctrico creado por los pares de electrones solitarios de éstos, ya no tienen el mismo nivel energético: se desdoblan en dos niveles, próximos y separados por lo que se denomina «*energía de desdoblamiento del campo cristalino*», Δ_o (fig. 11.1).

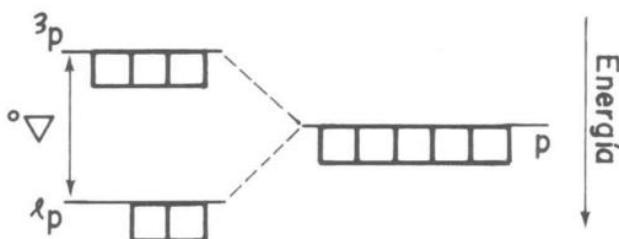


Fig. 11.1. Desdoblamiento energético de los orbitales d.

Cuando Δ_o es bajo, los electrones d se pueden desaparecer entre los cinco orbitales d , dando fuerte paramagnetismo (fig. 11.2). Si Δ_o es grande, los electrones irán ocupando primeramente el nivel d más bajo, d_γ , y luego el d_ϵ , con lo que el desapareamiento será menor y también el paramagnetismo.

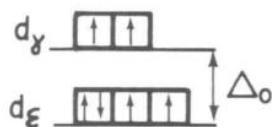


Fig. 11.2. Desapareamiento de los electrones d.

El color también se explica fácilmente según este modelo: una sustancia posee color cuando absorbe luz de la zona del visible, pequeña zona del espectro electromagnético de longitudes de onda comprendidas entre 400 y 750 nm. Al existir esos dos niveles energéticos, d_ϵ y d_γ , hay posibilidad de que los electrones absorban energía en forma de luz de una frecuencia determinada: al recibir un fotón de energía igual a Δ_0 podrán absorberla saltando del nivel d_ϵ al otro superior, d_γ . El color que muestra entonces el complejo es el complementario del absorbido; es decir, el color que queda en el espectro después de eliminar el color absorbido (fig. 11.3). Estos saltos electrónicos también se revelan en los espectros de absorción de los compuestos de coordinación.

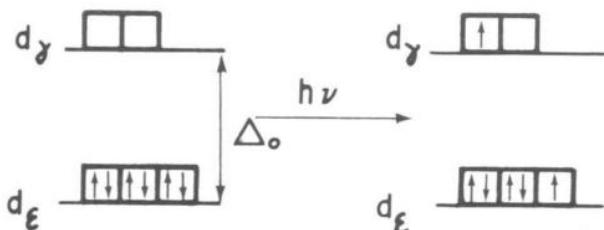


Fig. 11.3. Absorción de un fotón.

Esta teoría del campo cristalino fue perfeccionada posteriormente al tener en cuenta los orbitales del ligando, dando lugar a la *teoría del campo del ligando*. Esta, a su vez, condujo finalmente a la *teoría de orbitales moleculares*, que considera que los orbitales del ligando se combinan con los del metal para dar lugar a orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes, con lo que existirán electrones deslocalizados entre ellos.

11.3. ENLACE METALICO

Observando el sistema periódico se comprueba que la mayoría de los elementos, sobre casi un 90 %, son metales. Al estudiar la estructura de estos elementos se comprobó que todos (con excepción del mercurio) son sólidos cristalinos y que, además, había un empaquetamiento compacto de las partículas en los cristales; es decir, que

el número de coordinación del cristal es muy elevado (12 y, a veces, 8).

A partir de este dato y de una de las características más importantes de los metales, su alta conductividad eléctrica, podría considerárseles como un conjunto de iones positivos, empaquetados en unos retículos cristalinos y dejando entre sí el menor espacio posible. Entre los intersticios de estos cristales habrá un número enorme de electrones con gran movilidad (gas o mar electrónico), que justificaría su conductividad.

Para tratar de interpretar las propiedades de los metales, hubo de idearse una teoría, que explicase asimismo las fuerzas que mantienen unidos a esos iones positivos en las estructuras metálicas.

11.3.1. Teoría de orbitales moleculares deslocalizados (o teoría de las bandas de energía)

Pensemos en el cristal de un metal alcalino, por ejemplo, del potasio. El cristal de potasio tiene un número de coordinación de 8, es decir, cada átomo está rodeado de otros ocho, situados en los vértices de un cubo. Por otra parte, el átomo de potasio tiene un solo electrón de valencia. Luego el enlace del átomo de potasio con los ocho que le rodean en el cristal no puede justificarse por pares electrónicos compartidos, como en el enlace covalente, ya que no hay suficientes electrones de valencia. Este hecho es común a todos los átomos metálicos, los cuales se caracterizan por poseer pocos electrones externos.

Sin embargo, podemos hacer un razonamiento análogo al que se empleó cuando estudiamos el enlace covalente según orbitales moleculares deslocalizados. Supongamos que tomamos un número A de átomos metálicos, cada uno con un orbital externo con un electrón. Si aproximamos esos A átomos hasta sus posiciones en la estructura cristalina del metal, se podrán combinar los A orbitales atómicos externos para dar un número A de orbitales moleculares, enlazantes y antienlazantes. Cada orbital molecular tendrá una energía distinta, aunque todas son de valores muy próximos (fig. 11.4). Se forman así A orbitales deslocalizados entre todos los átomos del cristal. En definitiva, a partir de A orbitales atómicos degenerados se producen A

orbitales moleculares no degenerados y deslocalizados, que es lo que se denomina *banda de energía*.

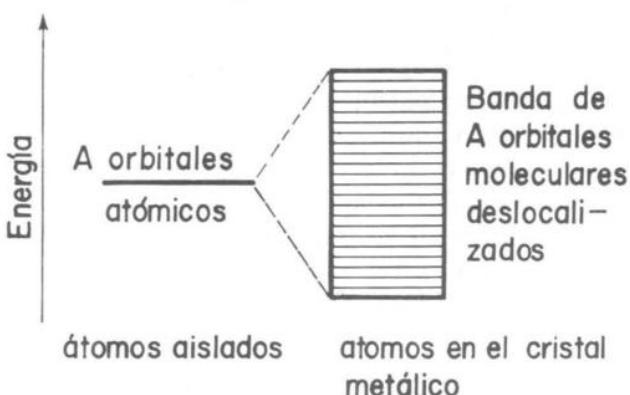


Fig. 11.4. Banda de energía de una estructura metálica.

El número A de electrones que estaban situados en esos orbitales atómicos se colocarán ahora en los orbitales moleculares. Como en cada orbital «caben» dos electrones, resultará que habrá en el cristal metálico, más o menos, $A/2$ orbitales moleculares llenos y $A/2$ vacíos.

Esta teoría, llamada de las «bandas», justifica la conductividad metálica, la cual depende del movimiento de los electrones bajo la influencia de un potencial eléctrico aplicado: se produce corriente eléctrica cuando los electrones, al recibir energía, pueden pasar fácilmente a niveles energéticos mayores, pero accesibles (accesible en este caso significa de energía muy próxima), como son aquéllos de las bandas de energía que están vacíos o semillenos de electrones.

Si los A átomos que integran el cristal metálico hubieran tenido dos electrones externos —como en los metales alcalinotérreos— la conductividad eléctrica se justificaría de modo análogo. Simplemente, habría que considerar también los otros orbitales del mismo número cuántico principal, los orbitales p , que darían lugar a otra banda de energía que solaparía en parte con la anterior de los orbitales s . Esta teoría de las bandas requiere que los elementos tengan baja energía de ionización para que los electrones de valencia posean movilidad, y que el número de estos electrones de valencia sea inferior al de orbitales externos, para que haya orbitales moleculares vacíos o semillenos, condiciones que cumplen los átomos metálicos.

Esta teoría justifica también el gran empaquetamiento de los cristales metálicos, ya que al ser un enlace deslocalizado —que no requiere la formación de enlaces covalentes discretos, localizados—, resulta un enlace no direccional.

La teoría de las bandas permite también explicar por qué hay sustancias *aislantes*, es decir, que no conducen la electricidad. Mientras que en los metales existen niveles desocupados accesibles, en los aislantes los niveles accesibles están ocupados y los niveles que están desocupados se encontrarían ya muy alejados (fig. 11.5a), con lo que los electrones no podrán «saltar» fácilmente. El comportamiento de los *semiconductores*, materiales que sólo en ciertas circunstancias conducen la corriente eléctrica, puede interpretarse de la misma forma. En ellos la banda vacía está no muy separada de la ocupada, con lo que al aumentar la temperatura o al recibir una radiación electromagnética, los electrones pueden adquirir la energía suficiente para saltar de la banda llena a la vacía, y de esta forma se convierten en conductores (fig. 11.5b).

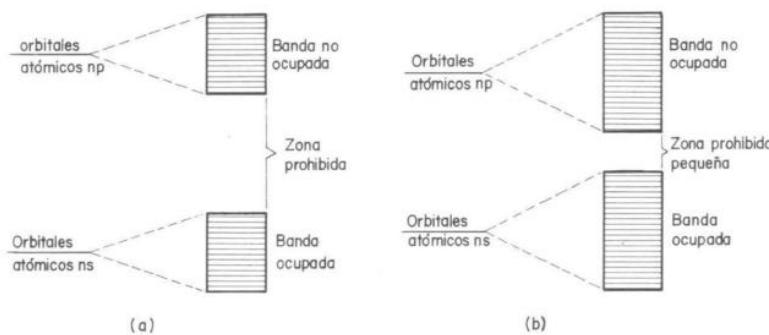


Fig. 11.5. Diagrama de bandas de energía de un aislante (a) y de un semiconductor (b).

11.4. FUERZAS INTERMOLECULARES O DE VAN DER WAALS

En el Tema 3 hemos visto cómo los gases presentan un comportamiento «no ideal». Van der Waals atribuyó este hecho a la existencia de interacciones, aunque muy débiles, entre los átomos o moléculas gaseosas. Después se comprobó que este tipo de interacciones se presentaba también en estado líquido o sólido, y que eran no estequiométricas. Son, pues, interacciones entre átomos o grupos atómicos

saturados, que tienen además una enorme importancia práctica. Justifican los estados de agregación de la materia, la licuación de los gases, el que la presión de los gases reales sea inferior a la esperada por estar las moléculas «frenadas» entre sí, etc.

Pueden considerarse dos clases de interacciones de este tipo: de dispersión y de orientación.

11.4.1. Fuerzas de dispersión o de London

El movimiento de los electrones en el átomo da lugar a que en un momento concreto no coincida el centro geométrico de carga negativa de la nube electrónica con el centro geométrico de carga positiva del núcleo. Es decir, en cada momento los átomos se comportan como pequeños *dipolos instantáneos*, aunque al cabo de un cierto tiempo, por muy corto que sea, su resultante sea nula. Además, un dipolo de éstos puede crear dipolos análogos en los átomos próximos (*dipolos inducidos*) y, en definitiva, los dipolos contiguos interaccionarán entre sí. Estas fuerzas de interacción se denominan de dispersión o de London, ya que este investigador aplicó la mecánica cuántica al estudio de estas fuerzas, en 1930. Son sólo importantes a distancias muy pequeñas, pues disminuyen rápidamente al aumentar aquélla.

Estas interacciones se hacen más fuertes al aumentar la masa atómica o molecular, puesto que habrá más electrones. Además, al ser mayor el volumen de los átomos o moléculas implicados, los electrones externos serán atraídos menos fuertemente por el núcleo, y todos los dipolos serán más grandes. Esto se comprueba fácilmente al observar la variación de los puntos de fusión o de ebullición de series de sustancias semejantes. Así, tenemos: F_2 (p.f. -218°C); Cl_2 (-101°C); Br_2 (-7°C); I_2 (114°C).

Estas fuerzas intermoleculares de dispersión son muy débiles en comparación con la fuerza de los enlaces intramoleculares (por ejemplo, son del orden de unas 1.000 veces menores que el enlace covalente). Por este motivo, muchas veces no se «notan», pero existen siempre. Pese a ser tan débiles, de 0,02 a 0,5 kcal/mol de enlaces, pueden llegar a ser importantes por el elevadísimo número que de ellas se forma en una muestra de sustancia.

11.4.2. Fuerzas de orientación (o dipolo-dipolo)

Son fuerzas de interacción entre moléculas que son polares, es decir, que tienen un momento dipolar permanente. Así, la molécula Cl—F es un pequeño dipolo, por lo que las moléculas interactúan atrayéndose mutuamente por sus dipolos opuestos. Lógicamente, son unas fuerzas más intensas que las anteriores. Ambos tipos de fuerzas, pese a su importancia, no son un verdadero enlace químico, por tratarse de interacciones muy débiles.

11.5. ENLACE DE HIDROGENO

Este es un nuevo e importantísimo tipo de fuerzas intermoleculares, también de interacción dipolar que, aunque se suelen incluir entre las de Van der Waals, se estudian aparte debido a sus características especiales. Aparecen cuando en una molécula un átomo de hidrógeno está unido por un enlace covalente a un elemento muy electronegativo y pequeño, *A* (como oxígeno, flúor, nitrógeno, etc.) y a través de ese hidrógeno la molécula puede unirse a otra en la que también existe un átomo muy electronegativo, *B*. El tamaño tan pequeño del átomo de hidrógeno permite que el átomo *B* se le aproxime mucho, lo que da lugar a la aparición de esta unión. Así, en el H—F, tendremos: H—F...H—F...H—F...

Las condiciones para que exista este tipo de enlace son, pues, que los átomos *A* y *B* sean muy electronegativos y, además, que estén muy próximos. Según esto, una molécula puede unirse bien a otra igual (por lo que se dice que el compuesto es *asociado*), bien a una molécula diferente con un átomo muy electronegativo. Incluso, el enlace de hidrógeno puede tener lugar dentro de la misma molécula si existen grupos de características y proximidad apropiadas (enlace de hidrógeno *intramolecular*). Por ejemplo, en la molécula de ortohidroxibenzaldehído existe este enlace entre el grupo OH y el grupo C_H^O (fig. 11.6). Sin embargo, en la molécula de para-hidroxibenzaldehído el enlace intramolecular ya no es posible, puesto que esos grupos están más alejados y la asociación por enlaces de hidrógeno es *intermolecular*. Por este motivo, el para-hidroxibenzaldehído tiene

un punto de ebullición mayor, pues se trata de un compuesto asociado, mientras que en el orto-hidroxibenzaldehído las moléculas ya no están asociadas unas con otras.

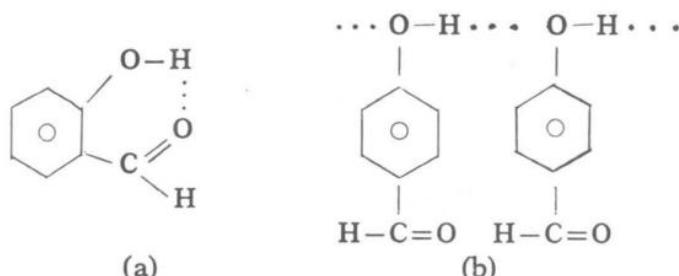


Fig. 11.6. Orto-hidroxibenzaldehído (a) y para-hidroxibenzaldehído (b): enlaces de hidrógeno en cada uno.

11.5.1. Naturaleza del enlace de hidrógeno y teorías

La energía de este enlace, entre 2 y 10 kcal/mol, es mucho menor que la del enlace iónico o covalente, que oscilan alrededor de 100 kcal/mol. Es decir, es intermedio entre las otras fuerzas intermoleculares y los enlaces químicos. Tampoco constituyen, pues, un verdadero enlace químico. Sin embargo, como ocurría en las fuerzas de Van der Waals, aunque no sean intensas, son importantes por su gran número.

Para explicar el enlace de hidrógeno se han elaborado varias teorías. Aquí daremos una justificación no completa, aunque sí sencilla de estas interacciones. En el enlace $A-\text{H}$, si A es muy electronegativo, existirá un dipolo, $A^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$. Por otra parte, si en otra molécula muy próxima hay un átomo B también muy electronegativo, existirá otro dipolo. Ambos dipolos pueden interaccionar por una atracción de tipo *electrostático*.

El enlace de hidrógeno es un enlace muy *dirigido* (fig. 11.7). Los pares de electrones sin compartir juegan un importante papel tanto en la dirección como en la fuerza de estos enlaces. Por ello, también ha de tenerse en cuenta una contribución covalente a la formación de este enlace (como un enlace covalente coordinado por cesión de estos pares electrónicos al $\text{H}^{\delta+}$).

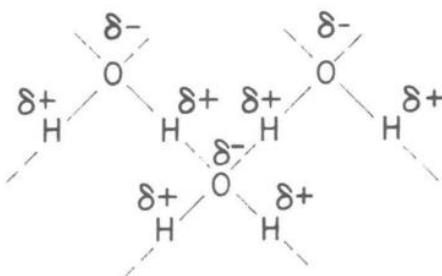


Fig. 11.7. Enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua.

11.5.2. Consecuencias

Ya hemos visto una primera consecuencia en la distinta volatilidad del orto- y para-hidroxibenzaldehído. Explica también por qué muchos compuestos hidrogenados presentan propiedades anómalas. Así, el H_2O tiene puntos de ebullición y de fusión mucho mayores que los de los restantes hidruros de los elementos de su grupo, mientras que según su peso molecular deberían ser menores (tabla 11.1):

	H_2O	SH_2	SeH_2	TeH_2
p.f. °C	0,0	— 85,5	— 60,4	— 49,0
p.eb. °C	100,0	— 60,7	— 41,5	— 2,2

Al ser el oxígeno más electronegativo que los restantes elementos de su grupo, en el H_2O existirán enlaces de hidrógeno, pero no así en los demás hidruros. Al ser un compuesto asociado, sus puntos de ebullición y de fusión serán mayores (por ejemplo, el agua es líquida en condiciones ordinarias, y las restantes, gases).

También explica por qué el agua tiene un calor específico tan elevado, lo cual hace que se comporte como un termostato que mantiene la temperatura de la tierra dentro de unos límites que permiten la vida en ella. Es decir, necesita una gran cantidad de calor para elevar su temperatura, pues el calor primero lo invierte en romper sus enlaces de hidrógeno.

Asimismo, el enlace de hidrógeno es responsable de la estructura helicoidal de muchos macromoléculas biológicas (proteínas, ácidos nucleicos, etc., fig. 11.8). Al ser un enlace tan débil puede romperse y

formarse fácilmente, lo que posibilita que las reacciones bioquímicas puedan transcurrir a grandes velocidades, tal y como requieren los procesos vitales.



Fig. 11.8. Enlace de hidrógeno en la estructura helicoidal de una proteína.

Su carácter fuertemente direccional explica por qué el agua tiene mayor densidad que el hielo: en estado sólido cada molécula de H_2O se rodea de otras cuatro en una red muy abierta, estructura que se pierde al calentar y pasar a estado líquido, puesto que muchos de estos enlaces de hidrógeno se rompen, con lo que la estructura es menos abierta y el volumen disminuye.

También tiene importancia para explicar la solubilidad de muchos compuestos iónicos en agua, así como los fenómenos de disolución y de ionización de moléculas polares en disolventes con enlaces de hidrógeno (como se verá en el Tema 18).

(En este punto, intenten resolver el ejercicio de autocomprobación número 11.9.)

Términos y conceptos significativos definidos en este Tema

Enlace covalente coordinado; átomo dador; átomo aceptor; compuesto complejo; átomo o ion central; ligando; quelato; ligando monodentado y polidentado; complejo π ; teoría del campo cristalino; teoría de las bandas de energía; semiconductor; aislante, fuerzas intermoleculares; fuerzas de dispersión; fuerzas dipolo-dipolo; enlace de hidrógeno; compuesto asociado.

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 11.1. Nombrar y formular, respectivamente, los siguientes compuestos de coordinación
- $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.
 - $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.
 - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_4$.
 - $\text{Cr}(\text{CO})_6$.
- Tetracloroplatinato (II) de potasio.
 - Tetraclorocuprato (II) de sodio.
 - Bromuro de tetraaminocobre (II).
 - Hexacianoferrato (III) de calcio.
- 11.2. Señalar en cada uno de los compuestos de coordinación anteriores el número de coordinación del metal.
- 11.3. De las siguientes proposiciones, señalar las correctas:
- Los compuestos de coordinación son normalmente colorados.
 - Dichos compuestos nunca presentan paramagnetismo.
 - En estos compuestos, un determinado catión metálico no forma siempre el mismo número de enlaces covalentes coordinados.
 - Cualquier tipo de ligandos se une siempre al catión metálico por un solo átomo de coordinación.
 - Los complejos de coordinación tienen estructuras geométricas determinadas.
- 11.4. Cuáles de las siguientes moléculas e iones podrán formar enlaces covalentes coordinados, actuando como dadores:
- NH_3
 - NH_4^+
 - CO
 - Cu^{++}
 - I^-

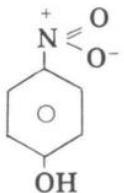
11.5. De los metales se afirma que:

- El empaquetamiento en sus cristales es muy compacto.
- En los nudos del retículo cristalino existen sólo átomos neutros.
- En un cristal metálico la unión entre los átomos tiene lugar por enlaces localizados.
- Los elementos que los constituyen son electronegativos.
- Hay electrones deslocalizados por todo el cristal metálico.

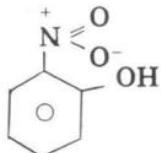
11.6. Se afirma que:

- En el agua, la interacción entre sus moléculas se debe exclusivamente a los enlaces de hidrógeno.
- En el cloroformo (CHCl_3), cuyas moléculas son polares, las fuerzas de atracción intermoleculares son muy parecidas a las del Cl_2 .
- Por el contrario, en el cloroformo estas fuerzas son mayores.
- El flúor y el bromo tendrán puntos de ebullición muy parecidos, ya que ambas sustancias son halógenos.
- Entre los átomos de helio o entre los átomos de argón existen únicamente fuerzas de dispersión.

11.7. Dados los compuestos p-nitrofenol y o-nitrofenol, cuyas fórmulas respectivas son:



y



indicar cuál tendrá mayor punto de ebullición. Justificar brevemente la respuesta.

- 11.8. Indicar si es cierto o falso, justificando la respuesta: el éter metílico ($\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$) tendrá, aproximadamente, el mismo punto de ebullición que el etanol ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$), porque tienen igual masa molecular.
- 11.9. Los puntos de ebullición del NH_3 , PH_3 y AsH_3 son, respectivamente -33 , -86 y -60°C . Explicar estas variaciones.

ACTIVIDADES COMPLEMENTARIAS RECOMENDADAS

Si tiene tiempo suficiente y la revista está a su alcance, lea el siguiente artículo: «El enlace químico», de Jacques Livage, *Mundo Científico*, I, 54 (1981).

SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 11.1. a) Catión hexaacuoníquel (II).
b) Anión tetraclorocobaltato (II).
c) Bromuro de hexaaminoplatino (IV).
d) Hexacarbonilocromo (0).
a') $K_2[PtCl_4]$
b') $Na_2[CuCl_4]$
c') $[Cu(NH_3)_4]Br_2$
d') $Ca_3[Fe(CN)_6]_2$
- 11.2. a) Seis.
b) Cuatro.
c) Seis.
d) Seis.
a') Cuatro.
b') Cuatro.
c') Cuatro.
d') Seis.
- 11.3. Correctas: a) y e). Los compuestos de coordinación generalmente son paramagnéticos; además, el número de enlaces es fijo para cada catión, y existen ligandos que pueden unirse al metal por dos o más átomos de coordinación.
- 11.4. Correctas: a), c) y e). El NH_4^+ y el Cu^{++} no podrán actuar como dadores de electrones.
- 11.5. Correctas: a) y e). En los nudos del retículo cristalino existen iones positivos; el enlace es deslocalizado; los elementos que constituyen los metales no son electronegativos.
- 11.6. Correctas: c) y e). En el agua hay también fuerzas de dispersión, ya que éstas existen siempre; en el cloroformo las interacciones son mayores que en el cloro, pues existen fuerzas dipolo-dipolo y en el cloro, no, y además, su masa molecular es mayor; el bromo tiene un punto de ebullición mayor, ya que tiene mayor masa molecular que el flúor.

- 11.7. El p-nitrofenol, pues al estar los grupos OH y NO₂ más alejados existirán enlaces de hidrógeno intermoleculares, mientras que en el o-nitrofenol, al estar esos grupos más próximos, dichos enlaces serán intramoleculares.
- 11.8. Falso. El etanol tendrá mayor punto de ebullición porque se forman enlaces de hidrógeno entre sus moléculas, mientras que en el éter metílico no pueden formarse.
- 11.9. El punto de ebullición del NH₃ es más alto porque al ser el nitrógeno bastante electronegativo existen enlaces de hidrógeno entre sus moléculas, pero en el PH₃ y en el AsH₃, no. El punto de ebullición del AsH₃ es mayor que el del PH₃ por tener aquél mayor masa molecular, con lo cual las fuerzas de dispersión son más intensas.

T E M A 1 2

Propiedades físico-químicas y de tipo de enlace

ESQUEMA - RESUMEN

12.1. Introducción:

- Importancia de las partículas constituyentes de las sustancias y de sus interacciones.

12.2. Tipos de sólidos cristalinos:

- Descripción de los cuatro tipos de sólidos: iónicos, covalentes, metálicos y moleculares.
- Partículas constituyentes y fuerzas de cohesión entre ellas.

12.3. Propiedades físico-químicas de los cuatro tipos de sólidos:

- Puntos de fusión y de ebullición. Estado de agregación en condiciones ordinarias.
- Conductividad eléctrica.
- Propiedades mecánicas.

12.4. Tipo de sólido cristalino, configuración electrónica y Sistema Periódico:

- Sustancias elementales: variación a lo largo de un período.
- Sustancias-compuestos: elementos de electronegatividad parecida y elementos de electronegatividad muy diferente.

12.5. Gradación del enlace iónico al covalente:

- Compuestos esencialmente iónicos y esencialmente covalentes.

- Combinaciones binarias con hidrógeno.
- Combinaciones binarias con oxígeno.
- Otras combinaciones binarias.

12.6. Variación de algunas propiedades físico-químicas con el tipo de enlace iónico o covalente:

- En compuestos predominantemente iónicos. Variación de los puntos de fusión: reglas de Fajans.
- En compuestos predominantemente covalentes: energía de enlace y estabilidad. Influencia de la polaridad y de la distancia de enlace. Variación en períodos y en grupos.

12.7. Carácter ácido y básico:

- Compuestos con hidrógeno y oxígeno: variación de la acidez o de la basicidad.
- Compuestos binarios con hidrógeno: variación de la acidez.

OBJETIVOS GENERALES DE APRENDIZAJE

Se considera como fundamental que se distingan los distintos tipos de sólidos cristalinos y sus propiedades más características. También, dentro de los compuestos más importantes, iónicos y covalentes, que se justifique la variación de algunas de sus propiedades físico-químicas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Señalar de qué factores dependen muchas propiedades físico-químicas de las sustancias.
2. Enumerar los tipos de sólidos cristalinos (según la clasificación por el tipo de interacciones entre sus partículas).
3. Para cada tipo de sólido, discutir las características de sus partículas constituyentes, así como las de las interacciones entre éstas.
4. Interpretar en cada tipo de sólido algunas propiedades físico-químicas importantes en función de lo expuesto en 3.
5. Predecir el tipo de sólido correspondiente a una sustancia elemental dada según la situación del elemento en el Sistema Periódico.
6. Predecir el tipo de sólido correspondiente a un compuesto determinado en función de los elementos que lo integran.
7. Deducir en los distintos tipos de compuestos binarios su carácter iónico, covalente o parcialmente iónico, atendiendo a la electronegatividad de los elementos que los integren.
8. Justificar las variaciones de los puntos de fusión y de ebullición en compuestos esencialmente iónicos.
9. Interpretar las variaciones de la energía de enlace y de la estabilidad en compuestos predominantemente covalentes.
10. Razonar el carácter de ácido o de base de los compuestos hidroxigenados, así como las variaciones en los períodos y en los grupos.
11. Razonar la variación de acidez de los compuestos binarios con hidrógeno en un período y en un grupo.

12.1. INTRODUCCION

Con anterioridad (Temas 4 y 5) hemos estudiado la estructura de los átomos y después (Tema 6) algunas propiedades de los *elementos aislados* basándonos en su configuración electrónica. Como en los Temas 7, 8, 9, 10 y 11 han sido analizados los distintos tipos de enlace, estamos ya en condiciones de estudiar algunas propiedades físico-químicas de los agregados que resultan cuando los elementos no están aislados, sino *interaccionando* unos con otros (bien sean elementos iguales, bien sean diferentes). Es decir, estudiaremos muchas propiedades de las sustancias —tanto compuestos como sustancias en estado elemental— justificándolas en base al tipo de interacción que mantiene unidades a sus partículas constituyentes y a la naturaleza de estas partículas. También trataremos de sistematizar la variación de alguna de esas propiedades en relación a la situación en la Tabla Periódica de sus elementos integrantes.

Las propiedades físico-químicas que se estudiarán son: *a)* tipo de sólido a que dan lugar cuando las sustancias se encuentran en ese estado de agregación; *b)* orden de magnitud de sus puntos de fusión y de ebullición, así como estado de agregación en que se encuentran en condiciones ordinarias de presión y temperatura; *c)* otras propiedades, tales como dureza, conductividad eléctrica, carácter ácido o básico, etc.

12.2. TIPOS DE SOLIDOS CRISTALINOS

Hemos hablado ya en el Tema 3 de cómo la materia puede presentarse en tres estados de agregación. Los factores externos que deter-

minan el estado físico de un sistema son la temperatura y la presión a las que se encuentran. Pero la naturaleza y magnitud de las fuerzas que mantienen unidas a sus partículas constituyentes será la última responsable de por qué, en iguales condiciones de presión y temperatura, unas sustancias son sólidas, otras líquidas y otras gaseosas. Por ello, los sólidos cristalinos se clasifican según la naturaleza de las fuerzas de cohesión entre sus partículas, resultando así sólido iónicos, covalentes, moleculares y metálicos.

Corresponden a cuatro modelos límite, por lo que existen sustancias de características intermedias.

12.2.1. Sólidos iónicos

Las partículas constituyentes son iones positivos y negativos, dispuestos alternativa e indefinidamente en redes cristalinas, cuyos índices de coordinación suelen ser relativamente altos (6 y 8 los más frecuentes). Un ion positivo está rodeado de otros negativos, y viceversa, con lo cual ningún ion interacciona solamente con un único ion de carga opuesta. Por esta razón no puede hablarse de moléculas discretas (sólo en estado gaseoso existen verdaderas moléculas iónicas). Las fuerzas de cohesión en el cristal son, pues, de tipo electrostático, bastante intensas.

12.2.2. Sólidos covalentes (o sólidos atómicos)

Las partículas en los nudos del cristal son átomos unidos a otros indefinidamente por enlaces covalentes, por lo cual tampoco aquí pueden distinguirse moléculas discretas, sino que el cristal completo sería una molécula gigante. Un ejemplo clásico de este tipo de sólidos, que, por otra parte, son bastante escasos, es el diamante, una de las formas alotrópicas del carbono. En el diamante cada carbono se une a otros cuatro, y así sucesivamente. Otros ejemplos son el silicio, el germanio, el carborundo (SiC) o el dióxido de silicio (SiO_2), en el que el silicio es el centro de un tetraedro, uniéndose a cuatro oxígenos, mientras que cada oxígeno se une sólo a dos silicios. Los números de coordinación en el cristal son, pues, bajos.

Hay que hacer referencia especial al otro allotropo del carbono, el grafito. En él cada carbono está unido a otros tres por enlaces cova-

lentes, formando una estructura laminar plana constituido por hexágonos; pero en cada carbono queda un electrón sin compartir, que se deslocaliza en el plano. Las láminas entre sí quedan unidas no por enlaces covalentes, sino por fuerzas de Van der Waals.

12.2.3. Sólidos metálicos

Las partículas del cristal son iones positivos dispuestos en el mismo de forma muy compacta —es decir, los números de coordinación son muy elevados— y quedan embebidos en una nube de electrones. Como ya se estudió en el Tema 11, esa nube electrónica está constituida por electrones deslocalizados que pertenecen a todo el cristal y que serían los responsables de las fuerzas de cohesión en el mismo. Por tanto, en este caso tampoco existen moléculas discretas.

La fuerza del enlace metálico se debe a la atracción entre esa nube de electrones y los iones positivos. La intensidad de esa atracción será mayor cuanto menor sea el volumen de los iones —por eso, en un grupo disminuye la fuerza del enlace metálico al descender en él— y cuantos más electrones de valencia tengan los átomos metálicos, ya que son los que contribuyen a formar esa nube electrónica —por eso, en los metales de transición, la fuerza de ese enlace suele ser muy grande—. Cuando el número de electrones de valencia se hace muy elevado, se forman, además, enlaces covalentes entre los iones, como ocurre en muchos metales de transición. Por todo esto, la fuerza del enlace metálico varía mucho de unos metales a otros.

12.2.4. Sólidos moleculares

En este tipo de sólidos las partículas unitarias del cristal son ya moléculas discretas (o átomos, en el caso de los gases nobles), estando unidas unas a otras por fuerzas intermoleculares. Por ejemplo: el cristal de iodo, en el que las partículas son moléculas diatómicas, I_2 , los dos átomos de iodo están unidos en la molécula por un enlace covalente, pero las moléculas de I_2 se unen entre sí por fuerzas de Van der Waals.

NOTA: No confundir estos sólidos con los sólidos covalentes, en los que todas las uniones entre los átomos son covalentes.

Estas fuerzas intermoleculares, aunque siempre débiles, son de distinta magnitud, según que puedan formarse o no enlaces de hidrógeno. Cuando las moléculas son apolares, las únicas fuerzas son las de London, las cuales aumentan con la masa molecular (véase Tema 11). Cuando las moléculas son polares, las fuerzas que además intervienen son las de dipolo-dipolo, más intensas que las de dispersión. Por último, cuando también intervienen enlaces de hidrógeno, las fuerzas de cohesión del cristal se hacen aún mayores:

Fuerzas de cohesión: molec.apolar < molec.polar (sin enlace de hidrógeno) < molec.polar (con enlace de hidrógeno)

En los cristales moleculares el empaquetamiento varía entre amplios límites: desde un empaquetamiento compacto, como en el cristal de argón, hasta una estructura abierta, tipo diamantino, como en el hielo.

12.3. PROPIEDADES DE LOS CUATRO TIPOS DE SOLIDOS

Como muchas propiedades dependen de las fuerzas de cohesión en el cristal, podremos hacer generalizaciones sobre algunas características importantes atendiendo a la magnitud de aquellas fuerzas. A grandes rasgos, se pueden ordenar las fuerzas de cohesión así:

cristales covalentes > cristales iónicos > cristales moleculares
(cristales metálicos: magnitud variable)

12.3.1. Puntos de fusión y ebullición

En el Tema 3 ya se habló, aunque no en profundidad, del tránsito del estado sólido al líquido y al gaseoso. Según lo estudiado, cuanto mayores sean las fuerzas de cohesión, más altos serán los puntos de fusión y de ebullición.

Como en los sólidos atómicos estas fuerzas son muy intensas, ya que el enlace covalente es muy fuerte, los puntos de fusión y de ebullición son muy elevados (muchos de ellos subliman, es decir, pasan directamente al estado gaseoso). Por ejemplo: el diamante sublima por encima de los 3.500° C; el carburo de silicio, a unos 2.500° C; el p. f. de la silice es de unos 1.600° C, etc.

Los sólidos iónicos tienen también puntos de fusión y de ebullición elevados, aunque menores que los anteriores, pues el enlace iónico es ya algo menos fuerte. En los cristales moleculares, como las fuerzas de cohesión son débiles, esas temperaturas serán bajas. Cuando las moléculas son polares —dentro de los de masa molecular análoga—, estas temperaturas se hacen mayores, y de los compuestos polares los de puntos de fusión y ebullición más elevados serán los que presenten también enlaces de hidrógeno. Por su bajo punto de ebullición, las sustancias moleculares son las que, a temperatura ambiente y presión atmosférica, tienen una presión de vapor apreciable, lo cual se reconoce fácilmente en el olor característico de los laboratorios de Química Orgánica, pues los compuestos orgánicos son moleculares.

En los cristales metálicos, como la magnitud de las fuerzas entre las partículas varía ampliamente de unos metales a otros, los puntos de fusión y de ebullición también. Así, algunos metales tienen puntos de fusión tan altos como los sólidos atómicos o iónicos (hierro: 1.535° C); otros los tienen moderados (bismuto: 271° C), y los de otros son muy bajos, del orden de los cristales moleculares (cesio: 28° C). Disminuyen al descender en un grupo y aumentan en general al avanzar en un período.

A la inversa, de la magnitud de los puntos de fusión y de ebullición de las sustancias se puede deducir la intensidad de las fuerzas de cohesión y, en muchos casos, el tipo de sólido al que corresponden

También puede deducirse de lo anterior el estado de agregación en que una sustancia se presenta en condiciones ordinarias de presión y temperatura. Así, los sólidos atómicos se presentan en la naturaleza como tales. También los compuestos iónicos y los metales (con excepción del mercurio) se presentan en estado sólido, mientras que los compuestos moleculares en condiciones ambiente son gases, líquidos o, si acaso, sólidos de bajo punto de fusión. Ejemplo: N₂, O₂, Cl₂ (gases); H₂O, benceno (líquidos); I₂ (sólido).

12.3.2. Conductividad eléctrica

Para que una sustancia conduzca la electricidad, su estructura debe permitir el movimiento de cargas eléctricas a través de ella. En estado sólido sólo los cristales metálicos cumplen esta condición,

ya que los electrones deslocalizados pueden moverse sin destruir la red cristalina. Los compuestos iónicos en estado sólido no pueden conducir la electricidad, puesto que ni los iones tienen libertad de movimiento —pues ocupan posiciones «fijas» en el cristal— ni tampoco los electrones —pues están localizados en sus iones respectivos—. Sin embargo, fundidos o en disolución sí son conductores, porque la estructura cristalina se ha roto, con lo cual los iones adquieren movilidad (conductividad iónica).

Los sólidos atómicos y las sustancias moleculares no conducen nunca la electricidad porque los electrones están fuertemente localizados en los enlaces covalentes y en los átomos y, además, no contienen iones. El grafito sería una excepción dentro de los sólidos atómicos, ya que los electrones deslocalizados en las láminas se pueden mover en ese sentido (conductividad en dirección paralela a las láminas, pero que disminuye muchísimo en la dirección perpendicular).

12.3.3. Propiedades mecánicas

La *dureza* se define de forma muy esquemática como la resistencia que opone un sólido a ser rayado. La acción de rayar requiere la rotura de enlaces en el cristal, por lo que la dureza será también proporcional a las fuerzas de cohesión. Por esto, los sólidos covalentes son sumamente duros (por ejemplo: el diamante se emplea por esta propiedad como abrasivo); los sólidos iónicos son bastante duros; los cristales moleculares son blandos, y en los metales existe como siempre una amplia gama, desde los muy blandos, como el sodio, que se puede rayar con la uña, a los muy duros, como el cromo o el osmio.

En cuanto a la *resistencia a la rotura*, generalmente los sólidos covalentes, los moleculares y, sobre todo, los iónicos son frágiles, puesto que se rompen cuando se ejerce sobre ellos una fuerza deformadora. Sin embargo, los metales pueden ser deformados fácilmente, tanto en capas (maleabilidad) como en hilos (ductilidad). Esto se debe a que las partículas de la red cristalina (iones positivos) pueden cambiar de posición sin destruirse por ello los enlaces, puesto que se trata de enlaces no dirigidos (fig. 12.1).

Sin embargo, en los sólidos iónicos, por ejemplo, cuyas partículas también son iones (aunque positivos y negativos), al comunicarles



Fig. 12.1. Deformación de un cristal metálico bajo la acción de una fuerza.

una fuerza deformadora se produce un desplazamiento de una capa de iones sobre otra capa, con lo que los iones de igual signo se aproximan, originando grandes repulsiones que provocan la rotura del cristal (fig. 12.2).

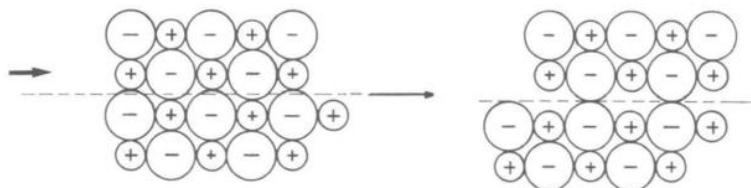


Fig. 12.2. Deformación de un cristal iónico por acción de una fuerza.

En la Tabla 12.1 aparecen resumidas todas las características expuestas de los distintos tipos de sólidos.

(En este punto intenten resolver los ejercicios de autocomprobación núms. 12.1 y 12.2.)

12.4. TIPO DE SOLIDO, CONFIGURACION ELECTRONICA DE SUS ATOMOS Y SISTEMA PERIODICO

12.4.1. Sustancias elementales

Examinando el Sistema Periódico resulta que los elementos de su izquierda —los elementos metálicos— forman, naturalmente, sólidos metálicos. Los elementos más electronegativos, situados a la derecha, así como el hidrógeno, dan lugar a moléculas covalentes y, por tanto, a sólidos moleculares. Por otra parte, los elementos situados hacia

TABLA 12.1

Rasgos estructurales y propiedades de los sólidos cristalinos

<i>Tipo de sólido cristalino</i>	<i>Partículas en el retículo</i>	<i>Tipo y magnitud de las fuerzas de cohesión</i>	<i>Propiedades</i>
Iónico.	Iones positivos y negativos.	Atracción electrostática (enl. iónico): fuerte.	p.f. y p.e. elevados. Duros y frágiles. Malos conductores (conducen fundidos y disueltos). N. ^o coord.: más bien elevados.
Atómico.	Atomos.	Enlace covalente: muy fuerte.	p.f. y p.e. muy elevados. Muy duros. Malos conductores. N. ^o coord.: bajos.
Metálico.	Iones positivos.	Metálico (atracción entre iones positivos y nube electrónica): fuerza variable.	p.f. y p.e. variables. Dureza variable. No frágiles: dúctiles y maleables. Muy buenos conductores. N. ^o coord.: muy elevados.
Molecular.	Moléculas.	Fuerzas intermoleculares: De London: muy débiles. Dipolo-dipolo: débiles. Enlace de hidrógeno: moderadamente débiles.	p.f. y p.e. muy bajos. Presión de vapor: considerable. Muy blandos. Malos conductores. N. ^o coord.: variable.

el centro, aproximadamente en la zona integrada por el boro, carbono, silicio, germanio, arsénico y antimonio, aparecen como sólidos atómicos (estos dos últimos de estructura parecida al grafito, con características muy metálicas).

No obstante, en muchos de estos últimos elementos y en los próximos a ellos, o bien sus cristales tienen propiedades intermedias, o bien aparecen en diferentes formas alotrópicas pertenecientes a distintos tipos de sólidos. Así, el germanio, aunque tiene estructura diamantina, presenta algunas propiedades metálicas porque sus electro-

nes no están tan localizados como en los sólidos covalentes típicos; el arsénico y el selenio pueden existir como sólidos metálicos y también como sólidos moleculares; el estaño y el bismuto, de características muy metálicas, tienen estructuras cristalinas de bajo índice de coordinación; el carbono, como ya vimos, aparece en dos formas aloatópicas, el diamante y el grafito, presentando este último algunas propiedades metálicas, etc.

Estas propiedades intermedias se comprenden mejor si observamos un período, de izquierda a derecha. Los elementos de la izquierda, al tener pocos electrones externos, dan lugar a enlaces metálicos. Desde los metales más típicos, al ir hacia la derecha, van aumentando los electrones de valencia, con lo cual se forman ya más enlaces covalentes. Por esto, en muchos metales de transición, la deslocalización electrónica es menor y las propiedades metálicas disminuyen paulatinamente.

Los elementos situados a la derecha, como tienen gran número de electrones externos, podrán satisfacer su capacidad de enlace en pequeñas moléculas, compartiendo uno (F_2 , I_2), dos (O_2) o, a lo sumo, tres pares de electrones (N_2) con otro átomo. Sin embargo, los elementos situados en el centro tienen un número intermedio de electrones externos y, para completar el octete electrónico formando moléculas covalentes pequeñas, necesitarían compartir gran número de electrones con un solo átomo (C_2 , Si_2). Por ello les resulta más fácil lo contrario: compartir esos electrones con varios átomos, estos átomos los comparten a su vez con otros, etc., formando así redes indefinidas de átomos unidos; es decir, dando lugar a sólidos atómicos.

En definitiva, el tipo de sólido dependerá en último término de la configuración electrónica del elemento de que está constituido.

12.4.2. Sustancias-compuestos

Cuando los elementos que integran el compuesto son *no metales*, se unen mediante enlace covalente más o menos polar. La mayoría de los compuestos a los que dan lugar son moleculares, como HCl , H_2O , SH_2 , NH_3 , CH_4 , etc., aunque también existen algunos, más raros, del tipo de sólido atómico, como SiO_2 , CSi , etc.

Es interesante analizar las características tan diferentes del SiO_2 y del CO_2 , pese a que el carbono y el silicio pertenecen al mismo grupo.

po del sistema periódico. Debido al volumen relativamente grande del silicio, puede rodearse de cuatro átomos de oxígeno en una estructura diamantina, cosa que no puede ocurrir con el carbono por su menor volumen, con lo cual el CO_2 será un compuesto molecular.

Cuando la electronegatividad de los átomos que se combinan es muy diferente —*un metal más un no metal*—, el compuesto será de tipo iónico (NaCl , NaH , Na_2S , etc.).

Metales diferentes también pueden formar entre sí combinaciones químicas, pero éstas serán estudiadas más adelante (Tema 30), ya que son menos frecuentes.

12.5. GRADACION DEL ENLACE IONICO AL COVALENTE

Los compuestos más numerosos son los moleculares y los iónicos, como acabamos de ver. Según se comentó en el Tema 7, el enlace iónico y el covalente son dos formas límite de enlace, por lo que muchas veces tampoco es nítida la separación entre sólidos iónicos y moleculares. La gradación entre estos dos modelos extremos viene definida por el tanto por ciento de carácter iónico, que se determina, bien por el valor del momento dipolar, bien por la diferencia de electronegatividades de los átomos enlazados (véase Tema 8).

Se considera así un compuesto como esencialmente iónico cuando su carácter supera al 50 %, y covalente, con carácter más o menos iónico, en el caso contrario. Para una diferencia de la electronegatividad de Pauling de 1,7, el carácter iónico resulta de un 50 % (véase fig. 8,2, Tema 8), por lo que en general se podrá predecir —a nivel cualitativo y en series de compuestos semejantes— la gradación en el tipo de enlace entre sus elementos integrantes simplemente conociendo la electronegatividad de dichos elementos. Veremos algunos de los casos más representativos (téngase en cuenta que la regla anterior es sólo aproximada).

12.5.1. Combinaciones binarias con hidrógeno

El hidrógeno tiene una electronegatividad intermedia. Por ello, frente a los metales actúa como la parte negativa, y frente a elemen-

tos muy electronegativos, como la positiva. En un período (por ejemplo, el tercero) la gradación en el tipo de enlace será:

$\overbrace{\text{NaH}}^{\text{sólidos}}$	MgH_2	$\overbrace{\text{AlH}_3}^{\text{interm.}}$	$\overbrace{\text{SiH}_4}^{\text{gases}}$	$\overbrace{\text{PH}_3}^{\text{cov.}}$	$\overbrace{\text{H}_2\text{S}}^{\text{cov.}}$	$\overbrace{\text{HCl}}^{\text{cov-ion.}}$
iónicos		ion-cov.				

Con los elementos más metálicos el enlace es iónico, y al avanzar hacia la derecha, este carácter iónico disminuye (así, con el aluminio ya tiene carácter intermedio). Al aumentar más la electronegatividad del otro elemento, se hace covalente: con los elementos de electronegatividad parecida a la del hidrógeno es covalente sin prácticamente participación del iónico, mientras que con los halógenos, muy electronegativos, es covalente con un carácter iónico muy importante. La polaridad de estos enlaces covalentes aumenta en un grupo con la electronegatividad del otro átomo, es decir, al ascender en el grupo. Ejemplo: polaridad $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$.

12.5.2. Combinaciones binarias con oxígeno y otras combinaciones binarias

Hay que tener en cuenta que el oxígeno es muy electronegativo. A lo largo de un período resulta, por ejemplo:

$\overbrace{\text{Na}_2\text{O}}^{\text{sólidos}}$	$\overbrace{\text{MgO}}^{\text{interm.}}$	$\overbrace{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{cov.}}$	$\overbrace{\text{SiO}_2}^{\text{ion-cov. (atóm.)}}$	$\overbrace{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{sólidos}}$	$\overbrace{\text{SO}_3}^{\text{cov. (molec.)}}$	$\overbrace{\text{Cl}_2\text{O}_7}^{\text{gases}}$
iónico		interm.	cov.			
			(atóm.)			

p.f.°C	920	2.800	2.030	1.700	360	17	-82
					(sublima)	(sublima)	

La covalencia, como en el caso de los hidruros, se hace más importante a la derecha del sistema periódico, es decir, al aumentar la electronegatividad del otro elemento. Esto también se observa en el valor de los puntos de fusión (para más datos sobre valores de puntos de fusión de distintos tipos de compuestos consulten la Referencia bibliográfica núm. 6, Tema 9).

po del sistema periódico. Debido al volumen relativamente grande del silicio, puede rodearse de cuatro átomos de oxígeno en una estructura diamantina, cosa que no puede ocurrir con el carbono por su menor volumen, con lo cual el CO₂ será un compuesto molecular.

Cuando la electronegatividad de los átomos que se combinan es muy diferente —*un metal más un no metal*—, el compuesto será de tipo iónico (NaCl, NaH, Na₂S, etc.).

Metales diferentes también pueden formar entre sí combinaciones químicas, pero éstas serán estudiadas más adelante (Tema 30), ya que son menos frecuentes.

12.5. GRADACION DEL ENLACE IONICO AL COVALENTE

Los compuestos más numerosos son los moleculares y los iónicos, como acabamos de ver. Según se comentó en el Tema 7, el enlace iónico y el covalente son dos formas límite de enlace, por lo que muchas veces tampoco es nítida la separación entre sólidos iónicos y moleculares. La gradación entre estos dos modelos extremos viene definida por el tanto por ciento de carácter iónico, que se determina, bien por el valor del momento dipolar, bien por la diferencia de electronegatividades de los átomos enlazados (véase Tema 8).

Se considera así un compuesto como esencialmente iónico cuando su carácter supera al 50 %, y covalente, con carácter más o menos iónico, en el caso contrario. Para una diferencia de la electronegatividad de Pauling de 1,7, el carácter iónico resulta de un 50 % (véase fig. 8,2, Tema 8), por lo que en general se podrá predecir —a nivel cualitativo y en series de compuestos semejantes— la gradación en el tipo de enlace entre sus elementos integrantes simplemente conociendo la electronegatividad de dichos elementos. Veremos algunos de los casos más representativos (téngase en cuenta que la regla anterior es sólo aproximada).

12.5.1. Combinaciones binarias con hidrógeno

El hidrógeno tiene una electronegatividad intermedia. Por ello, frente a los metales actúa como la parte negativa, y frente a elemen-

tos muy electronegativos, como la positiva. En un período (por ejemplo, el tercero) la gradación en el tipo de enlace será:

$\overbrace{\text{NaH} \quad \text{MgH}_2}^{\text{sólidos}}$	$\overbrace{\text{AlH}_3}^{\text{interm.}}$	$\overbrace{\text{SiH}_4 \quad \text{PH}_3}^{\text{gases}}$	$\overbrace{\text{H}_2\text{S} \quad \text{HCl}}^{\text{cov.}}$
iónicos	interm. ion-cov.		cov. cov-ion.

Con los elementos más metálicos el enlace es iónico, y al avanzar hacia la derecha, este carácter iónico disminuye (así, con el aluminio ya tiene carácter intermedio). Al aumentar más la electronegatividad del otro elemento, se hace covalente: con los elementos de electronegatividad parecida a la del hidrógeno es covalente sin prácticamente participación del iónico, mientras que con los halógenos, muy electronegativos, es covalente con un carácter iónico muy importante. La polaridad de estos enlaces covalentes aumenta en un grupo con la electronegatividad del otro átomo, es decir, al ascender en el grupo. Ejemplo: polaridad HF>HCl>HBr>HI.

12.5.2. Combinaciones binarias con oxígeno y otras combinaciones binarias

Hay que tener en cuenta que el oxígeno es muy electronegativo. A lo largo de un período resulta, por ejemplo:

$\overbrace{\text{Na}_2\text{O} \quad \text{MgO}}^{\text{sólidos}}$	$\overbrace{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{interm.}}$	$\overbrace{\text{SiO}_2}^{\text{cov.}}$	$\overbrace{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{sólidos}}$	$\overbrace{\text{SO}_3}^{\text{cov. (molec.)}}$	$\overbrace{\text{Cl}_2\text{O}_7}^{\text{gases}}$
iónico	interm.	cov.			
ion-cov. (atóm.)					

p.f.°C	920	2.800	2.030	1.700	360	17	-82
					(sublima)	(sublima)	

La covalencia, como en el caso de los hidruros, se hace más importante a la derecha del sistema periódico, es decir, al aumentar la electronegatividad del otro elemento. Esto también se observa en el valor de los puntos de fusión (para más datos sobre valores de puntos de fusión de distintos tipos de compuestos consulten la Referencia bibliográfica núm. 6, Tema 9).

En la Tabla 12.2 aparece una clasificación de las combinaciones binarias (excluyendo las de hidrógeno).

- Los compuestos que forman el flúor o el oxígeno con casi todos los metales son iónicos, pues aquéllos son los elementos más electronegativos.
- Los compuestos de los elementos más metálicos (metales alcalinos, bario, calcio, estronio y magnesio) con la mayoría de los no metales son iónicos.
- Los compuestos de elementos electropositivos, pero ya de carácter menos metálico (berilio, aluminio y boro), con los no metales son casi siempre covalentes (con excepción del flúor y del oxígeno para el berilio y el aluminio, que son iónicos-covalentes).
- Los compuestos de carbono con los no metales son siempre covalentes.

TABLA 12.2

Clasificación de las combinaciones binarias

<i>Elemento metálico (o poco electronegat.)</i>	<i>Elem. electronegativo</i>	<i>Tipo enlace</i>
Casi todos los metales.	F y O	Iónico.
Metales alcalinos y Ba, Sr, Ca, Mg	Mayoría no metales.	Iónico.
Be, Al	No metales (excepto F y O).	Covalente.
B	No metales.	Covalente.
C	No metales.	Covalente.

12.6. VARIACION DE ALGUNAS PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS CON EL TIPO DE ENLACE IONICO O COVALENTE

Como la separación entre compuestos iónicos y moleculares no es a veces nítida, ya que en un enlace covalente puede haber cierta par-

ticipación de enlace iónico, y viceversa, puede tenerse en cuenta cómo varían muchas de sus propiedades con el carácter mixto del enlace.

Por tanto, el análisis de propiedades tales como punto de fusión, estabilidad, etc., puede hacerse desde dos perspectivas: 1) cuando el enlace es predominantemente iónico; 2) cuando el enlace es predominantemente covalente.

12.6.1. Enlace predominantemente iónico

Se analiza la participación del enlace covalente teniendo en cuenta que en todo enlace iónico se produce siempre cierta deformación de las nubes electrónicas de sus iones. Por acción del campo electrónico del ion de carga opuesta, la envolvente electrónica de un ion determinado se desplaza hacia el núcleo del otro —o el núcleo hacia la envolvente—, con lo cual el ion en cuestión se polariza (fig. 12.3). Esta deformación lleva consigo cierta interpenetración de las nubes electrónicas de los dos iones, es decir, cierta participación de enlace covalente en el enlace iónico, que hará disminuir la energía reticular (véase Tema 7), con lo cual el punto de fusión, así como la estabilidad del cristal, también disminuyen.

Deformación → cierta compartición de electrones →
disminución p.f.



Fig. 12.3. Deformación de la envolvente electrónica de un anión.

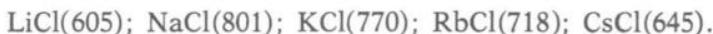
La acción polarizante del catión y del anión es mutua. Sin embargo, como los aniones tienen mayor volumen que los cationes, su campo eléctrico es menos intenso, resultando así los aniones más fáciles de ser polarizados que los cationes. Por tanto, sólo se tendrá en cuenta el efecto polarizante del catión sobre el anión. Fajans dio unas reglas para predecir la participación del enlace covalente en muchos compuestos iónicos, partiendo, en definitiva, de la idea de que:

«a mayor campo eléc. del catión
 (mayor carga y menor volumen)
 y a mayor volumen del anión } mayor deformación del anión →
 } mayor carácter covalente →
 } menor energía reticular y menor
 p.f.»

Según esto, comparando en series de compuestos análogos los enlaces tenderán a ser más iónicos, con lo que los puntos de fusión aumentan (*reglas de Fajans*):

- a) Cuanto menor es la carga del catión (cuando sus volúmenes son parecidos y el anión es el mismo).
 Ejemplo: NaCl(801° C); Ca₂Cl(782).
- b) Cuanto mayor es el volumen del catión (si la carga es igual y el anión es el mismo).
 Ejemplo: MgCl₂(714); CaCl₂(782); SrCl₂(875); BaCl₂(963).
- c) Cuanto menor es el volumen del anión (si su carga es igual y el catión es el mismo).
 Ejemplo: CaF₂(1.423); CaCl₂(782); CaBr₂(730).
- d) Cuando el catión es de un grupo principal que cuando es un metal de transición (a igual carga y volumen del catión y el mismo anión). Se debe a que la configuración p^6 apantalla más que la configuración d^{10} , con lo que el efecto polarizante del ion del metal de transición es mayor.
 Ejemplo: CuCl(430); NaCl(801).

Estas reglas de Fajans tienen sólo un carácter aproximado, pues en algunos casos las mismas causas producen efectos contrapuestos. Por ejemplo, cuanto mayor es el campo eléctrico del catión, hay un mayor carácter covalente, pero también las fuerzas de atracción anión-catión son mayores. Esto último hace que la energía reticular aumente y, con ella, el punto de fusión. Esto es lo que ocurre en los *halogenuros alcalinos*, ya que el poder polarizante de los cationes alcalinos no es muy alto, debido a su pequeña carga y a su volumen relativamente grande. Por ello predomina el otro efecto: los puntos de fusión disminuyen al ser mayor el volumen catiónico (en lugar de aumentar, como sería de esperar según las reglas de Fajans) porque las fuerzas de atracción catión-anión se hacen menos intensas. Así:



El LiCl tiene un punto de fusión anormalmente bajo por dos razones: por el menor carácter iónico de los compuestos de litio (véanse Temas 7 y 8) y por el pequeñísimo volumen del ion Li^+ , que provoca que los aniones estén muy próximos en la red cristalina, con lo cual hay una gran repulsión entre ellos.

De todas formas, es difícil establecer unas relaciones cualitativas muy generales, debido a la intervención de todos estos factores.

12.6.2. Enlace predominantemente covalente

En los compuestos covalentes, a medida que aumenta la diferencia de electronegatividad de los átomos del enlace, éste se hace más polar. La energía de disociación del enlace —y con ella la estabilidad— aumenta en general con el carácter iónico (véase Tema 8, apartado 2.4.1). Sin embargo, en la energía de enlace también influye la longitud del mismo (a mayor distancia de enlace, la energía se hace menor). Por esto, sólo se podrán hacer buenas predicciones cuando ambos factores actúen en el mismo sentido. Veremos algunos casos:

- a) Elementos de un mismo grupo con un elemento de electronegatividad intermedia:

Por ejemplo, los halógenos en sus combinaciones con el hidrógeno o el carbono (tabla 12.3).

TABLA 12.3

<i>Compuesto</i>	<i>D(kJ/mol)</i>	<i>Compuesto</i>	<i>D(kJ/mol)</i>
HF	562	CF_4	480
HCl	431	CCl_4	334
HBr	366	CBr_4	280
HI	299	Cl_4	213

Se observa que la energía de enlace, *D*, va disminuyendo al desender en el grupo: la electronegatividad del halógeno disminuye (la polaridad también) y la distancia de enlace aumenta; es decir, ambos factores operan en el mismo sentido.

- b) Elementos de un mismo grupo —de electronegatividad intermedia— con otro elemento más electronegativo:

En la serie CCl_4 , SiCl_4 , GeCl_4 y SnCl_4 , al descender en el grupo aumenta el carácter iónico, pero también la longitud del enlace, con lo que los efectos son contrapuestos y no se puede predecir la variación de la energía de enlace.

- c) Elementos de un mismo período con otro de electronegatividad intermedia:

Por ejemplo, las combinaciones con hidrógeno:

<i>Compuesto</i>	CH_4	NH_3	H_2O	HF
D(kJ/mol)	412	388	465	562

De izquierda a derecha aumenta el carácter iónico, mientras que la distancia enlace disminuye (operan en el mismo sentido): aumenta la energía de enlace, con pequeñas anomalías.

12.7. CARACTER ACIDO Y BASICO

Analizaremos la influencia del tipo de enlace sobre el carácter ácido o básico de ciertos compuestos. Atenderemos al concepto clásico de Arrhenius de acidez y basicidad: los ácidos son sustancias que al disolverse en agua se disocian y producen iones H^+ , mientras que las bases producen iones OH^- (se tratará más ampliamente en el Tema 19).

- a) Compuestos con oxígeno e hidrógeno: $\text{A}(\text{OH})_n$

Contiene grupos OH unidos a un átomo central, A: $\text{A}-\text{O}-\text{H}$. Cuando A es electronegativo, el enlace A–O será covalente bastante puro (es decir, muy poco polar), mientras que el enlace O–H será muy polar. Por ello, en conjunto resulta $\overset{\delta-}{\text{AO}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$, con lo que en la disociación se producirán fácilmente iones H^+ , y el compuesto actúa como ácido.

Si A no es electronegativo (carácter metálico), el enlace $\text{A}-\overset{\delta+}{\text{O}}-\overset{\delta-}{\text{H}}$ será muy polar, en el sentido $\text{A}-\overset{\delta+}{\text{OH}}$, e incluso puede llegar a ser

iónico (como en los hidróxidos alcalinos). En este caso, en la disociación se producirán iones OH^- y el compuesto actúa como base.

Así, el carácter ácido de los compuestos hidroxigenados aumenta en un período de izquierda a derecha (y la basicidad disminuye). Ej.: NaOH (base fuerte), Mg(OH)_2 (base moderada), Al(OH)_3 (anfótero), etc. En un grupo, la acidez disminuye al descender en él (y la basicidad aumenta). Ej.: acidez $\text{HFO} > \text{HClO} > \text{HBrO} > \text{HIO}$.

Cuando además de los grupos OH hay átomos de oxígeno unidos directamente al átomo A de un compuesto ácido, $\text{AO}_m(\text{OH})_n$, ocurre que estos oxígenos, por su gran electronegatividad, exaltan la electronegatividad de A. Por ello, para un determinado elemento A, la acidez de este tipo de compuestos aumenta con el número de oxígenos. Ej.: acidez $\text{ClO} > \text{HClO}_2 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_4$ (excepción: ácidos del fósforo).

b) Compuestos binarios con hidrógeno: AH_n

En los compuestos hidrogenados de carácter covalente la acidez depende de dos factores: 1) de la polaridad del enlace A–H (a mayor polaridad, mayor acidez); 2) de la energía del enlace A–H (a mayor energía, menor acidez).

Estos dos factores resultan contrapuestos. Así, en un período de izquierda a derecha, aumenta la polaridad, pero también la energía de enlace, aunque esta última mucho menos. Predomina, pues, el primer factor, y la acidez aumenta en ese sentido. Ej.: acidez $\text{CH}_4 < \text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$. En un grupo, al descender disminuye la energía de enlace y también la polaridad, pero en este caso esta última es la que disminuye mucho menos. Por tanto, ahora predomina la energía de enlace, con lo que la acidez aumenta al descender en el grupo. Ej.: acidez $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$.

(En este punto, intenten resolver el ejercicio de autocomprobación número 12.10.)

Términos y conceptos significativos definidos en este Tema

Sólido iónico; sólido atómico; sólido metálico; sólido molecular; dureza; maleabilidad y ductilidad; reglas de Fajans; polarizabilidad iónica; carácter ácido y básico (concepto de Arrhenius).

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

12.1. Se hacen una serie de afirmaciones. Señalar las correctas:

- a) Todos los metales tienen puntos de fusión muy elevados.
- b) Los sólidos iónicos tienen puntos de fusión elevados, generalmente superiores a los de los sólidos atómicos.
- c) Muchas sustancias moleculares son gases o líquidos en condiciones ordinarias.
- d) Los sólidos covalentes tienen puntos de fusión muy elevados, y muchos de ellos subliman al calentarlos.
- e) Los sólidos moleculares tienen puntos de fusión más altos cuando las moléculas son apolares.

12.2. Se afirma que:

- a) En los nudos del retículo cristalino de los sólidos moleculares siempre existen átomos.
- b) Los metales pueden ser deformados fácilmente sin romperse.
- c) Los sólidos covalentes tienen números de coordinación muy elevados.
- d) Los sólidos iónicos pueden ser deformados sin romperse, ya que son muy duros.
- e) Los sólidos iónicos siempre conducen la corriente eléctrica.

12.3. De la serie osmio, cesio, dióxido de silicio, dióxido de azufre e ioduro sódico, se afirma que:

- a) El cesio y el osmio son blandos por ser metales.
- b) El dióxido de silicio y el ioduro sódico son compuestos iónicos.
- c) El dióxido de silicio y el dióxido de azufre son compuestos moleculares.
- d) Todos, excepto el dióxido de azufre, son sólidos en condiciones ordinarias.
- e) Los que conducen la electricidad en estado sólido son el osmio y el cesio.

- 12.4. Dos sustancias, A y B, presentan las siguientes características:
 A, en estado ordinario, es un sólido de punto de fusión muy elevado y nunca conduce la corriente eléctrica, ni siquiera fundido; B, en estado ordinario, es un líquido de olor intenso.
 ¿A qué tipo de sólido pertenecen?
- 12.5. Dadas las siguientes series de sustancias, indicar:
- En la serie CH_4 , NH_3 , H_2O y HF , la de mayor distancia de enlace será...; la de mayor polaridad...; la de mayor energía de enlace...; la de mayor estabilidad...; la más ácida...
 - En la serie carbono, silicio, nitrógeno y germanio, se presentan como sólidos atómicos...; dan lugar a sólidos moleculares...; sus cristales tienen características intermedias entre otros tipos de sólidos...
- 12.6. Dadas las siguientes series, indicar:
- De los compuestos NaI , NaH , AlI_3 , CaO y BF_3 , tendrán enlace predominantemente iónico... y enlace predominantemente covalente (aunque sea parcialmente iónico)...
 - En la serie MgF_2 , CuF_2 , CaF_2 , el de mayor punto de fusión será... y el de menor será...
- 12.7. En los compuestos LiF , NaF y KF los puntos de fusión respectivos son 870, 995 y 880°C. Explicar por qué aumenta el punto de fusión del primero al segundo y luego vuelve a disminuir.
- 12.8. Indicar si es cierta o falsa la siguiente afirmación, justificando brevemente la respuesta: el cloro y el diamante son sólidos covalentes, ya que entre los dos átomos de cloro de la molécula Cl_2 y entre los átomos de carbono del diamante existen enlaces covalentes.
- 12.9. Dados los elementos A, de número atómico 6, y B, de número atómico 17, si se combinasesen entre sí:
- ¿Qué tipo de enlace existiría entre ellos?

- b) ¿Cuál sería la fórmula del compuesto formado?
- c) Este compuesto, ¿sería sólido, líquido o gaseoso en condiciones ordinarias de presión y temperatura? Razonar esta respuesta.
- 12.10. a) De la serie de compuestos HIO, HClO₄, HClO, el más ácido es...; el menos ácido es...
- b) De la serie de compuestos Ca(OH)₂, Al(OH)₃, KOH y CsOH, el más básico es...; el menos básico es...
- c) De la serie H₂O, H₂S y H₂Se, el más polar es...; el más ácido es...

ACTIVIDADES COMPLEMENTARIAS RECOMENDADAS

Si desean insistir en algunos aspectos de este Tema, pueden leer el capítulo 9 de la referencia 6 ó el capítulo 9 de la referencia 5.

SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 12.1. Correctas: c) y d). Los metales tienen a veces puntos de fusión bajos. Aunque los sólidos iónicos tienen puntos de fusión altos, los de los sólidos covalentes son aún superiores. En los sólidos moleculares de moléculas polares el punto de fusión es superior al de los de moléculas apolares (siendo semejante la masa molecular).
- 12.2. Correcta: b). En el retículo cristalino de los sólidos moleculares existen moléculas (excepto en los gases nobles, en los que existen átomos). Los sólidos covalentes tienen números de coordinación bajos. Los iónicos se rompen fácilmente ya que son frágiles, aunque sean duros (no confundir ambos términos). Los sólidos iónicos sólo conducen la electricidad en estado fundido (y también en disolución).
- 12.3. Correctas: d) y e). El cesio es blando, pero no así el osmio, ya que en éste la fuerza del enlace metálico es muy grande. El ioduro sódico es iónico, pero el dióxido de silicio es un sólido atómico, mientras que el dióxido de azufre es molecular.
- 12.4. A será un sólido atómico y B un sólido molecular.
- 12.5. a) CH_4 ; HF; HF; HF; HF.
b) Carbono y silicio; nitrógeno; germanio.
- 12.6. a) NaI, NaH, CaO; AlI₃, BF₃.
b) CaF₂; CuF₂.
- 12.7. Del NaF al KF el punto de fusión disminuye, ya que el radio del ion K⁺ es mayor que el del Na⁺, con lo que las fuerzas de atracción entre iones de carga opuesta son menores en el KF. Sin embargo, el LiF tiene un punto de fusión anormalmente bajo por el carácter menos iónico de los compuestos de litio y porque el radio del Li⁺ es muy pequeño y hace que los iones F⁻ estén muy próximos en la red del LiF, con grandes repulsiones.

- 12.8. Falso. El Cl_2 sería un sólido molecular, porque el enlace covalente se encuentra solamente entre los dos átomos que constituyen la molécula, Cl—Cl, estando dichas moléculas unidas en el cristal por fuerzas de Van der Waals. El diamante sí será un sólido covalente, pues todos los átomos del cristal están unidos por enlaces covalentes.
- 12.9. a) Las configuraciones electrónicas son: A, $1s^2\ 2s^22p^2$, y B, $1s^2\ 2s^22p^6\ 3s^23p^5$. Por tanto, A es un elemento de electronegatividad intermedia y B bastante electronegativo, por lo que entre ellos existirá un enlace covalente polar.
b) La fórmula del compuesto sería AB_4 .
c) Por tratarse de un compuesto molecular y, además, de una masa molecular no baja, se tratará probablemente de un líquido.
- 12.10. a) HClO_4 ; HIO .
b) CsOH ; $\text{Al}(\text{OH})_3$.
c) H_2O ; H_2Se .

UNIDAD DIDACTICA 3

Mi sincero agradecimiento al profesor don Jesús Morcillo Rubio, por haber dedicado parte de su valioso tiempo a leer este manuscrito, y por sus críticas y sugerencias.

RAQUEL NAVARRO DELGADO

T E M A 1 3

Termodinámica química

ESQUEMA RESUMEN

- 13.1. Introducción.
- 13.2. El lenguaje de la termodinámica: Sistemas, estados y funciones de estado.
- 13.3. La primera ley de la termodinámica:
 - Expresión de la primera ley: trabajo, calor y energía interna.
 - Convenio de signos.
- 13.4. Aplicaciones de la primera ley de la termodinámica a las reacciones químicas:
 - 13.4.1. Variación de energía interna en una reacción química.
 - 13.4.2. ¿Cómo podemos medir ΔE ?
 - 13.4.3. Definición de una nueva función de estado: Entalpía.
 - 13.4.4. ¿Qué relación existe entre ΔH y ΔE ?
 - 13.4.5. Ecuaciones termoquímicas.
 - 13.4.6. Aditividad de las entalpias de reacción: Ley de Hess.
 - 13.4.7. Diagramas entálpicos.
 - 13.4.8. Aplicaciones de la ley de Hess.
 - 13.4.8.1. Estados de referencia.
 - 13.4.8.2. Calores de formación.
 - 13.4.8.3. Entalpias de enlace (energías de enlace).

13.5. Criterio para un cambio espontáneo.

- 13.5.1. La entropía y la segunda ley de la termodinámica: Procesos reversibles e irreversibles.
- 13.5.2. Interpretación molecular de la entropía.
- 13.5.3. Tercera ley de la termodinámica.
- 13.5.4. Cambios de entropía en las reacciones químicas.
- 13.5.5. Energía libre: Criterio de espontaneidad.
- 13.5.6. Energías libres normales de formación.

OBJETIVOS

Objetivo general del Tema: El objetivo general de este capítulo es el estudio de los balances de energía interna y de entalpía asociados a la reacción química, así como la búsqueda de un criterio para conocer la dirección en la que un proceso químico será espontáneo.

Objetivos específicos de aprendizaje

1. Definir qué es una función de estado.
2. Distinguir entre energía interna de un sistema y las formas de transferencia de energía: calor y trabajo.
3. Calcular el valor de una de las siguientes magnitudes, a partir de los valores conocidos de las otras dos: ΔE , q y w .
4. Calcular el valor de ΔH de una reacción en estado gaseoso, a partir del valor de ΔE de dicha reacción, a una temperatura T .
5. Calcular el valor de ΔH de una reacción, a partir de los valores de ΔH de otras reacciones apropiadas.
6. Definir qué se entiende por estado estándar o normal de una sustancia.
7. Definir qué se entiende por entalpía molar estándar de formación de una sustancia.
8. Calcular el valor de ΔH° de una reacción química, a partir de los valores de ΔH_f° tabulados de las sustancias apropiadas.
9. Definir qué se entiende por energía de un enlace.
10. Distinguir entre energía media de enlace y energía de disociación de un enlace individual.
11. Calcular el valor de ΔH de una reacción a partir de los valores de las energías de los enlaces de las sustancias que intervienen.
12. Definir qué se entiende por un proceso espontáneo.
13. Definir el concepto de entropía.

14. Calcular los cambios de entropía de una reacción química a partir de las entropías de los reactantes y de los productos.
15. Utilizando el convenio de signos adoptado, indicar a partir del valor de ΔH , cuándo una reacción es endotérmica o exotérmica.
16. Utilizando el convenio de signos adoptado, deducir a partir del valor de ΔG si un proceso es espontáneo, no espontáneo, o está en equilibrio.
17. Calcular ΔG° de una reacción química a partir de los valores:
 - a) De ΔG_f° tabulados de las sustancias apropiadas.
 - b) De ΔH_f° y S° tabulados de las sustancias apropiadas.

«La energía del universo es constante; la entropía del universo procura conseguir un valor máximo. De este modo Rudolf Clausius (1822-1888) expuso las dos primeras leyes de la termodinámica. A Clausius, físico teórico alemán, se debe el término 'entropía', al igual que importantes contribuciones en el campo de la teoría cinética de los gases, la termodinámica y la electrolisis. El médico y físico alemanes Julius Robert von Mayer (1814-1878) y Hermann von Helmholtz (1821-1894), fueron también importantes contribuyentes a la ley de conservación de la energía.»

13.1. INTRODUCCION

El objetivo central de la química es la comprensión del cambio químico y su control. En los capítulos 1 y 2 aprendimos a calcular la masa de los reactantes consumidos y de los productos formados en una reacción química, pero en casi todas ellas se producen también variaciones de la energía, que en la mayoría de los casos suelen manifestarse en forma de calor. El estudio de estos cambios de energía constituyen tanta parte de la química como los cambios de masa antes citados. Dicho estudio es importante porque hay muchas reacciones químicas cuya principal aplicación es la producción de energía (piense que tanto en la combustión de la madera como en el despegue de una nave espacial el hombre utiliza reacciones químicas como productores de energía), y porque, como veremos posteriormente, los cambios energéticos constituyen, normalmente, el factor principal que determina el sentido en que una reacción química tiende a producirse de forma espontánea.

Ante la posibilidad de mezclar algunas sustancias químicas quizás haya preguntado:

- ¿Si mezclo estas sustancias, reaccionarán?
- Si la reacción ocurre, ¿vendrá acompañada de desprendimiento de energía? ¿En qué forma? ¿Cómo podré medirlo?
- ¿Cuándo cesará la reacción? ¿Qué cantidad de reactivos y productos existirán en ese momento?
- ¿Cómo de rápido ocurrirá la reacción?

La termodinámica se ocupa de responder a las tres primeras cuestiones. De la cuarta se ocupa la cinética química (Tema 15).

La termodinámica es una importante rama de la Física dedicada al estudio del calor y de sus transformaciones. Desde el punto de vista químico, lo más importante son sus aplicaciones, que en este capítulo las limitaremos a dar respuesta a las dos primeras preguntas anteriormente planteadas, es decir, a determinar los calores de las reacciones químicas y a establecer los criterios que nos permitan conocer la espontaneidad de los procesos químicos. Un tratamiento más amplio de la termodinámica puede encontrarlo en los textos de Física.

13.2. EL LENGUAJE DE LA TERMODINAMICA

Al realizar un experimento, por ejemplo, estudiar una reacción química, seleccionamos una parte del universo e intentamos aislarla de cualquier perturbación no controlable. Esta parte del universo seleccionada, en nuestro caso un conjunto de sustancias, recibe el nombre de **sistema**. A todo el resto del universo, cuyas propiedades no nos son de interés inmediato se le suele llamar **ambiente** o **alrededores**. El sistema se separa de sus alrededores mediante un límite que puede ser real o imaginario. En los sistemas químicos los límites suelen ser reales y estar bien definidos, ya que las reacciones químicas se estudian en recipientes de vidrio, acero, etc., que no forman parte del sistema. El sistema y sus alrededores pueden interaccionar intercambiando energía (normalmente en forma de calor y/o trabajo) y materia, es decir, que el medio ambiente puede ejercer influencia sobre las propiedades del sistema, pero en un experimento bien diseñado estas influencias serán controladas y medibles.

Llamaremos **sistema aislado** a aquel que no tiene ninguna relación con el exterior, es decir, que no puede intercambiar con el ambiente ni materia ni energía. Cuando se puede intercambiar sólo energía, pero no materia, el sistema se llama **cerrado**. Cuando no hay intercambio de calor con el exterior al sistema se le conoce como **adiabático**. Por último, se llaman **sistemas abiertos** los que pueden intercambiar materia y energía con los alrededores. La evolución de un proceso depende del tipo de sistema de que se trate, por lo que para su estudio hemos de tener muy en cuenta las características de los tipos de sistemas que hemos definido. La mayoría de los sistemas químicos son

cerrados, ya que las reacciones químicas suelen estudiarse en recipientes que no permiten el intercambio de materia con el exterior, pero sí el de energía, se pueden calentar o enfriar. Algunas veces, tienen lugar en sistemas abiertos, piense, por ejemplo, en los hornos de cal, en los que el CO₂ formado se desprende a la atmósfera.

Una vez elegido un sistema su estado se describe especificando los valores de ciertas propiedades medibles del mismo. Ejemplos típicos de estas propiedades que normalmente se usan para describir el estado de un sistema son la temperatura, presión, volumen, masa, concentración de las especies químicas, etc. Un punto importante a tener en cuenta a la hora de seleccionar las propiedades con las que intentamos definir un sistema es que sus valores dependan exclusivamente del estado actual del sistema y no se vean afectados por la «historia anterior» del mismo, es decir, por los procesos o modificaciones que haya sufrido hasta alcanzar dicho estado. Por otra parte, deben elegirse sólo aquellas propiedades que realmente afecten al sistema que estemos estudiando. Es importante volver a hacer notar que puesto que los valores de las propiedades antes mencionadas son independientes de la historia del sistema, cualquier cambio en el valor de una de estas propiedades depende sólo del estado inicial y final del sistema, y no de los estados intermedios a través de los cuales el cambio haya ocurrido. Las propiedades que cumplen esta condición se conocen como **funciones de estado**. Algunas de estas variables o funciones de estado dependen del «tamaño» del sistema, por ejemplo, la masa, el volumen, etc., son **variables extensivas**, mientras otras, tales como la presión, temperatura, etc., no dependen de dicho «tamaño», son **variables intensivas**.

Las funciones de estado tienen otra propiedad importante, y es que al especificar el estado de un sistema por los valores de unas cuantas funciones de estado, automáticamente quedan determinadas las demás, ya que las funciones de estado no son independientes unas de otras, sino que están ligadas por una expresión matemática más o menos complicada que se llama **ecuación de estado**. Esto nos permite describir el estado de un sistema indicando el valor de muy pocas variables de estado, normalmente sólo dos o tres. Recuerde, por ejemplo, cómo al asignar valores al volumen y a la temperatura de un mol de un gas ideal queda fijada automáticamente la presión, por medio de la ecuación de estado de los gases ideales, pV=nRT.

Las funciones de estado son importantes en la termodinámica,

porque ésta trata sólo de estados de equilibrio de los sistemas, sin hacer ninguna suposición acerca de la historia del sistema, ni de la naturaleza atómica de la materia. Es decir, que solamente trata de propiedades macroscópicas, observables, de la materia y de estados del sistema en los cuales dichas propiedades macroscópicas, las funciones de estado, tienen valores uniformes y constantes en todo el sistema, que no cambian con el tiempo (estado de equilibrio). De acuerdo con lo anteriormente expuesto, es obvio que la cuarta pregunta que nos formulábamos en la introducción a este tema acerca de cómo de rápida ocurrirá una reacción, cae fuera del campo de la termodinámica. Sin embargo, los razonamientos termodinámicos nos van a permitir conocer si unas determinadas sustancias tienden de manera espontánea a reaccionar para formar otras e incluso determinar las condiciones que prevalecen cuando se llega al equilibrio. Esta información, aparentemente escasa, es muy valiosa, ya que si una reacción resulta ser termodinámicamente imposible no debemos perder el tiempo en intentarla, pero si por el contrario resulta posible merece la pena realizar todos los intentos y esfuerzos necesarios para llevarla a cabo en condiciones económicas rentables.

13.3. LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA

Los experimentos realizados hacia la mitad del siglo pasado por un grupo de científicos, a algunos de los cuales se ha citado en el párrafo introductorio de este tema, condujeron a establecer, tras numerosas controversias, el **principio de conservación de la energía**. Este principio puede enunciarse diciendo que *en un sistema aislado la energía total permanece constante*. Si el sistema no es aislado, sino que intercambia calor y/o trabajo con sus alrededores, este intercambio debe ocurrir de tal modo que la energía total del sistema más la de sus alrededores permanezca constante, es decir, que la variación de energía interna del sistema debe ser igual al calor, q , suministrado al sistema, menos el trabajo, w , realizado por el sistema sobre el medio ambiente.

La primera ley de la termodinámica no es sino la expresión matemática del principio de conservación de la energía:

$$\Delta E = q - w$$

[13.1]

Como usted ya conoce, el calor (q) lo mismo que el trabajo (w) son formas de transferencia de energía. El calor es energía transferida a causa de una diferencia de temperatura entre el sistema y sus alrededores, y el trabajo es energía transferida mediante una conexión mecánica entre un sistema y sus alrededores.

Es necesario que distinga entre la energía interna de un sistema, que es una propiedad característica de éste, y el calor y el trabajo que no son propiedades características del sistema, sino formas de transferencia de energía, como acabamos de indicar. En general, se puede comprobar que independientemente del camino que se siga para pasar del estado inicial al final de un sistema, la diferencia $q-w$ es siempre la misma, es decir, que *la energía interna del sistema es una función de estado*; no así el calor y el trabajo, cuyos valores dependen de «la historia del cambio». Quizá le sea más fácil comprender esto a través de una analogía. Cuando ascendemos una montaña la altura total ascendida es una característica de la montaña sólo dependiente del estado inicial (altura de la que hayamos partido) y del estado final del sistema (altura a la que hayamos parado), sin embargo, el tiempo empleado y la cantidad de kilómetros recorridos van a depender del camino de ascensión que decidimos tomar. La altura total ascendida sería comparable a la variación de energía interna del sistema, ΔE , y el tiempo y kilómetros recorridos a q y w .

Puede, sin embargo, que a pesar de las consideraciones anteriores, usted siga pensando que la energía interna no es una función de estado. Analicemos las consecuencias que se derivarían de tal suposición: Supongamos dos estados diferentes de un sistema, estado 1 y estado 2, y dos caminos distintos que los unen. Podríamos llevar al sistema desde 1 a 2 a lo largo del camino a , gastando una cantidad de energía ΔE_a . Podríamos devolver al sistema del estado 2 al estado 1 por el camino b , extrayendo una cantidad de energía ΔE_b . Como hemos supuesto que la energía interna no es una función de estado, $\Delta E_a \neq \Delta E_b$, es decir que $\Delta E_b - \Delta E_a$ podría ser una cantidad neta de energía. Nada nos impediría repetir el proceso y obtener más energía. Habríamos descubierto una fuente inagotable de energía. Sin embargo, todos los intentos para lograrla han fallado. La energía interna de un sistema es una función de estado (*).

(*) Si desea una mayor profundización en los conceptos de calor y trabajo que ya debe conocer por sus estudios de física, y comprobar por medio de distintos ejemplos cómo el calor y el trabajo no son funciones de estado, puede consultar, entre otros, el epígrafe 8-2 de la referencia (4).

Fíjese bien que el convenio de signos que se aplica a la ecuación de la primera ley de la termodinámica tal como ha sido escrita es: **El calor comunicado** al sistema se considera con signo **positivo**, mientras que al **calor que cede** el sistema se le atribuye signo **negativo**. Con el trabajo se sigue el criterio opuesto: el **trabajo comunicado**, o hecho desde fuera contra el sistema, se considera **negativo**, mientras que el **trabajo que realiza** el sistema se considera **positivo**. Este es un convenio internacional que ha sido aceptado por la mayoría de los autores, si bien algunos utilizan otra expresión de la 1.^a ley derivada de un convenio de signos contrario al anterior. Para evitar confusiones al consultar otros textos compruebe el convenio de signos utilizado.

Como ya indicamos en la pregunta anterior de este tema, la termodinámica no hace ninguna suposición acerca de la estructura de la materia, sin embargo, muchas veces es útil aplicar los resultados de la teoría atómica para entender el significado de las funciones de estado termodinámicas. En este sentido, la energía interna de un sistema sería el resultado, entre otras, de las energías cinéticas de sus moléculas, de la energía potencial asociada con las fuerzas entre moléculas, y de las energías cinética y potencial de los electrones y de los núcleos en las moléculas. Lo importante en termodinámica es que podemos utilizar correctamente la energía interna sin necesidad de cuestionarnos sobre su significado desde el punto de vista de la teoría atómica.

La ley de la conservación de la energía, junto a la de conservación de la masa, han constituido dos leyes fundamentales, pero independiente una de la otra, hasta que Einstein desarrolló su teoría de la relatividad, que la redujo a una sola ley: la **ley de conservación de la materia**. No obstante, en la mayoría de las reacciones químicas ordinarias, en las que el cambio de masa es muy pequeño, pueden y se siguen utilizando como independientes.

13.4. APLICACIONES DE LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA A LAS REACCIONES QUIMICAS

13.4.1. Variación de energía interna en una reacción química

Podemos imaginar una reacción química como un sistema termodinámico en el que los reactivos representan un estado del sistema,

estado 1, con una energía interna E_1 , y los productos otro estado diferente, estado 2, con una energía interna E_2 . El paso del estado 1 al estado 2 irá acompañado de un cambio de energía interna $\Delta E = E_2 - E_1$, que, de acuerdo con la primera ley de la termodinámica expuesta en el apartado anterior, será igual a: $\Delta E = q - w$, donde q y w representan el calor y el trabajo desarrollados en la reacción.

La aplicación de la primera ley de la termodinámica a la reacción de combustión de la gasolina (octano), por ejemplo:



nos dice que la diferencia entre la energía interna de los reactivos (2 moles de octano en estado gaseoso y 25 moles de oxígeno en estado gaseoso), y de los productos (16 moles de dióxido de carbono en estado gaseoso y 18 moles de agua en estado gaseoso) se puede transformar parte en calor y parte en trabajo (de expansión de los gases, por ejemplo), pero la suma algebraica de ambos es constante para la reacción indicada, ya que ΔE es una función de estado. q y w podrán tomar distintos valores dependiendo de cómo llevemos a cabo la combustión, pero ΔE tiene un valor único para dicha reacción con tal de que sean iguales los estados inicial y final. Es decir, que para una reacción química dada, a una cierta presión y temperatura sólo se necesita medir ΔE de una vez para siempre.

13.4.2. ¿Cómo podemos medir ΔE ?

Podemos realizar la reacción química y calcular ΔE a partir de las medidas experimentales de q y w . Ello nos obliga a medir ambas variables. Sin embargo, si descartamos el trabajo de tipo eléctrico, gravitacional, etc., y consideramos que el único modo en que el sistema puede realizar trabajo es por un cambio de presión-volumen, y llevamos a cabo la reacción en un recipiente cerrado en el que no pueda haber variación de volumen, entonces:

$$\Delta E = q - w = q - \int_{V_1}^{V_2} PdV = q - 0 = q_v \quad [13.2]$$

Es decir, que para medir ΔE sólo necesitamos efectuar una reacción a volumen constante y medir el calor absorbido o desprendido (q_v). Esto suele llevarse a efecto en una bomba calorimétrica.

13.4.3. Definición de una nueva función de estado: «Entalpía»

La mayoría de las reacciones químicas, sin embargo, se efectúan en recipientes abiertos, por lo que permanece constante la presión y no el volumen. El calor absorbido o cedido por la reacción en estas condiciones es ligeramente diferente al medido en recipientes cerrados. Si suponemos, como ya indicamos anteriormente, que el único trabajo posible es el asociado a un cambio de volumen, entonces:

$$\Delta E = q - w = q_p - P\Delta V; \quad q_p = \Delta E + P\Delta V$$

Para tratar estos procesos a presión constante es útil introducir una nueva función de estado, que llamaremos entalpía, y que definiremos por la ecuación:

$$H = E + PV \quad [13.3]$$

Para un cambio que ocurra a presión constante:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) = \Delta E + P\Delta V = q - w + P\Delta V = q - P\Delta V + P\Delta V = q_p \quad [13.4]$$

es decir, que *la variación de entalpía de la reacción es igual al calor de reacción a presión constante, q_p* .

Tal como la hemos definido, la entalpía es una función de estado, ya que tanto E como P y V son funciones de estado, y tiene dimensiones de energía, puesto que el producto PV , al igual que E , tienen dichas dimensiones de energía. En química se suele medir en kcal/mol, aunque es conveniente irse acostumbrando a utilizar las unidades del Sistema Internacional de Medidas, en el que se expresa en julios/mol o más corrientemente en kilojulios/mol (1 kilocaloría = 4.1840 kilojulios). Utilizaremos indistintamente uno u otro sistema de unidades.

Fíjese bien que un ΔH negativo significa que en la reacción se desprende calor, es decir, que los productos son energéticamente más estables que los reactivos. Lo contrario ocurre cuando ΔH es positivo.

En el primer caso, se dice que la reacción es **exotérmica**, en el segundo, **endotérmica**.

13.4.4. ¿Qué relación existe entre ΔH y ΔE ?

Antes hemos indicado que el calor de la reacción a volumen constante ($\Delta E = q_v$) era ligeramente diferente al calor de reacción a presión constante ($\Delta H = q_p$), pero ¿cuánto de diferente?

En el caso de una reacción en la que todas las sustancias se encuentren en estados físicos condensados (líquidos o sólidos), ΔE y ΔH son prácticamente iguales, ya que la variación de volumen suele ser tan pequeña que puede despreciarse el trabajo implicado en la reacción:

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V \simeq \Delta E \quad [13.5]$$

En las reacciones en las que intervienen gases, si suponemos que éstos se comportan como ideales, $p\Delta V = \Delta nRT$, y por tanto:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT \quad [13.6]$$

Sin embargo, incluso en estos casos, la diferencia suele ser pequeña. Por ejemplo, en la combustión de 1 mol de octano a 100°C y a volumen constante se liberan 5.115,4 kJ/mol, es decir: $\Delta E = -5.115,4$ kJ/mol. Esta misma reacción a presión constante libera aproximadamente 5.104,5 kJ ($\Delta H = -5.104,5$ kJ). Para esta reacción, por tanto, ΔE y ΔH se diferencian sólo en un 0,2 %.

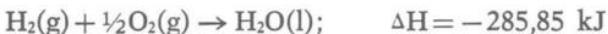
La variación de entalpía de una reacción química puede calcularse a partir de las medidas experimentales de ΔE aplicando las ecuaciones anteriores, o bien obtenerse directamente como medida del calor de la reacción, procurando que ésta se lleve a cabo a presión constante en un calorímetro adecuado. En los laboratorios suele usarse un calorímetro muy sencillo, semejante a un vaso de café de espuma de poliestireno, cerrado con una tapa, en la que se hacen dos orificios para introducir un termómetro y un agitador, respectivamente.

Como la mayoría de las reacciones químicas se llevan a cabo a presión constante, en el lenguaje común se ha llegado a identificar el

término calor de reacción (calor absorbido o desprendido en una determinada reacción química) con el término cambio de entalpía, si bien algunos autores utilizan criterios de signos distintos para ambas magnitudes, lo que puede conducir a confusiones. Nosotros utilizaremos el mismo criterio para ambas. Es decir, diremos que cuando en una reacción se desprende calor, la reacción es exotérmica, y su calor de reacción es negativo, y atribuiremos, por el contrario, signo positivo al calor de una reacción endotérmica. Por otra parte, en vez de hablar continuamente del cambio de entalpía de una reacción química frecuentemente se dice «la entalpía de reacción», si bien se entiende que lo que se mide es la variación de entalpía (ΔH) y no H .

13.4.5. Ecuaciones termoquímicas

Podemos representar una ecuación química tal como lo veníamos haciendo hasta ahora, pero con un sumando más, un sumando que especifique el flujo del calor que acompaña a la reacción. Así, por ejemplo:



Las ecuaciones químicas en las que se explicita el cambio térmico se llaman ecuaciones termoquímicas.

La ecuación termoquímica anterior nos indica que por cada mol de hidrógeno gaseoso que se combine con medio mol de oxígeno gaseoso, se formará un mol de agua en estado líquido, desprendiéndose en este proceso 285,5 kJ. Fíjese que cada calor de reacción corresponde al número de moles que indica la ecuación y para el estado físico de las sustancias que se indica.

Si en la reacción anterior se produjera H_2O en estado gaseoso, en vez de en estado líquido, se desprendería menos calor (aproximadamente 44 kJ menos), puesto que parte de éste se absorbería en la evaporación del agua.

Al ser la entalpía de una reacción directamente proporcional a la cantidad de sustancia que interviene en ella, las ecuaciones termoquímicas permiten efectuar cálculos estequiométricos semejantes a los utilizados hasta aquí, pero incluyendo el término energético.

13.4.6. Aditividad de las entalpías de reacción: Ley de Hess

Al ser la entalpía una función de estado, su variación, el calor de reacción a presión constante, también lo será, es decir, tendrá siempre el mismo valor para una reacción determinada, dependiendo sólo de los estados inicial y final, y no de los pasos intermedios o camino de la reacción. Esto tiene una gran utilidad práctica, ya que permite calcular las entalpías de muchas reacciones que no pueden medirse directamente, puesto que *si una reacción química puede expresarse como suma algebraica de otras, su calor de reacción a presión constante será igual a la suma algebraica de los calores de las reacciones parciales*. Esta ley de aditividad de los calores de reacción, que como vemos deriva del hecho de que la entalpía es una función de estado, fue enunciada por Hess unos diez años antes de que se estableciese la primera ley de la Termodinámica, y por ello, sigue conociéndose más como ley de Hess que como ley de las aditividades de las entalpías de reacción.

Veamos su utilidad práctica en un ejemplo concreto:

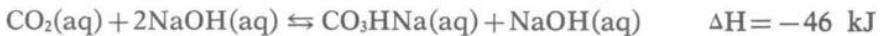
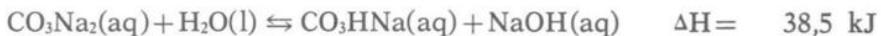
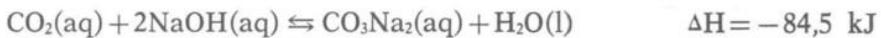
Hace unos cien años J. Thomsen investigaba sobre los calores de neutralización. En concreto, había medido los calores de neutralización de soluciones de dióxido de carbono y del carbonatomonohidrogenado de sodio con hidróxido sódico, obteniendo los siguientes resultados experimentales:



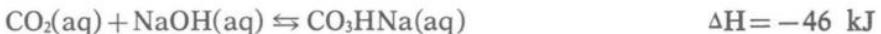
pero no conseguía convertir directamente el dióxido de carbono en carbonatomonohidrogenado de sodio, y por tanto no lograba medir el calor de la reacción:



Sin embargo, Thomsen estimó el valor de esta reacción suponiendo una obtención teórica. El primer paso para dicha obtención sería la primera de las ecuaciones anteriormente indicadas. Una vez obtenido el $\text{CO}_3\text{Na}_2(\text{aq})$ lo descompondría en carbonatomonohidrogenado de sodio invirtiendo la segunda de las reacciones.



y simplificando:



Había encontrado un camino teórico complementario, para llegar al mismo estado final. El calor de la reacción que pretendía podía calcularlo como suma algebraica de los calores de las reacciones parciales. Muy poco después, M. Berthelot, verificó dicho resultado midiendo directamente el calor de dicha reacción.

La ley de Hess permite pues calcular el calor de reacción de cualquier proceso, siempre que podamos encontrar un camino complementario para llegar al mismo estado final y en el que se conozcan los calores de reacción de cada paso intermedio. El ciclo de Born-Haber, que usted ya utilizó en el tema 7 no es sino una aplicación de esta ley.

Le recomendamos que antes de continuar resuelva el ejercicio de autocomprobación número 9, y los problemas 11-21 y 11-22 del capítulo 11 de la referencia (8).

13.4.7. Diagramas entálpicos

La aplicación de la ley de Hess, y en general las relaciones entre las entalpías de varias reacciones son más fácilmente visualizables por medio de los llamados diagramas de entalpía. Dichos diagramas se construyen de modo que las líneas horizontales correspondan a diferentes valores absolutos de la entalpía, y por tanto, los cambios en entalpía, ΔH , se representarán por las distancias verticales que separan dichas líneas. Representemos el diagrama entálpico de las experiencias de Thomsen antes citadas:

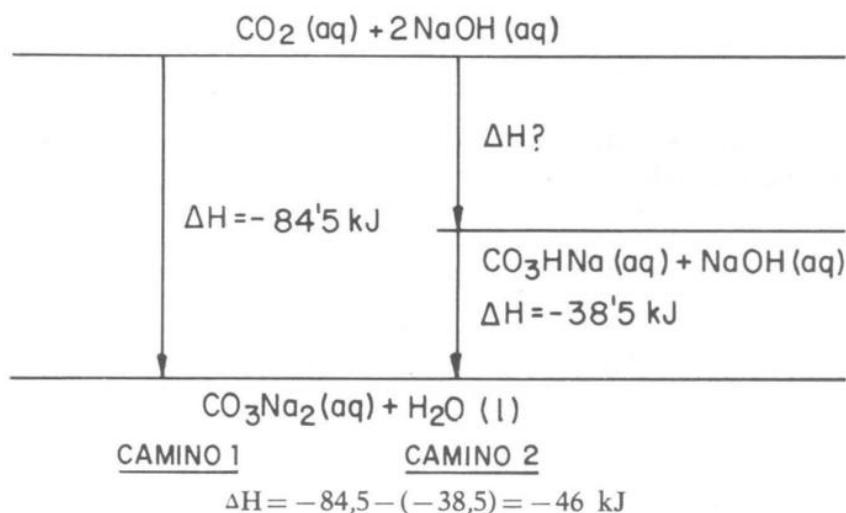


Fig. 13.1.

13.4.8. Aplicaciones de la ley de Hess

Al ser la entalpía una función de estado, para una reacción química dada, sería suficiente con medir de una vez por todas su calor de reacción a presión constante, y recoger estos datos en unas tablas para uso común. Piense, sin embargo, en la gran cantidad de reacciones químicas posibles, y por tanto, en el volumen que adquirirían dichas tablas, con su consiguiente dificultad de manejo. La ley de Hess viene a resolvernos este problema, de ahí su gran interés práctico. A partir de un reducido número de valores experimentales tabulados podemos calcular el calor de reacción de un enorme número de diferentes reacciones. El reto consiste ahora en seleccionar adecuadamente los valores experimentales a tabular.

Por conveniencia, los datos se tabulan de acuerdo con el tipo de reacción: calor de combustión, calor de vaporación, calor de fusión, etcétera. Particularmente útil es considerar la formación de los compuestos a partir de sus elementos constituyentes. Al cambio de entalpía de este proceso se le llama calor de formación, y se simboliza por ΔH_f .

13.4.8.1. Estados de referencia

El valor de ΔH de una reacción depende, además del de la masa y estado físico de las sustancias, de la temperatura y presión a la que la reacción se lleva a cabo, por ello, cuando comparamos cambios de

entalpía de varias reacciones, o queremos usar un valor tabulado, debemos conocer en qué condiciones fue medido. Suelen tomarse unas condiciones de referencia, que definimos como **estado normal**. Como estado normal de cada elemento o compuesto se toman sus formas físicas más estables a la presión de una atmósfera.

13.4.8.2. Calores de formación

El calor molar normal de formación, llamado también entalpía molar normal de formación, es la variación de entalpía que acompaña a la formación de un mol de una sustancia, en su estado normal, a partir de los correspondientes elementos, también en sus estados normales; se representa por ΔH_f° , y suelen tabularse para una temperatura de 298 K. De la definición adoptada se deduce que los calores normales de formación de los elementos, en su forma física más estable, serán nulos. Fíjese que para los elementos en estado no estándar el valor de ΔH_f° (298) no es nulo. Por ejemplo, el ΔH_f° (298) del Br₂(g) es igual a 30,71 kJ. Es nulo el valor ΔH_f° (298) del Br₂ (l), ya que a dicha temperatura el bromo se presenta en estado líquido.

En la tabla 13.1 se muestran los valores de las entalpías molares normales de formación de algunos compuestos importantes.

En general, los compuestos para los cuales ΔH_f° es negativo resultan estables energéticamente con respecto a sus elementos, es decir, en condiciones normales no tienden a descomponerse espontáneamente en sus elementos de partida. Por el contrario, los compuestos con ΔH_f° positivo suelen resultar inestables respecto a sus elementos y su formación se consigue comunicando energía al sistema reaccionante. Como hemos indicado al principio de este párrafo, esto ocurre en la mayoría de los casos, pero no en todos, ya que, como veremos en la pregunta siguiente de este capítulo, para establecer un criterio de estabilidad es necesario tener en cuenta la entropía. Así, por ejemplo, los óxidos de nitrógeno o los hidrocarburos insaturados tienen valores positivos de ΔH_f° , y, sin embargo, son estables. No obstante, el término entrópico suele ser en general muy pequeño, por lo que es el término entálpico, en la mayoría de los casos, el decisivo.

Los calores normales de formación son muy útiles, ya que permiten calcular el calor de cualquier reacción si se conocen los calores de

TABLA 13.1

Propiedades termodinámicas a 298,15 K

<i>Elementos o compuestos inorgánicos</i>	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
C(g)	718,38	672,98	0,15799
C(s, grafito)	0,00	0,00	0,00569
C(s, diamante)	1,90	2,87	0,00244
Sn(s, blanco)	0,00	0,00	0,05146
Sn(s, gris)	2,51	4,60	0,04477
Sn(g)	301,24	267,78	0,16839
Fe(s)	0,00	0,00	0,02715
H(g)	217,94	203,24	0,11461
O(g)	247,52	230,09	0,16095
Cl(g)	121,39	105,40	0,16509
F(g)	0,00	0,00	0,20334
Cl ₂ (g)	0,00	0,00	0,22295
Br ₂ (g)	30,71	3,14	0,24535
Br ₂ (l)	0,00	0,00	0,15230
I ₂ (g)	62,24	19,37	0,26058
I ₂ (s)	0,00	0,00	0,11673
H ₂ O(l)	—285,85	—237,19	0,06996
H ₂ O(g)	—241,84	—228,61	0,11874
FH(g)	—268,81	—270,70	0,17351
ClH(g)	—92,30	—95,27	0,18669
BrH(g)	—32,23	—53,22	0,19849
IH(g)	25,94	1,30	0,20631
ClLi(s)	—408,77	—383,67	0,05529
ClNa(s)	—410,99	—384,01	0,07238
ClK(s)	—435,89	—408,32	0,08268
ClCs(s)	—433,04	—404,17	—
Cl ₂ Mg(s)	—641,83	—592,33	0,08950
CaO(s)	—635,50	—604,17	0,03975
Ca(OH) ₂ (s)	—986,59	—896,76	0,07615
CO ₂ Ca(s)	—1.207,10	—1.128,76	0,09288
CO ₂ Ba(s)	—1.218,80	—1.138,90	0,11210
SO ₂ Ba(s)	—1.465,24	—1.353,11	0,13221
F ₂ B(g)	—1.110,43	—1.093,28	0,25397
Cl ₂ B(g)	—395,39	—380,33	0,28991
Cl ₂ Al(s)	—695,38	—636,80	0,16736
Al ₂ O ₃ (s)	—1.669,79	—1.576,41	0,05100
CO(g)	—110,54	—137,28	0,19790
CO ₂ (g)	—393,51	—394,38	0,21364
NO(g)	90,37	86,69	0,21062
NO ₂ (g)	33,85	51,84	0,24045
N ₂ O ₅ (g)	15,06	—	—
N ₂ O ₅ (s)	—41,84	133,89	0,11339
NH ₃ (g)	—46,19	—16,65	0,19251
SO ₂ (g)	—296,90	—300,37	0,24853
SO ₃ (g)	—395,18	—370,37	0,25623
Cl ₂ O(g)	76,14	93,72	0,26652
ClO ₂ (g)	103,34	123,43	0,24937
Fe ₂ O ₃ (s)	—822,16	—740,99	0,08996

TABLA 13.1 (*continuación*)*Propiedades termodinámicas a 298,15 K*

<i>Nombre</i>	<i>Compuestos orgánicos</i>	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
	<i>Fórmula</i>			
Metano	CH ₄ (g)	— 74,85	— 50,79	0,18619
Etano	C ₂ H ₆ (g)	— 84,68	— 32,89	0,22949
Etileno	C ₂ H ₄ (g)	52,30	68,12	0,21945
Acetileno	C ₂ H ₂ (g)	226,73	209,20	0,20083
Propano	C ₃ H ₈ (g)	— 103,85	— 23,47	0,26990
Propeno	C ₃ H ₆ (g)	20,41	62,72	0,26694
Propadieno	C ₃ H ₄ (g)	192,13	202,38	0,24393
Propino	C ₃ H ₆ (g)	185,43	193,77	0,24811
n-Butano	C ₄ H ₁₀ (g)	— 124,73	— 15,69	0,31003
iso-Butano	C ₄ H ₁₀ (g)	— 131,59	— 17,99	0,29463
1-Buteno	C ₄ H ₈ (g)	1,17	72,04	0,30744
cis-2-Buteno	C ₄ H ₈ (g)	— 5,70	67,14	0,30083
trans-2-Buteno	C ₄ H ₈ (g)	— 10,06	64,08	0,29648
1-Butino	C ₄ H ₆ (g)	166,10	203,01	0,29083
2-Butino	C ₄ H ₆ (g)	148,00	187,13	0,28330
1,2-Butadieno	C ₄ H ₆ (g)	165,48	201,71	0,29301
1,3-Butadieno	C ₄ H ₆ (g)	111,92	152,42	0,27874
n-Pentano	C ₅ H ₁₂ (g)	— 146,44	— 8,20	0,34840
n-Hexano	C ₆ H ₁₄ (g)	— 167,19	0,21	0,38681
Benceno	C ₆ H ₆ (l)	49,04	124,52	0,17280
Etanol	C ₂ H ₅ OH(l)	— 277,63	— 174,77	0,16067
Metanal	HCHO(g)	— 115,90	— 110,04	0,21866
Etanal	CH ₃ CHO(g)	— 166,36	— 133,72	0,26568
Metanoico	HCOOH(l)	— 409,20	— 346,02	0,12895
Etanoico	CH ₃ COOH(l)	— 487,02	— 392,46	0,15983
Clorometano	CH ₃ Cl(g)	— 82,00	— 58,58	0,23418
Cloroformo	CHCl ₃ (l)	— 131,80	— 71,54	0,20292
Tetracloruro de carbono	CCl ₄ (l)	— 139,32	— 68,62	0,21443
Metanol	CH ₃ OH(g)	— 201,25	— 161,92	0,23765
Metanol	CH ₃ OH(l)	— 238,57	— 166,23	0,12678
Metanol	CH ₃ OH(aq)	— 245,89	— 175,23	0,13234

formación de todas las sustancias que intervienen, tal como mostramos en el diagrama entálpico representado en la figura 13.2.

$$\Delta H^\circ = \Sigma \Delta H_f^\circ \text{ (productos)} - \Sigma \Delta H_f^\circ \text{ (reactivos)} \quad [13.7]$$

Es decir, que el calor de una reacción determinada es igual a la suma de los calores de formación de los productos menos la suma de los calores de formación de las sustancias reaccionantes. Fíjese que al efectuar dichas sumas ha de tener en cuenta los coeficientes este-

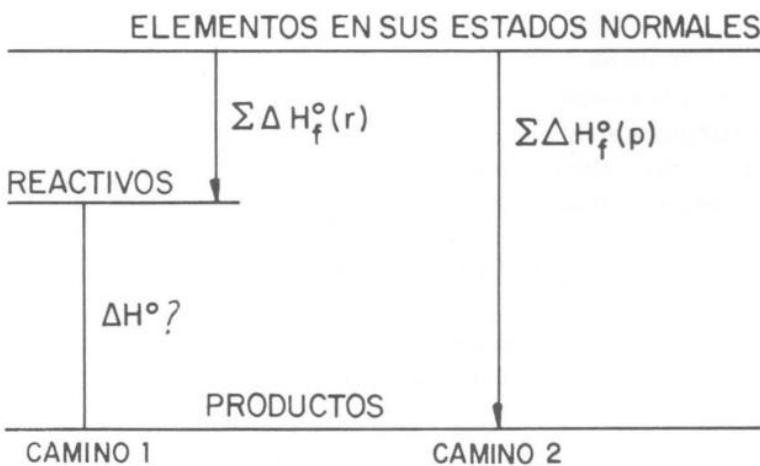


Fig. 13.2. Obtención del valor de ΔH de una reacción a partir de los valores de ΔH_f° de las sustancias que intervienen.

quiométricos de cada sustancia, y multiplicar por ellos los correspondientes calores de formación.

Veamos un ejemplo: ¿Cuál será la variación de entalpía normal a 298 K, de la reducción del óxido férrico en un alto horno?

La reacción de la cual queremos conocer su entalpía normal es:



Los calores normales de formación de las sustancias que intervienen son: ΔH_f° del $\text{Fe}_2\text{O}_3 = -822,3 \text{ kJ/mol}$; ΔH_f° del C (grafito) = 0; ΔH_f° del Fe(s) = 0; ΔH_f° del CO(g) = -110,5 kJ/mol.

La variación de entalpía normal de la reacción propuesta será, por tanto:

$$\Delta H_{298}^\circ = 2(0) + 3(-110,5) - (-822,2) - (0) = 490,7 \text{ kJ}$$

Es decir, que hay que suministrar mucho calor para lograr reducir el óxido férrico a hierro. Fíjese, sin embargo, en que se necesitarían 490,7 kJ para reducir el mineral a hierro, si la reacción se efectuará a 298 K (25°C), pero en un alto horno se alcanzan temperaturas de unos 1.800 K.

Para poder calcular los calores de reacción del infinito número de reacciones que pueden originarse entre todos los compuestos que hoy se conocen, sería necesario medir los ΔH_f° de todos estos compuestos, lo que es prácticamente inviable. Por otra parte, hay veces en que no es posible medir calores de formación directamente por combinación de sus elementos, como es el caso, por ejemplo, de la reacción:



Este problema puede resolverse por varios caminos: Utilizar calores de combustión y, mediante la aplicación de la ley de Hess, obtener los calores de formación, o bien, obtener estos datos a partir de las entalpias de enlace.

13.4.8.3. Entalpias de enlace (energías de enlace) (*)

Como ya vimos en el Tema 8, la **energía de disociación** de un enlace de una molécula se define como la *variación de entalpía requerida para romper el citado enlace, estando tanto la molécula, como los fragmentos resultantes, en fase gaseosa*.

Cuando las moléculas son diatómicas es fácil calcular sus energías de enlace a partir de las entalpias estándar de formación. Calculemos, por ejemplo, la energía de disociación del ClH a 298 K:



La entalpía de esta reacción será igual a:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta H_f^\circ[\text{Cl(g)}] + \Delta H_f^\circ[\text{H(g)}] - \Delta H_f^\circ[\text{ClH(g)}] = \\ &= 121,39 + 217,94 - (-92,3) = 431,63 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Se conocen prácticamente la mayoría de las energías de enlace de las moléculas diatómicas. Es más compleja, sin embargo, su obtención en el caso de moléculas poliatómicas. Dentro de éstas, el caso

(*) Aun cuando la magnitud que realmente se mide es la entalpía de enlace, en el lenguaje común suele hablarse de energía de enlace. La diferencia entre ambas magnitudes ΔE y ΔH suele ser tan pequeña que no es una incorrección demasiado grave utilizarlas indistintamente.

más sencillo es el de moléculas poliatómicas con todos los enlaces iguales. Utilizaríamos un procedimiento semejante al indicado para la molécula de ClH(g) y dividiríamos por el número de enlaces existentes en la molécula. Así, por ejemplo, en el caso del metano CH₄, podemos obtener el calor de la reacción:



a partir del calor normal de formación del metano (-75 kJ), del calor de vaporización del grafito (716 kJ) y de la energía de disociación de la molécula de hidrógeno (436 kJ); resulta así el valor de +1.663 kJ necesarios para la rotura o disociación de los cuatro enlaces C-H, o sea, una energía de enlace C-H media de $1.663 \text{ kJ}/4 = 416 \text{ kJ/mol}$.

Es conveniente que distinga entre la energía media de enlace y la energía de disociación de un enlace individual.

Como es fácil de entender, será distinta la energía requerida para romper el primer enlace C-H del CH₄, que el segundo, tercero, etc. En efecto, las energías de los sucesivos procesos de ruptura son:

$\text{CH}_4 \rightarrow \text{H} + \text{CH}_3$	$\Delta H \approx 435 \text{ kJ/mol}$
$\text{CH}_3 \rightarrow \text{H} + \text{CH}_2$	$\Delta H \approx 364 \text{ kJ/mol}$
$\text{CH}_2 \rightarrow \text{H} + \text{CH}$	$\Delta H \approx 523 \text{ kJ/mol}$
$\text{CH} \rightarrow \text{H} + \text{C}$	$\Delta H \approx 339 \text{ kJ/mol}$

Asimismo, la energía del enlace C-C, por ejemplo, no será exactamente igual en el CH₃-CH₃, que en el CH₃-CH₂-CH₃. En las tablas lo que se muestran son las energías medias de enlace, obtenidas como el valor medio de las energías del enlace en series de compuestos semejantes. Estos valores tienen carácter aproximado, pero pueden utilizarse para cualquier molécula, ya que la energía de un determinado enlace es aproximadamente la misma, según se ha podido comprobar, en casi todas las moléculas. Normalmente, el porcentaje de error cometido al calcular calores de formación de una sustancia, o de reacción, a partir de energías de enlace es sólo el 2%, a no ser que partamos de una representación de la molécula no acertada, en cuyo caso las diferencias pueden ser muy significativas, como por ejemplo en el caso del benceno.

Las energías de enlace son particularmente útiles, además de para calcular calores de reacción, para predecir ΔH de reacciones aún no preparadas, y para decidir si una forma estructural propuesta para una molécula es correcta o no, como ya hemos indicado en el párrafo anterior. A partir de los datos de unos 40 enlaces diferentes, podemos calcular, por ejemplo, los calores de formación de más de dos millones de compuestos químicos. Si consideramos una reacción como un proceso en el que se rompen ciertos enlaces, y se forman otros nuevos, podemos expresar el calor de dicha reacción como:

$$\Delta H^\circ \simeq \Sigma \text{ energía de los enlaces rotos} - \Sigma \text{ energía de los enlaces formados} \quad [13.8]$$

En la tabla 13.2 se indican las energías medias de enlace para los enlaces más importantes.

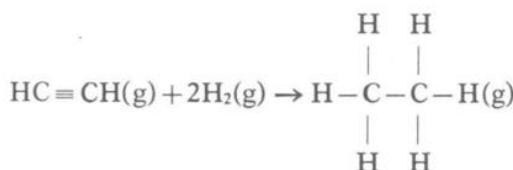
TABLA 13.2
Energías medias de enlace, en kJ/mol

<i>Enlace</i>	<i>Energía</i>	<i>Enlace</i>	<i>Energía</i>
H—H	435,14	N—N	158,99
C—H	414,22	N—F	271,96
N—H	389,11	N—Cl	192,46
O—H	460,24	O—O	142,26
F—H	564,84	O—Si	368,19
Si—H	292,88	F—F	154,81
S—H	338,90	Cl—Cl	242,67
Cl—H	430,95	Br—Br	192,46
Br—H	364,00	I—I	150,62
I—H	297,06	C=C	610,86
C—C	347,27	C=N	615,05
C—N	284,51	C=O *	736,38
C—O	351,46	C=S	476,98
C—F	481,16	N=N	418,40
C—Si	288,70	O=O	493,71
C—Cl	334,72	C≡C	832,62
C—Br	280,33	C≡N	887,00
C—I	213,38	N≡N	945,58

C = O *: enlace C = O en aldehídos y cetonas.

Como ejemplo, calculemos el valor aproximado de ΔH° para la reacción de hidrogenación del acetileno a etano, en estado gaseoso, a partir de las energías medias de enlace dadas en la tabla 13.2.

La entalpía de formación aproximada de la reacción:



será igual a la suma de las energías de los enlaces que se rompen (1 enlace C≡C y 2 enlaces H—H) menos la suma de las energías de los enlaces que se forman (1 enlace C—C, y 4 enlaces C—H). Es decir:

$$\Delta H_f^\circ = 832,62 + 2(435,14) - 347,27 - 4(414,22) = -301,52 \text{ kJ}$$

13.5. CRITERIO PARA UN CAMBIO ESPONTANEO

En los próximos apartados vamos a intentar utilizar las propiedades de las sustancias individuales para pronosticar si una reacción química se produce de un modo espontáneo o no, es decir, si transcurre en una determinada dirección por sí misma, o no. En la vida diaria observamos que una baraja que se nos escapa de las manos tiende a caer desordenándose; que si agregamos un cubo de hielo a un vaso de whisky a temperatura ambiente el hielo se funde; y que un material de hierro dejado a la intemperie se oxida. Por el contrario, un montón de cartas en el suelo no tiende a volver a nuestras manos y ordenarse, en un vaso de whisky a temperatura ambiente con agua no se forman cubitos de hielo, y un material de hierro oxidado no pierde por sí mismo su capa de óxido. ¿A qué es debido que unos procesos ocurran de modo espontáneo y otros no?

En los procesos mecánicos de la vida ordinaria suele decirse que los sistemas tienden a alcanzar el estado de energía potencial mínima. Hace unos ciento diez años, P. M. Berthelot y Julius Thomsen, transfirieron esta idea a los procesos químicos y establecieron en 1878 que las reacciones químicas transcurrirían espontáneamente en el sentido en que se liberase calor, o lo que es equivalente, que los procesos químicos (a presión constante) tienden a alcanzar el estado de entalpía mínima. Fue ésta una conclusión desafortunada en tan brillantes científicos, buenos observadores de su entorno, ya que si su principio

hubiera sido cierto, los líquidos se solidificarían espontáneamente, puesto que al hacerlo liberarían energía (habría de formarse hielo en el vaso de whisky), y no se disolvería espontáneamente un terrón de sal en un vaso de agua, puesto que es éste un proceso endotérmico. Por otra parte, se puede comprobar que existen procesos, tales como la expansión de un gas ideal encerrado en un matraz, cuya variación de entalpía es nula, y que tienen lugar en un determinado sentido y no en el contrario. El gas expandido no tiende a encerrarse en el matraz, aun cuando esto no contradiga la primera ley de la Termodinámica. Hemos de concluir, por tanto, que la espontaneidad de un proceso, o bien no depende de ΔH , o bien es función también de otra magnitud.

El análisis de muchos fenómenos y reacciones químicas semejantes a los ejemplos anteriores condujeron a pensar que los sistemas evolucionan espontáneamente en el sentido en que aumenta el desorden, y a introducir una nueva magnitud termodinámica, la entropía.

13.5.1. La entropía y la segunda ley de la Termodinámica

Al igual que la primera ley de la termodinámica, la segunda ley fue introducida como una generalización basada en observaciones experimentales, más que como una deducción teórica, y a semejanza de aquella define una nueva magnitud termodinámica, en este caso la **entropía**, de tal modo, que es una función de estado. La entropía se representa por la letra S y su variación sólo puede medirse en los llamados **procesos reversibles**. Un proceso es termodinámicamente reversible cuando se puede invertir su sentido, en cualquier momento de su evolución, con sólo modificar infinitesimalmente las condiciones externas. Para que esto sea posible, todas las funciones de estado del sistema han de variar de forma infinitamente lenta, de modo que el sistema se encuentre en todo momento en equilibrio mientras el proceso ocurre. Los procesos reversibles tendrían lugar, por tanto, en un tiempo infinito, por lo que son procesos ideales. Los procesos reales se realizan a una velocidad finita y son siempre **irreversibles**.

Si los procesos reales son irreversibles, ¿cómo medir entonces sus variaciones de entropía?

Hay tres cambios de entropía que deben ser tenidos en cuenta.

El cambio de entropía del sistema, el de los alrededores y la suma de ambos, a la que llamamos cambio de entropía del universo:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} \quad [13.9]$$

Puede demostrarse, aunque no vamos a hacerlo aquí por considerar que es más propio de un curso de Física, que en los procesos reversibles:

$$\Delta S_{\text{sistema}} = -\Delta S_{\text{alrededores}}, \quad \text{y, por tanto,} \quad \Delta S_{\text{universo}} = 0$$

Si los procesos reversibles se llevan a cabo a temperatura constante, la variación de entropía del sistema es igual al calor absorbido por éste dividido por la temperatura absoluta:

$$\Delta S_{\text{sistema}} = -\Delta S_{\text{alrededores}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad [13.10]$$

En los procesos irreversibles:

$$\Delta S_{\text{universo}} > 0, \quad \text{y} \quad \Delta S_{\text{sistema}} > \frac{q_{\text{irrev}}}{T} \quad [13.11]$$

Un modo de enunciar la segunda ley de la termodinámica es por tanto: *En un proceso reversible, esto es, ideal, la entropía del universo es constante. En un proceso irreversible, esto es, real, la entropía del universo aumenta.* Es decir, los cambios espontáneos ocurren en la dirección en que aumenta la entropía del universo.

Fíjese bien que por tratarse de una función de estado, la variación de entropía en un proceso depende únicamente de los estados inicial y final. Es decir, es independiente de por qué camino se llegue al estado final, o de que el proceso sea o no reversible. Los que son distintos son los calores intercambiados, para cada una de las dos modalidades de proceso: reversible o irreversible.

Pero, ¿qué se entiende por entropía? ¿Qué propiedad molecular refleja?

13.5.2. Interpretación molecular de la entropía

Aunque la termodinámica no hace suposiciones acerca de la estructura de la materia, como ya hemos indicado en otros apartados de

este capítulo, es útil interpretar la entropía en función de las propiedades moleculares. Ludwig Boltzmann, en 1877, estableció una ecuación:

$$S = k \ln W \quad [13.11]$$

donde W es igual al número de formas equivalentes de obtener la ordenación de un sistema.

Veamos qué significa esta ecuación. Para ello nos valdremos de un sencillo símil. Hoy son muy corrientes una serie de juegos infantiles consistentes en unas cajitas con una serie de huecos y pequeñas bolas. El juego normalmente consiste en introducir las bolas en determinados huecos. Diseñemos una de estas cajitas. Supongamos que consiste en dos compartimentos semejantes a los indicados en la figura 13.3 (a) con dos huecos en cada uno de ellos. Coloquemos dos bolas dentro de nuestra caja. ¿De cuántas formas posibles podremos distribuir las bolas en los distintos huecos? Las disposiciones posibles las indicamos en la figura 13.3 (b) (\circ indica un hueco vacío, \bullet un hueco ocupado). De las seis distribuciones posibles, cuatro corresponden a encontrar una bola en cada uno de los compartimentos (probabilidad $4/6$), y dos a que ambas bolas ocupen uno de los compartimentos (probabilidad $2/6$). Es decir, hay cuatro formas equivalentes de obtener una distribución uniforme, y dos de obtener una distribución menos uniforme, «más ordenada». La probabilidad de cada una de las disposiciones particulares, como se habrá fijado, es $1/6$, lo que ocurre es que hay mayor número de disposiciones particulares que conducen a una distribución «más desordenada».

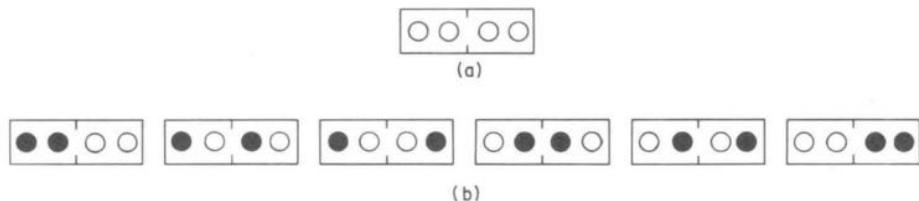


Fig. 13.3.

La entropía, S , como hemos indicado anteriormente, es proporcional al número de formas equivalentes de describir el estado de un sistema ($S = k \ln W$), por ello suele decirse que es una medida del grado de desorden del sistema. La palabra desorden, como ve, se utiliza

en el sentido de que cuanto mayor es el número de estados posibles (microestados), que producen el mismo estado global (macroestado), más desordenado está el macroestado y será más probable que lo encontremos en la naturaleza.

Quizá ahora le resulte más claro el enunciado de la segunda ley de la termodinámica: «*Los cambios espontáneos ocurren en la dirección en que aumenta la entropía del universo*». Puede también que esté en condiciones de justificar por qué un gas encerrado en un recipiente conectado a otro vacío se expande al abrir la llave que comunica ambos recipientes, y en cambio, el gas contenido en dos recipientes es poco probable que se concentre en uno solo de ellos, o por qué la baraja que habíamos dejado caer no tiende a ordenarse y volver a nuestras manos. Pruebe a hacerlo.

Quizá se haya preguntado por qué utilizamos como magnitud termodinámica S, y no directamente W. Por varias razones, entre otras porque las funciones logarítmicas son mucho más útiles a la hora de su manejo. Si W varía, por ejemplo, entre el valor 2 y el valor 3.000.000, S varía sólo entre el valor 0,95 y 20,6. Es decir, una representación gráfica en función de S es mucho más informativa que en función de W. Por otra parte, los números de posibilidades, W_T , de dos estados diferentes son multiplicativos, es decir, $W_T = W_1 \cdot W_2$, mientras que las funciones logarítmicas son aditivas, $S_T = k \ln(W_1 W_2) = k \ln W_1 + k \ln W_2 = S_1 + S_2$. La entropía es una función aditiva, del mismo modo que lo eran la energía libre y la entalpía.

13.5.3. Tercera ley de la Termodinámica

A partir de la interpretación molecular de la entropía dada por Boltzmann puede pensarse que en un cristal perfecto a la temperatura del cero absoluto todas las partículas deben estar ordenadas en la red cristalina, ya que no pueden tener energía térmica de vibración a dicha temperatura, por lo que la entropía debe ser nula. Esta es la tercera ley de la termodinámica enunciada por Planck en 1913, y que dice: La entropía de una sustancia pura, perfectamente cristalina, es cero en el cero absoluto de temperatura. Esta ley nos permite obtener valores absolutos de entropía, y no relativos, como en el caso de ΔE y ΔH . Fíjese bien que el valor cero de entropía se ha definido a la temperatura de 0 K, y no a 298 K, por lo que la entropía de un

elemento a 298 K no es cero, como puede comprobar en la cuarta columna de la tabla 13.1, donde se recogen los valores de S° para algunos elementos y compuestos importantes.

Compare los datos de esta tabla. Fíjese que, como era de esperar, la entropía es muy pequeña en los sólidos atómicos [C (diamante), por ejemplo], ya que, como vimos en el Tema 12, en estos sólidos los átomos están fuertemente sujetos en los nudos del retículo; es un poco mayor en los metales, Sn, por ejemplo, y mayor aún, en general, en los sólidos iónicos [ClNa(s)], ya que la existencia de iones distintos en el retículo cristalino implica un mayor grado de desorden.

Por otra parte, la entropía aumenta, en general, según la secuencia sólidos, líquidos, gases. Como es fácil de comprender, los sólidos y los líquidos aumentan de entropía al disolverse en un líquido, mientras que en la disolución de gases en líquidos hay una disminución de entropía. Vea, por ejemplo, los datos del metanol.

La entropía aumenta con la masa dentro de una serie de compuestos semejantes [compruebe los datos para el F₂(g), Cl₂(g), Br₂(g) e I₂(g)] y con la complejidad química [compare los valores normales de entropía del ClNa(s), Cl₂Mg(s) y Cl₃Al(s)].

13.5.4. Cambios de entropía en las reacciones químicas

Al ser las entropías funciones de estado aditivas, podemos calcular el ΔS de una reacción química a partir de los ΔS de otra serie de reacciones, de modo semejante a como hacíamos en el caso de los ΔH . Asimismo, podemos calcular el ΔS° de una reacción a partir de los valores de S° de los productos y reactivos, aplicando la expresión:

$$\Delta S^\circ = \Sigma S^\circ \text{ (productos)} - \Sigma S^\circ \text{ (reactivos)} \quad [13.12]$$

13.5.5. Energía libre: criterio de espontaneidad

La condición de que la entropía del universo aumente es un criterio para predecir el sentido espontáneo de evolución de un sistema. Si el sistema está aislado, es decir, si no intercambia ni energía ni materia con el exterior, dicho criterio es adecuado, ya que en este caso indicaría que la entropía del sistema habría de aumentar en un

proceso espontáneo. Sin embargo, la mayoría de las reacciones químicas no son sistemas aislados, sino que intercambian energía con el medio ambiente, por lo que para calcular si la entropía del universo aumenta habríamos de medir no sólo la variación de entropía del sistema, sino también la de los alrededores, con los problemas que esto trae consigo. ¿Podremos expresar ese segundo sumando en función de alguna característica del sistema, y prescindir por tanto de examinar lo que ocurre en los alrededores del sistema? Como podrá comprobar en otros cursos más avanzados, esto es posible si se introduce una nueva función de estado, la **energía libre** * de Gibbs, que se define mediante la expresión:

$$G = H - TS \quad [13.13]$$

G tiene dimensiones de energía, y se mide en kJ/mol.

Para procesos químicos a presión y temperatura constante, la variación de energía libre, G , tomará la forma:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [13.14]$$

Recuerde que en una reacción a presión constante la variación de entalpía (ΔH), era igual al calor de la reacción (q), y que en una reacción reversible:

$$\Delta S = \frac{q}{T}; \quad \text{es decir,} \quad q = T\Delta S$$

Si sustituimos ambas expresiones en la ecuación [13.14], tendremos:

$$\Delta G = q - T\Delta S = q - q = 0 \quad [13.15]$$

Es decir, que en un proceso reversible, o lo que es semejante, en un proceso que ha alcanzado el equilibrio, $\Delta G = 0$.

En una reacción irreversible vimos que $\Delta S > q/T$, por lo tanto, de modo semejante al antes expuesto se deduce que $\Delta G < 0$. Resumiendo: *Cuando ΔG es negativo, esto es, cuando disminuye la energía libre, el proceso tiene lugar de forma espontánea, mientras que si ΔG es po-*

(*) Se llama energía libre de Gibbs, aunque en realidad corresponde a la entalpía libre.

sitivo, el proceso no tendrá lugar de forma espontánea. Por último, si $\Delta G=0$ el proceso ha alcanzado un estado de equilibrio.

Como comprobará, hemos conseguido un criterio de espontaneidad que sólo tiene en cuenta las características del sistema. Fijándonos en la expresión [13.14], vemos que para que ΔG sea negativo hay que tener en cuenta no sólo el desprendimiento de calor de la reacción, como pensaron Berthelot y Thomsen, sino también el aumento de entropía.

En efecto, si el cambio es exotérmico y va acompañado por un incremento en entropía, ambos factores favorecen la espontaneidad: $\Delta H(-)$; $\Delta S(+)$; $\Delta G=\Delta H-T\Delta S=(-)-T(+)$, y el cambio será espontáneo independientemente del valor absoluto de T . Si el cambio es endotérmico y va acompañado de un decrecimiento de entropía, ambos factores se oponen a la espontaneidad, ya que en este caso ΔG será positivo a cualquier temperatura. Cuando la temperatura juega un papel crítico es cuando ΔH y ΔS tienen el mismo signo. A la temperatura ambiente, el término entrópico suele ser pequeño, en general, bastante menor de 40 kJ/mol, por lo que el término entálpico suele ser el dominante, pero a temperaturas altas puede llegar a predominar el término entrópico. Debido a ello, en el interior de las estrellas, donde existen temperaturas superiores a 10^6 K ni siquiera existen átomos, sino núcleos y electrones independientes (el llamado estado de plasma).

En la tabla 13.3 se resumen los efectos de los signos de ΔH y ΔS sobre ΔG , y, por tanto, sobre la espontaneidad, o no, de un cambio químico.

TABLA 13.3

ΔS		
ΔH	+	-
+	ESPONTÁNEO SOLO A T ALTAS	NO ESPONTÁNEO A CUALQUIER T
-	ESPONTÁNEO A CUALQUIER T	ESPONTÁNEO SOLO A T BAJAS

Al ser la energía libre una función de estado es aditiva como ocurría con ΔH o ΔS , y por ello, para calcular el ΔG de una reacción química podemos, o bien utilizar la ecuación [13.14], si ΔH y ΔS de la reacción son conocidos, o bien los ΔG de otras reacciones que sumadas algebraicamente nos reproduzcan la reacción estudiada. Pero al igual que en el caso de la entalpía, nos resulta útil definir unas energías libres normales de formación.

13.5.6. Energías libres normales de formación

Se define la energía libre normal de formación de un compuesto puro como *el cambio de energía libre del proceso de formación de un mol de dicho compuesto en su estado normal, a partir de sus elementos en sus estados normales*. Se utiliza la misma definición de estado normal que para las entalpías, y como en éstas las energías libres normales de formación de los elementos en su forma física más estable serán nulas.

En la tabla 13.1 se recogen los valores de ΔG_f° para algunos compuestos importantes.

La energía libre normal de una reacción, ΔG° , puede calcularse ahora mediante la expresión:

$$\Delta G^\circ = \Sigma \Delta G_f^\circ(\text{productos}) - \Sigma \Delta G_f^\circ(\text{reactivos}) \quad [13.16]$$

además de como se indicó en el apartado anterior para el caso general de ΔG .

Recuerde que para que un proceso sea espontáneo ΔG debe ser negativo. Si se fija ahora en los datos de ΔG_f° contenidos en la tabla 13.1 podrá predecir qué compuestos serán estables con respecto a la descomposición en sus elementos en condiciones normales, y cuáles no. Serán estables aquellos para los que ΔG_f° es negativo, y tanto más estables cuando mayor sea el valor absoluto de ΔG_f° .

Fíjese que los valores de ΔH nos indican si una reacción química nos va a poder proporcionar energía o no; ΔG si va a ser o no espontánea, pero lo que la termodinámica no nos indica es si se va a llevar a cabo a una velocidad «razonable» o no. Esto pertenece al campo de la cinética química que estudiaremos en el Tema 15.

EXPLICACIONES COMPLEMENTARIAS

13.4. Las entalpías de formación de numerosos compuestos químicos se encuentran tabuladas en obras especiales, pero, en casi todos los casos, a la temperatura de referencia de 298° K. Estos valores son de gran utilidad, pues permiten calcular, por aplicación de la Ley de Hess, la variación de entalpía de muchísimas reacciones químicas. Este cálculo es válido sólo para la misma temperatura, esto es, para 298° K. En muchas reacciones químicas interesa conocer la variación de entalpía a temperaturas muy distintas, por ejemplo, a temperaturas elevadas, del orden de 500 a 1.000° C, a las que se realizan muchos procesos industriales. Para ello se utiliza la expresión:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

cuya deducción puede verse en la referencia 4 ó en la referencia 15, y en la que ΔH_T y ΔH_{298} son, respectivamente, las variaciones de entalpía a la temperatura deseada T y 298° K, siendo $\Delta C_p = C_p(\text{productos}) - C_p(\text{reactivos})$, la variación de la capacidad calorífica molar, a presión constante, del proceso de reacción. Las capacidades caloríficas de las sustancias dependen también de la temperatura, por lo que el cálculo exacto de ΔH_T suele ser difícil de hacer, en particular por falta de datos. Sin embargo, se comete poco error suponiendo ΔC_p independiente de la temperatura, o incluso si la temperatura T no es muy diferente de 298° K, suponiendo $\Delta H_T \approx \Delta H_{298}$, puesto que ΔC_p suele ser pequeño, de unas decenas de calorías/grado.mol, como mucho, con lo que la variación de ΔH suele ser bastante menor de 1 kcal/mol por cada 100° K de variación de la temperatura.

13.5. Es conveniente insistir en que los razonamientos termodinámicos sólo sirven para predecir la dirección espontánea de una reacción química, pero no nos dicen nada de la rapidez con que se llevará a cabo. Por esto, muchos procesos que, según la variación de energía libre, deberían ser espontáneos, no se realizan debido a que su velocidad es muy pequeña. Por ejemplo, la energía libre de formación del benceno es positiva (30 kcal/mol), así como la de casi todos los hidrocarburos etilénicos, acetilénicos y aromáticos. Por tanto, la descomposición del benceno (o de cualquier otro de los hidrocarburos cita-

dos) en sus elementos debería producirse espontáneamente. Sabemos que esto no ocurre; el benceno puede tenerse años en el laboratorio sin que le pase nada. Esto es, debido a que la velocidad de descomposición, a la temperatura ambiente, es extremadamente pequeña.

Lista de términos significativos, conceptos y principios utilizados en este Tema

<i>Introducidos en temas anteriores</i>	<i>Introducidos en este tema</i>
<ul style="list-style-type: none"> — Ecuación de estado. — Energía. — Calor. — Trabajo. — Calor de reacción. — Calor de formación. — Estados de referencia o estado normal de un elemento o compuesto. — Energía de disociación. 	<ul style="list-style-type: none"> — Sistema. — Alrededores. — Sistema aislado. — Sistema cerrado. — Sistema adiabático. — Sistema abierto. — Función de estado. — Variables extensivas. — Variables intensivas. — Propiedades macroscópicas. — Principio de conservación de la energía (1.^a ley de la Termodinámica). — Energía interna. — Ley de conservación de la materia. — Entalpía. — Proceso exotérmico. — Proceso endotérmico. — Ley de Hess. — Entalpías normales de formación de una sustancia. — Proceso espontáneo. — Entropía. — Proceso reversible. — Proceso irreversible. — Segunda ley de la Termodinámica. — Tercera ley de la Termodinámica. — Energía libre de Gibbs. — Energía libre normal de formación.

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 13.1. De los siguientes enunciados, señale los que considere correctos. Son funciones de estado:
- La temperatura.
 - El calor.
 - La presión.
 - La entalpía.
 - La energía interna.
- 13.2. Emparejar los términos de la izquierda con las afirmaciones de la columna de la derecha.
- | | |
|--------------------------------|--|
| a) Variación de energía | 1) Es igual al calor absorbido o cedido por el sistema cuando se efectúa una reacción a presión constante. |
| b) Calor de formación. | 2) Es igual a $\Delta H - T\Delta S$, cuando la reacción ocurre a P y T constantes. |
| c) Calor de combustión. | 3) Es igual al calor absorbido o cedido por el sistema, cuando el proceso ocurre a volumen constante. |
| d) Variación de energía libre. | 4) Es igual a la variación en entalpía producida al formarse una sustancia a partir de sus elementos, a presión constante, encontrándose todas las sustancias en sus estados de referencia o estándar. |
| e) Variación de entalpía. | 5) Es igual a la variación de entalpía producida al reaccionar una sustancia, con oxígeno, a presión constante, encontrándose todas las sustancias en sus estados de referencia o estándar. |

13.3. Dada la reacción:



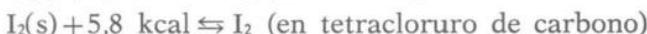
de las siguientes afirmaciones, señale las que considere correctas.

- a) El valor positivo de ΔH indica que la reacción es endotérmica.
- b) En iguales condiciones de reacción, el hidrógeno atómico debe ser mejor combustible que el hidrógeno molecular.
- c) Dado el valor positivo de ΔH , podemos afirmar que la reacción será espontánea de izquierda a derecha.
- d) La reacción será espontánea de derecha a izquierda.
- e) El valor de ΔH no es un dato suficiente para afirmar el sentido de espontaneidad de una reacción.

13.4. De los siguientes enunciados, señale los que considere correctos. Qualitativamente podemos predecir que:

- a) El crecimiento de un árbol (transformación de moléculas de CO_2 y H_2O en celulosa y otros componentes orgánicos polímeros) será un proceso no espontáneo, ya que es un proceso endotérmico, y conduce además a un estado más ordenado.
- b) La destrucción de un bosque por un incendio (transformación de moléculas orgánicas grandes en CO_2 y H_2O) será un proceso espontáneo, ya que es un proceso exotérmico, y que conduce a un estado más desordenado.
- c) La formación de ciclopentano, a partir de grafito e hidrógeno gaseoso (en sus estados estándar) será un proceso espontáneo, ya que es un proceso exotérmico y conduce a un estado más ordenado.

13.5. Dadas las reacciones de disolución del $\text{I}_2(\text{s})$ en alcohol, tetracloruro de carbono y benceno:



y suponiendo que el aumento de desorden es igual en los tres procesos de disolución, señale, de las siguientes afirmaciones, las que considere correctas:

- El $I_2(s)$ es más soluble en Cl_4C que en alcohol o benceno.
- El $I_2(s)$ es más soluble en alcohol que en tetracloruro de carbono o benceno.
- El orden de mayor a menor solubilidad será:



- El orden de mayor a menor solubilidad será:



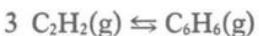
- 13.6. Dadas las entalpías normales de formación ΔH_f° y las energías libres normales de formación ΔG_f° de los compuestos que se describen a continuación:

	$H_2O(g)$	$NO_2(g)$	$NH_3(g)$	$SH_2(g)$
$\Delta H_f^\circ(kJ/mol)$	— 241,84	33,85	— 46,16	— 20,17
$\Delta G_f^\circ(kJ/mol)$	— 228,61	51,84	— 16,65	— 33,01

de las siguientes afirmaciones, señale las que considere correctas.

- Energéticamente, el $H_2O(g)$ es más estable que sus elementos de partida.
- La más estable de todas las sustancias de la tabla es el $H_2O(g)$.
- La más inestable de todas las sustancias de la tabla es el $NO_2(g)$.
- El $H_2O(g)$ tiende a descomponerse espontáneamente en $H_2(g)$ y $O_2(g)$.
- El $NO_2(g)$ tiende a descomponerse espontáneamente en sus elementos de partida.

- 13.7. Los calores de formación del acetileno y del benceno en estado gaseoso a 25° C y presión normal son: 54 y 20 kcal/mol, respectivamente. Con esto puede deducirse que la variación de entalpía, ΔH (en kcal), de la reacción:



en las mismas condiciones de presión y temperatura será:

- a) 34 b) -34 c) 142 d) -142

- 13.8. Dadas las reacciones:



de las siguientes afirmaciones señale las que considere correctas.

- a) Un mol de moléculas de $\text{H}_2(\text{g})$ y $1/2$ mol de moléculas de $\text{O}_2(\text{g})$ poseen un exceso de energía de 57,8 kcal respecto a un mol de moléculas de agua en estado gaseoso.
- b) El ΔH de formación de agua líquida a partir de hidrógeno y oxígeno en estado gaseoso es igual a -68,3 kcal/mol.
- c) Se requieren 10,5 kcal para evaporar un mol de agua líquida.
- 13.9. La reacción llamada de la termita es espectacular y muy exotérmica. Se trata de la reacción entre óxido férrico (Fe_2O_3) y aluminio metálico, que produce en pocos segundos hierro fundido al rojo blanco y óxido de aluminio (Al_2O_3). Partiendo de los siguientes datos:



determinar la cantidad de calor (en kcal) que se desprende cuando 320 g de Fe_2O_3 reaccionan con la cantidad necesaria de aluminio metálico. (Pesos atómicos aproximados: Fe=56, O=16.)

- 13.10. Hallar la entalpía aproximada de formación del CH₃OH en estado gaseoso, sabiendo que las energías medias de enlace son: C—H 99,5 kcal/mol; O—H 110,8 kcal/mol; C—O 82,3 kcal/mol, y que ΔH_f° de los átomos de los elementos que intervienen son: C(g) 171,7 kcal/mol; H(g) 52,1 kcal/mol; O(g) 59,2 kcal/mol.

ACTIVIDADES COMPLEMENTARIAS RECOMENDADAS

Si tiene suficiente tiempo, en las obras citadas en la Ref. 4, capítulo 8, o en la Ref. 15, puede profundizar un poco más sobre este tema.

Quizá le resulte interesante leer:

- En la Ref. 2, página 708, la exposición acerca de la vieja idea del calórico, y quienes convencieron a los científicos de la época de que el calor y el trabajo eran equivalentes, y ambos, formas de transferencia de energía.
- En el Ref. 5, página 83, las Fuentes de Energía.
- *Topics and Terms in Environmental Problems*, de J. R. Holum, Wiley-Interscience, New York, 1978.

Por otra parte, si dispone de tiempo, puede intentar hacer el siguiente ejercicio:

Los calores de fusión del hielo (a 0° C) y del cloroformo (CHCl₃) a su temperatura de fusión (-63,5° C) valen, respectivamente, 1,4 y 2,2 kcal/mol; mientras que los calores de vaporización del agua (a 100° C) y del cloroformo, a su temperatura de ebullición (+61,2° C), valen 9,7 y 7,0 kcal/mol, respectivamente. Calcular las variaciones de entropía para la fusión y la vaporización del agua y del cloroformo. ¿Qué conclusiones pueden obtenerse de la comparación de estos valores? Recuerde que en el agua sólida y líquida pueden existir asociaciones moleculares mediante la formación de enlaces de hidrógeno.

SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 13.1. Respuestas correctas: a), c), d y e).
- 13.2. Respuesta: (a) –(3); (b) –(4); (c) –(5); (d) –(2); (e) –(1).
- 13.3. Respuestas correctas: a), b), d) y e). La respuesta a) es correcta, ya que ΔH se define como H (productos) – H (reactivos). El valor positivo de ΔH indica que H (productos) > H (reactivos), es decir, debe darse calor al sistema para que reaccione. La reacción es endotérmica.

Para actuar como combustibles, tanto el hidrógeno atómico como molecular, han de combinarse con otra sustancia química. Puesto que el $H_2(g)$ no tiene capacidad para la formación de enlaces, debe romperse el enlace que forma la molécula, con el consiguiente consumo de energía (103,4 kcal), luego el $H_2(g)$ es peor combustible, proporciona menos calor de combustión que el $H(g)$. La respuesta b) es, por tanto, correcta.

El sentido de espontaneidad de una reacción depende del valor de ΔG (energía libre). ΔG y ΔH están ligados por la expresión $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. El valor de ΔH no es un dato suficiente, por tanto, para afirmar el sentido de espontaneidad de una reacción (respuesta e). Ahora bien, en la mayoría de las reacciones químicas ordinarias, el valor de $T\Delta S$ no suele superar en valor absoluto las 10 kcal; por ello, con bastante seguridad, puede afirmarse que aquellas reacciones cuyo ΔH sea negativo y bastante superior a 10 kcal en valor absoluto son espontáneas. En la reacción propuesta, dado el alto valor positivo de ΔH , no hay duda alguna: La reacción es espontánea de derecha a izquierda. Es correcta, por tanto, la respuesta d), e incorrecta la c).

- 13.4. Respuesta correcta: b). La respuesta c) es incorrecta, ya que, como indicamos en el ejercicio 13.3, todo proceso exotérmico no ha de ser necesariamente espontáneo, sino que dependerá del valor que posea ΔG , en el cual interviene como segundo factor el término $T\Delta S$. Si ambos factores son favorables (caso de la respuesta b), o desfavorables (caso de la respuesta a), es fácil predecir el sentido de espontaneidad. Sin embargo, en el caso

de la respuesta c), en la que uno de los factores es favorable (ΔH) y el otro desfavorable (ΔS), es necesario tener conocimiento, al menos aproximado, de los valores de ambos factores para predecir el valor de ΔG . En este caso concreto, aunque $\Delta H^\circ = -18,5$ kcal, el valor de $\Delta G^\circ = 9,2$ kcal, por lo que la formación de ciclopentano en las condiciones descritas no es un proceso espontáneo. La respuesta a) es incorrecta, ya que hemos de tener también en cuenta los cambios entálpicos y entrópicos de los alrededores. Todo proceso de la Naturaleza es espontáneo.

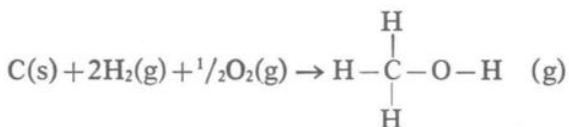
- 13.5. Respuestas correctas: b) y c). Si suponemos igual en los tres procesos el factor de desorden, ΔS , sólo es necesario tener en cuenta el valor de ΔH . El valor de ΔH (positivo en los tres procesos) no es favorable a la espontaneidad de ninguno de ellos. Se realizará con más facilidad, aunque no espontáneamente, el proceso cuyo valor de ΔH , al ser positivo, sea el más pequeño. Son incorrectos, por tanto, las respuestas a) y d).
- 13.6. Respuestas correctas: a), b), c) y e). La respuesta d) es incorrecta, ya que, como se deduce del valor de $\Delta G_f^\circ = -54,64$ kcal/mol, el $H_2O(g)$ es una sustancia muy estable (la más estable de todas las propuestas) y, por tanto, no tiende a descomponerse espontáneamente.
- 13.7. Respuesta correcta: d).
- 13.8. Respuestas correctas: a), b) y c). Para la respuesta b) recuérdese que el valor de ΔH de la 2.^a reacción propuesta será $\Delta H = -136,6$ kcal, y que en la reacción se han formado dos moles de $H_2O(l)$. La suma algebraica de las reacciones (1) y (2) en la forma (1)–(2) conduce a la respuesta c).
- 13.9. La reacción de la termita



se obtiene sumando algebraicamente las reacciones dadas como datos en la forma (1)–(2). El ΔH de esta reacción será, por tanto, $\Delta H = -400 - (-200) = -200$ kcal/mol, es decir, se desprende

den 200 kcal por cada mol de Fe_2O_3 que reaccione. 320 g son dos moles de Fe_2O_3 , por tanto se desprenderán $2 \cdot 200 = 400$ kcal al reaccionar 320 g de Fe_2O_3 con la cantidad necesaria de aluminio metálico.

- 13.10. Se desea calcular la entalpía de formación aproximada de la reacción:



que será igual a la suma de las entalpías de formación de los átomos de los elementos (en estado gaseoso) menos la suma de las correspondientes energías de los enlaces. Es decir:

$$\Delta H_f^\circ = 171,7 + \underline{4,52,1} + 59,2 - (\underline{3,99,5} + \underline{110,8} + \underline{82,3}) = -52,4 \text{ kcal/mol}$$

T E M A 1 4

Equilibrio químico

ESQUEMA RESUMEN

14.1 Introducción:

- Importancia del estudio de este tema.
- Objetivos generales a conseguir.

14.2. Naturaleza del equilibrio químico:

- Las reacciones químicas como procesos reversibles.
- Características del estado de equilibrio.
- Sistemas metaestables.

14.3. Constante de equilibrio:

- Expresión general.
- Empleo de concentraciones o de presiones parciales.
- Relación de la constante de equilibrio con la estequiometría de la ecuación química.

14.4. Equilibrios heterogéneos:

- Expresión de la constante de equilibrio en sistemas heterogéneos.

14.5. Predicción de la dirección de la reacción:

- Cociente de concentraciones (Q).
- Comparación del valor de Q con el de K y deducciones acerca de la dirección de la reacción.

14.6. Calculando constantes de equilibrio:

- A partir de las concentraciones de las sustancias en el equilibrio.
- A partir del valor de ΔG° de la reacción.
- A partir de las constantes de equilibrio de las reacciones parciales.

14.7. Variación de la constante de equilibrio con la temperatura:

- Expresión matemática de K_p en función de $1/T$.
- Cálculo de la constante de equilibrio de una reacción química a una temperatura T_2 , conocidos el valor de dicha constante a la temperatura T_1 , y el calor de reacción.

14.8. Alterando las condiciones de equilibrio: El principio de Le Chatelier.

- Factores principales que afectan a la composición de un sistema en equilibrio.
 - 14.8.1. Efecto de la temperatura.
 - 14.8.2. Efecto de un cambio en las concentraciones de las sustancias reaccionantes.
 - 14.8.3. Efecto de la variación del volumen.
 - 14.8.4. Efecto de la variación de la presión.
 - 14.8.5. Efecto de los catalizadores.

14.9. Cálculos en equilibrios químicos; algunos ejemplos:

- Cálculo de K a partir de las concentraciones en el equilibrio.
- Cálculo de las concentraciones en el equilibrio a partir del valor de la constante de equilibrio.
- Etapas recomendadas a seguir en la resolución de ejercicios numéricos.
- Ejemplos.

OBJETIVOS

Objetivo general del tema: El objetivo general de este tema es el estudio de los principios que rigen el equilibrio químico y el análisis de los factores que influyen en el establecimiento del estado de equilibrio.

Objetivos específicos de aprendizaje

1. Describir las características del estado de equilibrio de una reacción reversible.
2. Distinguir entre sistemas metaestables y sistemas en equilibrio.
3. Dada una reacción química ajustada, escribir la expresión de su constante de equilibrio en términos de las concentraciones molares y presiones parciales de las sustancias que intervienen.
4. Predecir la dirección en la que procederá una reacción química dada comparando el valor del cociente de reacción Q con el de K_c .
5. Dado el valor para K_c de una reacción química, obtener el valor de K_p , y viceversa.
6. Dado el valor de K_c para una reacción, obtener el valor de K_c de la reacción inversa.
7. Escribir la expresión de la constante de equilibrio para una reacción heterogénea.
8. Calcular el valor de la constante de equilibrio a partir de las concentraciones en el equilibrio de los reactantes y/o productos.
9. Dado el valor numérico de la constante de equilibrio de una reacción, calcular las concentraciones en el equilibrio de los

reactantes y productos a partir de unas cantidades iniciales dadas.

10. Describir gráfica y algebraicamente la constante de equilibrio en función de los valores de ΔH° y T de la reacción.
11. Dado un equilibrio químico, aplicar el principio de Le Chatelier para predecir cómo varían las condiciones de equilibrio con:
 - a) una variación de la temperatura;
 - b) un cambio en las concentraciones de las sustancias reaccionantes;
 - c) una variación del volumen de reacción;
 - d) una variación de la presión;
 - e) la presencia de un catalizador.

14.1. INTRODUCCION

En el estudio de cualquier proceso químico, sobre todo si este proceso se piensa desarrollar a nivel industrial, es fundamental el conocimiento del rendimiento de su posible realización práctica. El rendimiento en muy variadas facetas: en la cantidad de producto obtenido, en el tiempo empleado para su obtención, etc. Es decir, en el proyecto de la mayoría de los procesos químicos industriales siempre subyace el mismo deseo: cómo obtener la mayor cantidad de producto en el menor tiempo posible y al mejor precio. De ahí la importancia que hemos dado a los cálculos estequiométricos, Tema 2, y al estudio de la tendencia de una reacción a producirse, Tema 13. En el Tema 2 expusimos cómo calcular las cantidades necesarias de ciertos reactivos para obtener determinados productos. Para ello suponíamos que las sustancias reaccionantes se convertían totalmente en productos, si bien, a veces, intervenía en el cálculo un factor corrector que denominábamos rendimiento de la reacción y que tenía más relación con la impureza de los productos empleados que con el hecho de que en la mayoría de las reacciones químicas la conversión de los reactivos en productos no es completa, sino que, al cabo de cierto tiempo, más o menos largo, se llega a un estado de equilibrio en el que coexisten determinadas cantidades de reactivos y de productos. El conocimiento de dichas cantidades es de gran interés para el cálculo del posible rendimiento en cantidad de producto obtenido.

Por otra parte, es de gran importancia la comprensión de los factores que influyen en el establecimiento del estado de equilibrio, ya que muchas veces podemos estar interesados en minimizar la influencia

de una reacción no deseada o en fomentar una reacción favorable, y esto no sólo en la industria química. Piense que en los organismos vivos existen muchos procesos de equilibrio químico que son responsables de su bienestar. Por ejemplo, la acidez (o basicidad) de la sangre se mantiene dentro de unos estrechos límites por el concurso de varias reacciones opuestas. Asimismo, en el complicado proceso de la fotosíntesis intervienen también numerosos equilibrios químicos.

En este Tema vamos a complementar los razonamientos cualitativos acerca de la tendencia de una reacción a producirse, objeto del capítulo 13, con expresiones definidas y numéricas del grado de conversión de reaccionantes a productos. Estudiaremos los principios que rigen el equilibrio químico, la forma cuantitativa de expresarlo y cómo influyen sobre dicho equilibrio los principales factores externos, presión, temperatura, etc. Todo esto lo apoyaremos con algunas aplicaciones sencillas y con la resolución de algunos ejercicios numéricos.

Los conceptos que se manejan en este Tema son relativamente sencillos. Sin embargo, suele presentar bastantes dificultades la resolución de problemas numéricos sobre equilibrios químicos, por lo que es muy conveniente que dedique a ellos la máxima atención. Tenga en cuenta que las reacciones en equilibrio son importantes en la mayor parte de las áreas de la química y que los cálculos basados en el equilibrio químico habrá de utilizarlos en bastantes de los Temas que estudiará posteriormente (cambios de estado, reacciones ácido-base, precipitación de sustancias, reacciones redox, etc.).

14.2. NATURALEZA DEL EQUILIBRIO QUIMICO

En un sistema químico las sustancias reaccionantes pueden combinarse entre sí para formar los productos de la reacción, pero, a su vez, estos productos pueden reaccionar entre sí y regenerar los reactivos. Desde este punto de vista, las reacciones químicas son procesos reversibles, lo que indicamos mediante las fechas (\rightleftharpoons) situadas entre los dos miembros de la correspondiente ecuación estequiométrica. Como consecuencia de ello, hay condiciones de concentración y temperatura bajo las cuales los reactivos y los productos coexisten en equilibrio.

Un modo de aproximarnos al conocimiento del equilibrio químico es fijarnos en algunos experimentos. Nos vamos a fijar en una reacción química sencilla, como, por ejemplo, la descomposición del tetróxido de dinitrógeno, N_2O_4 , en dióxido de nitrógeno NO_2 .

Si en un recipiente vacío de un litro de volumen introducimos 0,1000 moles de N_2O_4 y lo calentamos, por ejemplo, a 150° C, manteniendo dicha temperatura constante durante toda la experiencia, observamos que, a medida que pasa el tiempo, tiene lugar un cambio de tonalidad en el interior del recipiente. Al principio el gas introducido era incoloro, y con el tiempo empieza a adquirir un color pardo-rojizo. Por análisis químico puede comprobarse que el tetróxido de dinitrógeno incoloro se está transformando en dióxido de nitrógeno, NO_2 , especie con número impar de electrones, de color pardo-rojizo. Si seguimos observando veremos que, al cabo de un cierto tiempo, la intensidad del color no se acrecienta, al menos aparentemente, sino que parece haber alcanzado un valor constante, un estado de equilibrio. En éste momento podemos extraer una mezcla de la muestra gaseosa y comprobar, además de las sustancias presentes, N_2O_4 y NO_2 , las cantidades de ambas sustancias en el equilibrio. Encontraremos que la concentración en el equilibrio de N_2O_4 es de 0,0101 moles/litro, y la de NO_2 es de 0,1798 moles/litro.

Una sola experiencia no puede conducirnos generalmente a ninguna conclusión aceptable, por ello vamos a repetir el proceso anterior introduciendo ahora 0,1000 moles de NO_2 en vez de N_2O_4 (g). Calentemos el recipiente de reacción hasta alcanzar la misma temperatura del experimento primero, 150° C, y observemos de nuevo. Comprobaremos que ahora el color pardo-rojizo inicial, debido al NO_2 , va disminuyendo de intensidad (parte del NO_2 se está transformando en N_2O_4 , incoloro), y al cabo de un cierto tiempo adquiere una tonalidad constante. El análisis de una nueva mezcla gaseosa en equilibrio nos indicará que la concentración en el equilibrio de N_2O_4 es ahora de 0,0028 moles/litro, y la de NO_2 de 0,0944 moles/litro.

En el primer experimento, el N_2O_4 se descompone en NO_2 , según la ecuación $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$, y en el segundo es el NO_2 el que se recombinan para formar N_2O_4 , según la ecuación $2NO_2 \rightarrow N_2O_4$.

¿Qué ocurrirá si introducimos en el recipiente una mezcla de 0,1000 moles de N_2O_4 y 0,1000 moles de NO_2 ? En este caso observamos también cambios en la tonalidad de la mezcla de gases (en nuestro

ejemplo se acrecienta) hasta obtener una coloración constante con el tiempo. Las concentraciones en el equilibrio se recogen en la última fila de la Tabla 14.1.

TABLA 14.1

Concentraciones (en moles/litro) de las sustancias que intervienen en la reacción de descomposición o formación del N_2O_4
($T=150^\circ C$)

	Concentración inicial (moles/litro)		Concentración en el equilibrio (moles/litro)		Cambio en la concentración (moles/litro)	
	[$N_2O_4(g)$]	[$NO_2(g)$]	[$N_2O_4(g)$]	[$NO_2(g)$]	[$N_2O_4(g)$]	[$NO_2(g)$]
Experimento 1 ...	0,1000	0,0000	0,0101	0,1798	-0,0899	+0,1798
Experimento 2 ...	0,0000	0,1000	0,0028	0,0944	+0,0028	-0,0056
Experimento 3 ...	0,1000	0,1000	0,0208	0,2583	-0,0792	+0,1583

Fíjese que el cambio en el número de moles de NO_2 (columna 7 de la Tabla 14.1) es prácticamente el doble que el del N_2O_4 (columna 6 de dicha Tabla).

Tan importante como la obtención de datos experimentales fiables es el posterior estudio de estos datos. Para ello suelen ser de gran ayuda las representaciones gráficas. En la figura 14.1 representamos cómo varían las concentraciones de los reactantes y de los productos con el tiempo de reacción durante los tres experimentos expuestos. (Para el experimento número 2 se debe utilizar una escala de ordenadas más adecuada. Hemos mantenido la misma escala en la representación de los datos de los tres experimentos para facilitar la comparación de éstos y evitar, por otra parte, la reproducción en el texto de figuras demasiado grandes.)

La observación de la Figura 14.1 nos conduce a dos primeras conclusiones:

1.^a En ninguno de los experimentos se consume completamente la cantidad de reactante o producto, sino que se alcanza un estado de equilibrio.

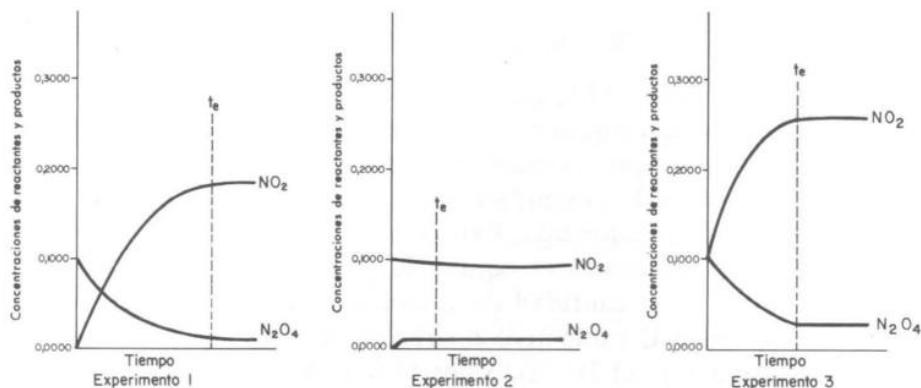


Fig. 14.1. Variación de las concentraciones de NO_2 y N_2O_4 con el tiempo de reacción.

2.^a Basándonos sólo en las concentraciones de los reactantes y productos en el equilibrio, no parece haber ningún hecho común entre los tres experimentos.

A pesar de estas conclusiones podemos intentar comprobar si existe una relación matemática que dé sentido a los datos obtenidos en el equilibrio. En la Tabla 14.2 se recogen algunos de estos intentos.

TABLA 14.2

Concentraciones en el equilibrio	Relaciones matemáticas		
	$[\text{NO}_2] \cdot [\text{N}_2\text{O}_4]$	$2[\text{NO}_2]/[\text{N}_2\text{O}_4]$	$[\text{NO}_2]^2/[\text{N}_2\text{O}_4]$
Experimento 1 ...	$1,816 \cdot 10^{-3}$	35,60	3,200
Experimento 2 ...	$2,643 \cdot 10^{-4}$	67,42	3,183
Experimento 3 ...	$5,373 \cdot 10^{-3}$	24,84	3,208

En los tres experimentos expuestos, la expresión $[\text{NO}_2]^2/[\text{N}_2\text{O}_4]$ toma valores prácticamente idénticos para las concentraciones en el equilibrio. Dichos experimentos no son suficientes para establecer una ley; sin embargo, la realización de un mayor número de ellos, llevados a cabo también a 150°C , han conducido a la misma expresión constante:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} \quad (T = 150^\circ \text{ C}) \quad [14.1]$$

A esta relación se le conoce como constante de equilibrio.

Fíjese en la Figura 14.1, que en el equilibrio químico la composición de la mezcla no cambia con el tiempo y, por tanto, todas sus propiedades macroscópicas permanecen constantes. ¿Quiere esto decir que, una vez alcanzado el equilibrio, las moléculas individuales dejan de reaccionar? No ciertamente. Experimentalmente se ha comprobado que, si una vez alcanzado el equilibrio, $I_2 + H_2 \rightleftharpoons 2 IH$, se sustituye parte del I_2 por igual cantidad de I_2 radiactivo, los análisis químicos muestran que este I_2 radiactivo aparece con el tiempo, cada vez en mayor proporción en el IH . Esto nos indica, junto a la constancia de las propiedades macroscópicas, que el equilibrio químico es un equilibrio dinámico en el que se están produciendo dos reacciones opuestas a igual velocidad. Esta conclusión se resume, para la reacción general $A + B \rightleftharpoons C + D$, en la Figura 14.2. En general se encuentra que la velocidad de una reacción disminuye a medida que disminuyen las concentraciones de los reaccionantes. Al principio, al ser grandes las concentraciones de A y B, la velocidad de la reacción $A + B \rightarrow C + D$ también lo es. En cambio, al existir pocas moléculas de productos, la

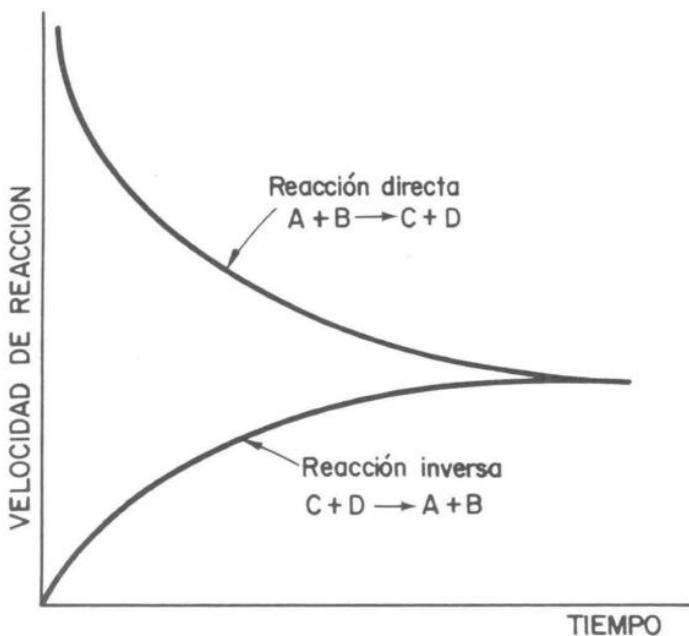


Fig. 14.2. Variación en función del tiempo de las velocidades directa e inversa de la reacción química $A + B \rightleftharpoons C + D$.

velocidad de la reacción inversa $C + D \rightarrow A + B$ será pequeña. Sin embargo, a medida que transcurre el tiempo, disminuye la concentración de los reactantes y aumenta la de los productos, y, como consecuencia, esto mismo les ocurrirá a las velocidades de las reacciones respectivas, hasta que llega un momento, al cabo de cierto tiempo, en que ambas velocidades se hacen iguales, tal como puede comprobarse en la Figura 14.2. La cinética química la estudiaremos con más detenimiento en el Tema siguiente.

Otra característica muy importante del estado de equilibrio químico es que la naturaleza y las propiedades de dicho estado son las mismas (a una temperatura dada), no importando cuál sea la dirección desde la que se ha alcanzado, es decir, independientemente de que se haya conseguido a partir de los productos solamente, o bien de los reactivos, o bien mediante mezclas de ambos, como hemos podido comprobar en los experimentos que detallamos anteriormente y cuyos datos recogimos en las Tablas 14.1 y 14.2.

Los sistemas químicos van espontáneamente hacia un estado de equilibrio del que solamente pueden ser alejados por alguna influencia externa, si bien, una vez que cesa ésta y se abandona al sistema a sí mismo, el sistema perturbado regresa a su estado de equilibrio.

En el tema anterior veíamos que se alcanzaba un estado de equilibrio cuando $\Delta G = 0$, es decir, que dicho estado representa una transacción entre dos tendencias opuestas: la de adquirir el estado de energía mínima y, a su vez, de máximo desorden o entropía.

A veces se pueden confundir los *sistemas metaestables*, en los cuales aparentemente no se produce ningún cambio desde el punto de vista macroscópico con los verdaderos equilibrios. Por ejemplo: una mezcla de H_2 y O_2 a la temperatura ordinaria no reacciona. Podríamos pensar que dicha mezcla se encuentra en equilibrio y, sin embargo, puede detonar y reaccionar a gran velocidad al acercarle una cerilla. Distinga entre estos falsos equilibrios, en los cuales no se cumplen las leyes del equilibrio, y los verdaderos.

14.3. CONSTANTE DE EQUILIBRIO

En el ejemplo expuesto sobre la disociación del tetróxido de dinitrógeno encontramos una expresión matemática, [14.1], para las con-

centraciones en el equilibrio de los reactantes y de los productos, que permanecía constante a una temperatura dada. A igual conclusión conduce la observación de los datos experimentales de otras muchas reacciones químicas. Si lo desea puede analizar los obtenidos por A. H. Taylor y R. H. Crist.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1377 (1941), para la reacción de formación de IH a partir de H₂ y I₂.

Si aplicamos estas deducciones al caso general de una reacción reversible, representada por la ecuación:



la expresión de la constante de equilibrio vendrá dada por:

$$K_c = \frac{[G]^g [H]^h \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad [14.3]$$

y la ley de equilibrio químico puede enunciarse de una manera general en la forma: el cociente entre los productos de las concentraciones de las sustancias que se forman y de los reaccionantes, elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, es una constante para cada reacción química, cuyo valor sólo depende de la temperatura.

Fíjese que las concentraciones a que se refiere la ley de equilibrio son las concentraciones de las sustancias una vez alcanzado el estado de equilibrio. Tenga cuidado al realizar problemas de tipo numérico en ese sentido. Por otra parte, al exponer los experimentos de nuestro ejemplo hemos insistido en que los llevábamos a cabo a una temperatura constante (150°C), y es que, como veremos en un próximo apartado, el valor de la constante de equilibrio depende de la temperatura a la que éste se alcance. Para la reacción N₂O₄(g) \rightleftharpoons 2NO₂(g), K_c=3,2 a 150°C; a 100°C el valor numérico de K_c es 0,36, y a 120°C es 0,9.

La ley de equilibrio sigue siendo válida si se pone en el numerador el producto de las concentraciones de las sustancias del primer miembro de la reacción, y en el denominador el de las del segundo miembro, lo único que cambia es el valor numérico que se obtiene, que en un caso es el inverso del otro. Para facilitar la consulta de las tablas de valores de constantes de equilibrio, existe un convenio internacional según el cual deben escribirse dichas constantes de modo

que figuren las concentraciones de los productos de la reacción en el numerador, y en el denominador las de los reactantes, esto es, según hicimos en la ecuación [14.3]. Escrita de esta forma, un valor elevado de la constante de equilibrio indica que la reacción directa tiene lugar de forma casi total, mientras que un valor muy pequeño indica que la reacción apenas se produce.

Es importante tener en cuenta que el valor numérico de la constante de equilibrio depende:

- De los coeficientes estequiométricos de la ecuación química correspondiente.
- Del sentido en que está escrita la ecuación correspondiente; y
- De las unidades que se usan para expresar las concentraciones de las sustancias.

Veámoslo:

a) La reacción reversible de disociación del N_2O_4 podemos describirla como:



o bien, como:



Las expresiones obtenidas para las constantes de equilibrio de estas ecuaciones serán, respectivamente:

$$K_1 = \frac{[\text{NO}_2(\text{g})]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})]} ; \quad K_2 = \frac{[\text{NO}_2(\text{g})]}{[\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})]^{\frac{1}{2}}}$$

De la comparación de estas expresiones es evidente que $K_2 = K_1^{\frac{1}{2}}$. Cuando una reacción química se multiplica por un número n , entero o fraccionario, la nueva constante de equilibrio es igual a la de la ecuación primitiva elevada a la potencia n .

b) En la reacción (1), indicada anteriormente, según que se escriba en la forma:



o bien en la forma:



resulta:

$$K_1 = \frac{[\text{NO}_2(\text{g})]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})]} ; \quad K_3 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})]}{[\text{NO}_2(\text{g})]^2}$$

Es evidente que $K_3 = 1/K_1$. Esta conclusión, por otra parte, puede deducirse del subapartado a), ya que la ecuación inversa es igual a la ecuación directa multiplicada por -1 .

c) Hasta ahora hemos utilizado las concentraciones en moles/litro de las sustancias que intervienen en la reacción, para expresar la constante de equilibrio (K_c), sin embargo, cuando se trata de reacciones entre gases es más cómodo emplear las presiones parciales de las sustancias gaseosas, y designar a la constante de equilibrio con el símbolo K_p . Si suponemos que dichas sustancias gaseosas cumplen la ecuación de los gases perfectos, podemos relacionar la presión parcial p_i , y la concentración, c_i , por medio de la expresión:

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT$$

con lo que la constante K_p de una reacción general entre gases, representada por la ecuación [14.2], tomará la forma:

$$K_p = \frac{p_G^g \cdot p_H^h \cdots [G]^g \cdot [H]^h \cdots (RT)^{g+h+\dots}}{p_A^a \cdot p_B^b \cdots [A]^a \cdot [B]^b \cdots (RT)^{a+b+\dots}} = K_c (RT)^{\Delta\nu} \quad [14.4]$$

donde $\Delta\nu$ es la diferencia entre los coeficientes esteoquímicos de los productos y de los reactantes, $\Delta\nu = (g+h+\dots) - (a+b+\dots)$, es decir, $\Delta\nu$ es el aumento global del número de moles por efecto de la reacción.

Como vemos, el valor de la constante de equilibrio depende de las unidades que se usen para expresar las concentraciones de las sustancias (moles/litro o unidades de presión), si bien es muy fácil obtener uno a partir del otro mediante la ecuación [14.4].

Estrictamente hablando, las constantes de equilibrio sólo son válidas para gases ideales o disoluciones ideales. Para los gases reales (todos los gases a presiones relativamente altas lo son), o bien en disoluciones concentradas (que no suelen ser ideales), puede aplicarse la ley del equilibrio utilizando, en lugar de concentraciones o de las presiones parciales, las llamadas *actividades*. Para la ecuación general [14.2] la constante de equilibrio tomará la forma:

$$K = \frac{(a_G)^g(a_H)^h \dots}{(a_A)^a(a_B)^b \dots} \quad [14.5]$$

donde los símbolos *a* representan los cocientes entre las actividades en el equilibrio de las sustancias y sus respectivas actividades en un estado estándar elegido. La actividad de una sustancia puede considerarse como una especie de concentración efectiva, o bien de presión parcial efectiva, y al estar referida a un estado estándar es un número sin dimensiones, por lo que K_a es también adimensional. La constante de equilibrio K_a es la que verdaderamente permanece constante al variar la presión o la concentración de las sustancias en equilibrio, no obstante, para los cálculos que vamos a hacer en este curso pueden utilizarse algunas aproximaciones. Así, por ejemplo, las actividades de los sólidos o líquidos puros, o de los disolventes en disoluciones diluidas pueden tomarse iguales a 1. Para los gases, sus actividades son aproximadamente iguales a sus presiones parciales en atmósferas. Para los solutos de disoluciones diluidas las actividades pueden tomarse aproximadamente iguales a sus molaridades. Fíjese que las constantes de equilibrio así obtenidas vendrán afectadas con un índice de error. Sin embargo, dicho error es aceptable dentro del grado de precisión con el que realizamos los cálculos durante este curso, por lo que utilizaremos en vez de la expresión [14.5], las anteriormente deducidas para K_c y K_p .

14.4. EQUILIBRIOS HETEROGENEOS

Hasta ahora todos los ejemplos que hemos visto al estudiar el equilibrio químico correspondían a sistemas homogéneos, es decir, que constaban de una sola fase (mezclas de gases). Veamos ahora cómo se aplica la ley del equilibrio a los sistemas donde existe más de una fase, como por ejemplo, gas y sólido, o líquido y sólido.

Consideremos, por ejemplo, la reacción de oxidación del hierro por medio del vapor de agua, a cierta temperatura, en una vasija cerrada:



$$K = \frac{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{} a_{\text{H}_2}^4}{a_{\text{Fe}}^3 a_{\text{H}_2\text{O}}^4}$$

pero de acuerdo con las aproximaciones anteriormente expuestas:

$$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1; \quad a_{\text{H}_2}^4 = p_{\text{H}_2}^4; \quad a_{\text{Fe}}^3 = 1^3 = 1; \quad a_{\text{H}_2\text{O}}^4 = p_{\text{H}_2\text{O}}^4$$

por lo que la constante de equilibrio se reduce a:

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2}^4}{p_{\text{H}_2\text{O}}^4}$$

Es decir, que en la expresión de la constante de equilibrio de los sistemas heterogéneos sólo figuran las presiones parciales, o concentraciones, de las sustancias gaseosas o disueltas, que no coexisten en forma condensada pura en el sistema. Ejemplos de equilibrios heterogéneos son los cambios de estado que estudiaremos en el Tema 16, y los equilibrios de solubilidad que veremos en el Tema 20.

14.5. PREDICCION DE LA DIRECCION DE LA REACCION

La expresión de la constante de equilibrio y su valor numérico nos proporcionan un medio para predecir qué sucederá si se mezclan sustancias que teóricamente pueden reaccionar. Para ello se formula un cociente de concentraciones que tiene la misma expresión que la constante de equilibrio, y que frecuentemente se designa por el símbolo Q. Para la reacción general [14.2] este cociente de reacción será:

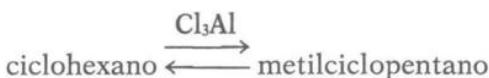
$$Q = \frac{[\text{G}]^g [\text{H}]^h \dots}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b \dots} \quad [14.6]$$

y si se calcula para concentraciones *no de equilibrio*, su valor, comparado al de K_c nos indicará la dirección en la que ocurrirá la reac-

ción. Así, si $Q < K_c$ las concentraciones en ese momento de los productos frente a la de los reactivos, son más pequeñas de lo que se espera para el estado de equilibrio, luego para alcanzar éste, deben aumentar. La reacción ocurrirá en la dirección de formarse más productos a partir de los reactivos (\rightarrow), hasta que $Q = K_c$. Por el contrario, si $Q > K_c$, la reacción procederá en la dirección de derecha a izquierda.

Veámoslo con un ejemplo:

El ciclohexano en presencia de Cl_3Al se transforma en metilciclopentano:



La constante de equilibrio de esta reacción a 25°C es igual a 0,143. ¿Qué sucederá si preparamos en el laboratorio una disolución que sea 0,500 molar en ciclohexano y 0,200 molar en metilciclopentano?

Calculemos el valor de Q para estas concentraciones:

$$Q = \frac{[\text{metilciclopentano}]}{[\text{ciclohexano}]} = \frac{0,200}{0,500} = 0,400$$

Al ser $Q > K_c$, parte del metilciclopentano se transformará en ciclohexano. La reacción continuará hasta que $Q = K_c = 0,143$.

14.6. CALCULANDO CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Hasta ahora hemos justificado la existencia y la forma de la constante de equilibrio como una consecuencia de hechos experimentales. Sin embargo, es posible deducirla a partir de otras propiedades medibles de las sustancias químicas. Las consideraciones termodinámicas que hemos discutido en el tema anterior, y los métodos de la cinética de reacción, que veremos en el tema siguiente, sitúan a la constante de equilibrio sobre unas bases más firmes.

Por razonamientos termodinámicos que aquí no vamos a exponer (*), puede demostrarse que, para una reacción química en fase

(*) Puede consultar la referencia 2 y 4.

gaseosa, representada por la ecuación [14.2], la variación de la energía libre, ΔG , viene dada por la expresión:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p_G^g p_H^h}{p_A^a p_B^b} \quad [14.7]$$

en donde ΔG° es la variación de la energía libre en condiciones normales, tal como vimos en el Tema 13. En dicho Tema vimos también que en un estado de equilibrio $\Delta G = 0$, es decir, que si en la ecuación [14.7] sustituimos las presiones parciales por las correspondientes al equilibrio, dicha ecuación se transforma en:

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{p_G^g p_H^h}{p_A^a p_B^b} \right)_{\text{eq}}$$

es decir:

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

que también puede ponerse en la forma:

$$\Delta G^\circ = -2,303RT \log K_p \quad [14.8]$$

Recuerde que ΔG° es independiente de las concentraciones de las sustancias en cualquier experimento real, por el modo en que fue definida (para unas condiciones estándar), por consiguiente K_p también lo será, como ya habíamos deducido a partir de los datos experimentales de concentraciones en el equilibrio. Sin embargo, ΔG° se define para una temperatura dada y toma distintos valores para temperaturas diferentes (como recordará los valores tabulados suelen haberse medido a 298 K), por lo que también dependerá de la temperatura el valor de K_p .

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, las constantes de equilibrio pueden calcularse bien a partir de las medidas de las concentraciones en el equilibrio, o bien a partir del valor de ΔG° de la reacción.

Por el primer método a veces es difícil obtener los valores de K_p , ya que no siempre es fácil conocer cuándo se ha alcanzado realmente el equilibrio, o bien, medir las concentraciones en el equilibrio cuando

éstas son muy pequeñas. Si intentamos medir la constante de equilibrio de la reacción:



a temperatura ambiente, nos encontramos que aparentemente el hidrógeno y el oxígeno no reaccionan, y podríamos deducir que K_p tiene un valor muy bajo a dicha temperatura. Sin embargo, si calentamos un poco para iniciar la reacción, descubrimos que ésta ocurre hasta prácticamente su totalidad, actualmente se conoce que $K_c = 9,1 \cdot 10^{80}$, de tal modo que las proporciones de hidrógeno y oxígeno, en el equilibrio, son tan extremadamente pequeñas que no pueden detectarse por métodos químicos (aunque sí por otros métodos). Para estos casos puede utilizarse la ecuación [14.8], y calcular el valor de la constante de equilibrio a partir del valor de ΔG° para dicha reacción.

Fíjese que la ecuación [14.8] puede utilizarse también, y así suele hacerse, para calcular ΔG° , a partir de las medidas experimentales de K_p . Así es como se han determinado la mayoría de los valores de ΔG° , de las reacciones químicas, y a partir de ellos, las energías libres de formación, ΔG_f° , que se encuentran tabuladas.

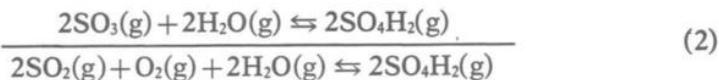
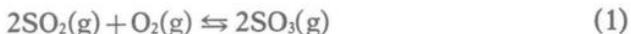
La constante de equilibrio de una reacción suma algebraica de otras, puede calcularse a partir de las constantes de equilibrio de las reacciones parciales. Consideremos la reacción de obtención de ácido sulfúrico, a partir del dióxido de azufre:



cuya constante de equilibrio será:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_4\text{H}_2]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2] [\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Esta reacción se lleva a cabo en varios pasos; un posible modo de obtenerla es a partir de las siguientes reacciones parciales:



Las constantes de equilibrio de estas reacciones parciales son, respectivamente:

$$K_1 = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} ; \quad K_2 = \frac{[\text{SO}_4\text{H}_2]^2}{[\text{SO}_3]^2 [\text{H}_2\text{O}]^2}$$

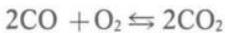
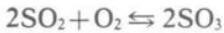
Como puede comprobar:

$$K_c = K_1 \cdot K_2$$

Calcule, por ejemplo, la constante de equilibrio de la reacción:



a partir de las constantes correspondientes a las reacciones:



De estos y otros muchos ejemplos, puede concluirse que la constante de equilibrio de una reacción global es igual al producto de las constantes de equilibrio correspondientes a los procesos parciales, y extraer también otra conclusión importante, y es que la constante de equilibrio de un proceso es independiente del número de reacciones parciales que sean necesarias para su obtención.

Otro modo de obtener las constantes de equilibrio de una reacción suma algebraica de otras es mediante la ecuación [14.8], una vez obtenido el valor de ΔG° de la reacción global a partir de los valores de ΔG° de las reacciones parciales, según vimos en el Tema 13.

14.7. VARIACION DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO CON LA TEMPERATURA

Como hemos ya señalado en repetidas ocasiones en los apartados anteriores, el valor de la constante de equilibrio de una reacción química dada, depende de la temperatura a la que tenga lugar dicha reacción. En este apartado vamos a deducir una expresión matemática que nos va a indicar qué tipo de dependencia existe entre ambas variables, y cómo podemos calcular la constante de equilibrio de una

reacción a una temperatura T_2 , conocido el valor de dicha constante a la temperatura T_1 y el calor de reacción.

En el apartado anterior vimos que:

$$\Delta G^\circ = -2,303RT \log K_p$$

Por otra parte, en el Tema 13 establecimos la ecuación:

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

Si dividimos esta última expresión por el factor $-2,303 RT$, tendremos:

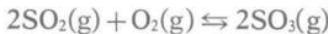
$$\log K_p = \frac{-\Delta G^\circ}{2,303 RT} = \frac{-\Delta H^\circ}{2,303 RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2,303 R} \quad [14.9]$$

Tanto el calor de la reacción, ΔH° , como la entropía de la reacción, ΔS° , suelen variar muy poco con la temperatura, por lo que, en primera aproximación, pueden suponerse constantes, con lo que la ecuación [14.9] puede escribirse en la forma:

$$\log K_p = \frac{-\Delta H^\circ}{2,303 RT} + \text{constante} \quad [14.10]$$

es decir, que el logaritmo de la constante de equilibrio K_p es una función lineal del inverso de la temperatura absoluta ($1/T$). Fíjese que la pendiente de la recta representada por la ecuación [14.10] es igual a $-\frac{\Delta H^\circ}{2,303 R}$, y la ordenada en el origen $\frac{\Delta S^\circ}{2,303 R}$. Esto es muy importante, ya que permite utilizar la ecuación [14.10] para calcular calores de reacción, que no pueden medirse experimentalmente.

Como ejemplo calcule el valor de ΔH° y ΔS° de la reacción:



a partir de los datos de la siguiente tabla:

T(K)	800	900	1.000	1.100	1.200	1.300
K_p	$7,8 \cdot 10^2$	$4,0 \cdot 10^1$	$3,8 \cdot 10^0$	$5,3 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$

Otra aplicación importante de la ecuación [14.10] es que permite calcular la constante de equilibrio, K_2 , a una temperatura, T_2 , si se conoce la constante de equilibrio, K_1 , a una determinada temperatura, T_1 , y el calor de la reacción, ΔH° . Si aplicamos la ecuación [14.10] a dos temperaturas, T_1 y T_2 , y restamos entre sí ambas expresiones, obtendremos que:

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \frac{-\Delta H^\circ}{2,303 \text{ R}} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad [14.11]$$

Esta ecuación, llamada ecuación de Van't Hoff es aplicable rigurosamente a K_a , si bien, como ya indicamos en el apartado 14.3, puede aplicarse también a K_p o K_c .

14.8. ALTERANDO LAS CONDICIONES DEL EQUILIBRIO: EL PRINCIPIO DE LE CHATELIER

Las concentraciones de las sustancias que intervienen en una reacción química, una vez que se alcanza el equilibrio, son constantes, y no varían con el tiempo, pero sus valores dependen, para la misma reacción, de las condiciones a las que se establece el equilibrio. Esto quiere decir que podemos seleccionar las condiciones más idóneas para establecer el equilibrio de una reacción química, de acuerdo con la finalidad que persigamos, y que podemos alterar el equilibrio establecido en unas determinadas condiciones, variando éstas, si nos interesase. Para ello debemos conocer cuáles son los factores principales que afectan a la composición de un sistema en equilibrio y cómo influyen sobre él. Estos son: *la temperatura, un cambio en las concentraciones de las sustancias reaccionantes (reactivos y productos), un cambio de volumen y un cambio de presión. Los catalizadores no modifican la composición de las concentraciones de las sustancias que intervienen en un equilibrio químico.*

A continuación vamos a comentar brevemente, y de forma cualitativa, la influencia de cada uno de estos factores en el desplazamiento de un equilibrio químico. Para ello es muy útil el principio de Le Chatelier, establecido por este científico en 1888, y que puede enunciarse de modo general de la siguiente forma: *Cuando en un sistema*

en equilibrio se modifica alguno de los factores que determinan dicho estado, el equilibrio se desplaza en el sentido de contrarrestar dicha modificación.

14.8.1. Efecto de la temperatura

En el apartado anterior hemos estudiado la relación cuantitativa entre la constante de equilibrio y la temperatura. Sin embargo, a veces, no es necesario conocer la influencia cuantitativa de la temperatura sobre el valor de la constante de equilibrio, sino que nos es suficiente con predecir su influencia de forma cualitativa. Supongamos una reacción tan importante en la industria química como es la síntesis del amoniaco, a partir del hidrógeno y nitrógeno, que tiene lugar según la ecuación:



Podemos alterar el equilibrio establecido a una temperatura T , sin más que aumentar o disminuir dicha temperatura. Al *disminuir* la temperatura, lo que es equivalente a extraer calor del sistema, éste procederá en la dirección en que minimice esta alteración. La reacción se desplazará en el sentido de izquierda a derecha, ya que es en este sentido en el que se desprende calor que tiende a contrarrestar la disminución de la temperatura. Al *aumentar* la temperatura, lo que es equivalente a aportar calor al sistema, la reacción se debe desplazar en el sentido contrario, como es lógico. Es decir, que para obtener un mayor rendimiento en amoniaco deberíamos realizar su síntesis a bajas temperaturas. Esto, tiene, sin embargo, un inconveniente, y es que, al disminuir la temperatura, disminuye también la velocidad de la reacción, lo que, desde el punto de vista del rendimiento industrial, no es aconsejable, por lo que en la mayoría de las obtenciones industriales hay que llegar a una situación de compromiso, como ya veremos en la Unidad Didáctica 5, en la que se discuten algunos de estos procesos.

En resumen, podemos decir que al aumentar la temperatura de una mezcla de sustancias en equilibrio, dicho equilibrio se altera, y tendrá lugar un desplazamiento en la dirección de la reacción endotérmica, hasta alcanzar una nueva situación de equilibrio. La disminución de temperatura provoca un desplazamiento en la dirección de la reacción exotérmica.

14.8.2. Efecto de un cambio en las concentraciones de las sustancias reaccionantes

La variación de las concentraciones de las sustancias reaccionantes no modifica el valor de la constante de equilibrio, pero sí afecta a las concentraciones finales en el equilibrio. Supongamos, por ejemplo, que queremos obtener óxido cálcico a partir de carbonato cálcico, según la reacción:



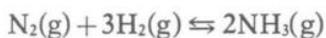
Si esta reacción la llevamos a cabo en un recipiente cerrado, al cabo de un tiempo más o menos largo, se habrá establecido un estado de equilibrio, en el que $K_p = p_{\text{CO}_2}$. Si una vez establecido el equilibrio extraemos, por ejemplo, $\text{CO}_2\text{(g)}$, sin más que abrir durante un determinado tiempo el recipiente de reacción, el sistema tenderá a contrarrestar esta disminución en la concentración de CO_2 , y para ello se descompondrá más cantidad de $\text{CO}_3\text{Ca(s)}$. Un efecto contrario tendría lugar, si en vez de extraer $\text{CO}_2\text{(g)}$, inyectásemos en el medio de reacción una cantidad dada de dicho gas. En este caso, el $\text{CO}_2\text{(g)}$ se combinaría con el óxido cálcico y formaría carbonato cálcico.

Fíjese en la importancia de este factor de cambio en las concentraciones, en el caso de reacciones que dan origen a productos en estado gaseoso, o bien a productos insolubles. La continua extracción de éstos, del medio de reacción, posibilita que las reacciones puedan llevarse a cabo hasta prácticamente su totalidad. Este será un efecto muy aplicado en la Unidad Didáctica 5, para obtener gran variedad de sustancias.

14.8.3. Efecto de la variación del volumen

Vamos a suponer que no se agrega ni se extrae nada a la reacción, sino que, debido a la variación de la presión externa sobre el equilibrio, varía el volumen de reacción. ¿Influirá esta variación sobre el estado de equilibrio?

Supongamos de nuevo la reacción de síntesis del amoniaco a partir de hidrógeno y nitrógeno:



cuya constante de equilibrio viene dada por la expresión:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{(\text{n}_{\text{NH}_3}/V)^2}{(\text{n}_{\text{N}_2}/V)(\text{n}_{\text{H}_2}/V)^3} = \frac{\text{n}_{\text{NH}_3}}{\text{n}_{\text{N}_2} \cdot \text{n}_{\text{H}_2}} \cdot V^2$$

La ecuación anterior nos indica que si aumentamos el volumen, el sistema tenderá a contrarrestar dicho efecto disminuyendo el número de moles de NH_3 formado y aumentando el número de moles de H_2 y N_2 , es decir, la reacción tenderá a ocurrir de derecha a izquierda. Una disminución del volumen provocará el efecto opuesto. En general, este efecto se puede enunciar diciendo que *cuando disminuye el volumen de una reacción en equilibrio, en la que intervienen gases, la reacción procederá en la dirección en la que disminuye el número de moles de las sustancias gaseosas. Si el volumen de la reacción aumenta, la reacción tenderá a producirse en el sentido en el que aumente el número de moles en estado gaseoso.*

Fíjese que al igual que en el efecto anteriormente estudiado, la variación del volumen en el que se lleva a cabo la reacción, no modifica el valor de la constante de equilibrio, pero sí cambia, en general, las concentraciones de las sustancias en el equilibrio. Observe también que en las reacciones que transcurren sin variación en el número de moles, un cambio en el volumen de reacción no tendrá ningún efecto sobre dichas concentraciones de equilibrio, como puede deducirse fácilmente.

14.8.4. Efecto de la variación de la presión

La presión total de una reacción en equilibrio, en la que intervienen sustancias gaseosas puede modificarse por varias causas:

- Porque varíe el volumen en el que la reacción se lleva a cabo.
- Porque varíe la concentración de alguna de las sustancias gaseosas; o
- Porque se agregue un gas inerte al medio de reacción.

Los efectos producidos por a) y b) han sido estudiados anteriormente. El aumento de la presión provocado por la adición de un *gas inerte*,

en general *no afecta* al equilibrio. Es decir, que los cambios de presión afectan a las condiciones del equilibrio sólo cuando dichos cambios producen variaciones en las concentraciones de las sustancias.

14.8.5. Efecto de los catalizadores

Los catalizadores no modifican ni el valor de la constante de equilibrio, ni las concentraciones en el equilibrio de las sustancias que intervienen en la reacción. Recuerde que de los factores que hemos estudiado, la temperatura afecta al valor de la constante de equilibrio, y, como es lógico, también a las concentraciones en el equilibrio de las sustancias reaccionantes (reactivos y productos). El resto de los factores estudiados no modifican el valor de la constante de equilibrio, pero sí varían las concentraciones en el equilibrio. La misión de los catalizadores, como veremos en el Tema siguiente, es modificar las velocidades de reacción, pero no tienen ninguna influencia sobre el estado de equilibrio de las reacciones químicas.

14.9. CALCULOS EN EQUILIBRIOS QUIMICOS: ALGUNOS EJEMPLOS

Los cálculos cuantitativos en equilibrios químicos son de un gran interés práctico, por lo que debe aprender a realizarlos. Para ello es conveniente, además de realizar bastantes ejercicios numéricos, el organizar la resolución siguiendo una serie de pasos, al menos hasta que adquiera destreza. Le recomendamos que en la solución de este tipo de problemas siga las siguientes etapas:

- 1.^o Escriba la reacción química y ajústela.
- 2.^o Escriba la expresión de la constante de equilibrio.
- 3.^o Identifique la incógnita.
- 4.^o Construya la siguiente tabla:
Línea primera: La ecuación química ajustada.
Línea segunda: Concentraciones iniciales de las sustancias.
Línea tercera: Concentraciones en el equilibrio.
- 5.^o Sustituya los valores de la línea tercera de la tabla en la expresión de la constante de equilibrio.

6.^o Despeje la incógnita y calcúlela.

7.^o Fíjese en la pregunta planteada en el problema y respóndala.

En el caso de que en la reacción intervengan sustancias gaseosas es más útil que la tabla que se plantea en la etapa cuarta, la construya de la siguiente forma:

Línea primera: La ecuación química ajustada.

Línea segunda: Número de moles iniciales de cada una de las sustancias, y a la derecha el número total de moles.

Línea tercera: Número de moles en el equilibrio, y a la derecha el número total de moles.

Línea cuarta: Fracción molar de cada uno de los gases.

Línea quinta: Presión parcial de cada uno de los gases.

Los dos tipos de cálculos más comunes son:

- Cálculo de la constante de equilibrio a partir de las cantidades de sustancias que han reaccionado.
- Cálculo de las concentraciones o presiones parciales, iniciales o en el equilibrio, a partir del valor de la constante de equilibrio.

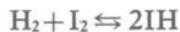
Veamos algunos ejemplos:

Ejemplo n.^o 1

Cuando 4 gramos de hidrógeno reaccionan con 508 gramos de iodo, a 448°C, se forman 389 gramos de ioduro de hidrógeno, una vez alcanzado el equilibrio. Calcúlese el valor de la constante de equilibrio a dicha temperatura. Tómense las siguientes masas atómicas: I=127; H=1.

Solución

1.^a etapa:



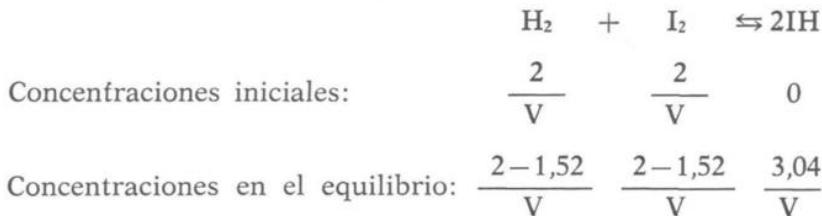
2.^a etapa:

$$K_c = \frac{[\text{IH}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

3.^a etapa:

Incógnita: K_c

4.^a etapa:



5.^a etapa:

$$K_c = \frac{\left(\frac{3,04}{V}\right)^2}{\left(\frac{0,48}{V}\right) \left(\frac{0,48}{V}\right)} = 40,1$$

En este caso no son necesarias las etapas 6.^a y 7.^a

Ejemplo n.^o 2

En un matraz de 10 litros de capacidad, y a una presión de una atmósfera, se calienta una muestra de dióxido de nitrógeno hasta la temperatura constante de 325°C. Una vez alcanzado el equilibrio se analiza la mezcla, encontrando que contiene: 6,90 gramos de NO₂, 1,20 gramos de NO y 0,608 gramos de O₂. Calcúlese el valor de la constante de equilibrio, K_p, de la reacción de disociación del NO₂, a dicha temperatura.

Solución

1.^{er} paso:



2.^o paso:

$$K_p = \frac{p_{O_2} p_{NO}^2}{p_{NO_2}^2}$$

3.^{er} paso:

Incógnita: K_p

4.^o paso:

	2NO ₂	↔	2NO	+	O ₂	Total
N. ^o moles en el eq:	0,15		0,04		0,019	0,209
Fracción molar:			0,718		0,191	0,091
Presiones parciales:			0,718·1		0,191·1	0,091·1

5.^o paso:

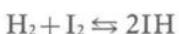
$$K_p = \frac{(0,091) (0,191)^2}{(0,718)^2} = 6,44 \cdot 10^{-3}$$

Ejemplo n.^o 3

La constante de equilibrio de la reacción: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2IH(g)$ es igual a 54,5 a 425,4°C. ¿Cuál será la concentración de $I_2(g)$ en el equilibrio si el sistema originariamente contenía 10 moles/litro de IH?

Solución

1.^{er} paso:



2.^o paso:

$$K_c = \frac{[IH]^2}{[H_2] [I_2]}$$

3.^{er} paso:

Incógnita: $x = [I_2]$

4.^o paso:

	H ₂	+	I ₂	\rightleftharpoons	2IH
Concentraciones iniciales:	0		0		10
Concentraciones equil.:	x		x		10 - 2x

5.^o paso:

$$K_c = \frac{(10-2x)^2}{(x)(x)} = 54,5$$

6.^o paso:

$$\frac{100 - 40x + 4x^2}{x^2} = 54,5$$

$$50,5x^2 + 40x - 100 = 0$$

$$x = \frac{-40 \pm \sqrt{1.600 + 20.200}}{101} = \frac{-40 \pm 147,6}{101} = 1,07$$

7.^o paso: La concentración de I₂ en el equilibrio es 1,07 moles/litro.

Muchas veces no es necesario resolver la ecuación de segundo grado, sino que pueden hacerse aproximaciones, si bien hay que tener cuidado, ya que si dicha aproximación supone un error en el resultado de más del 5 %, no es aceptable. Supongamos que en el ejemplo anterior hubiésemos despreciado 2x frente a 10. Veamos qué error habríamos cometido:

$$2 \cdot x = 2 \cdot 1,07 = 2,14; \quad \text{Error: } \frac{2,14}{10} \cdot 100 = 21,4 \%$$

Para calcular dicho error no es necesario resolver el problema como hemos hecho, sino que puede predecirse resolviendo el problema de modo aproximado. Veámoslo en nuestro ejemplo: Supongamos que despreciamos 2x frente a 10. En ese caso:

$$100 = 54,5x^2; \quad x = \sqrt{\frac{100}{54,5}} = 1,35$$

error aproximado:

$$\frac{1,35 \cdot 2}{10} \cdot 100 = 27\%$$

La aproximación es incorrecta, lo que nos indicará que hemos de resolver la ecuación de segundo grado.

Ejemplo n.^o 4

Una molécula de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ se disocia espontáneamente en dos moléculas de $\text{NO}_2(\text{g})$. Calcular el grado de disociación del $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ a la presión de dos atmósferas y a 298 K, sabiendo que a dicha temperatura $K_p=0,114$.

Solución



$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

Incógnita: α (fracción de mol en que se disocia un compuesto).

	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$			Total
N. ^o de moles iniciales	n	0	n	
N. ^o de moles en equilibrio	$n(1-\alpha)$	$2n\alpha$	$n(1+\alpha)$	
Fracción molar	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{2\alpha}{1+\alpha}$		1
Presión parcial	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha} P$	$\frac{2\alpha}{1+\alpha} P$	P	

$$K_p = 0,114 = \frac{4\alpha^2 P^2 / (1 + \alpha)^2}{(1 - \alpha)P / (1 + \alpha)} = \frac{4\alpha^2 P}{1 - \alpha^2} = \frac{8\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = 0,01425; \quad 1,01425\alpha^2 = 0,01425; \quad \alpha = 0,1185$$

Es decir, se encuentran disociadas aproximadamente un 12% de las moléculas de N₂O₄(g).

Lista de términos significativos, conceptos y principios utilizados en este Tema

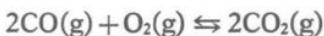
<i>Introducidos en temas anteriores</i>	<i>Introducidos en este tema</i>
— Reacción química.	— Estado de equilibrio dinámico.
— Ecuación estequiométrica.	— Estado metaestable.
— Rendimiento de una reacción.	— Concentraciones en el equilibrio.
— Proceso espontáneo.	— Velocidad de la reacción directa.
— Proceso reversible.	— Velocidad de la reacción inversa.
— Propiedades macroscópicas.	— Actividad de una sustancia.
— Sistemas homogéneos.	— Constante de equilibrio.
— Sistemas heterogéneos.	— Cociente de reacción o de concentraciones.
— Variación de Energía Libre.	— Principio de Le Chatelier.
— Presión parcial de un gas.	
— Calor de reacción.	
— Entropía de reacción.	
— Reacción exotérmica.	
— Reacción endotérmica.	

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 14.1. De los siguientes enunciados señale los que considere correctos. Se dice que la reacción de formación del agua $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ se encuentra en estado de equilibrio cuando:
- Con el tiempo no varía la cantidad de agua formada.
 - Con el tiempo varía en proporción constante la cantidad de agua formada.
 - La velocidad de la reacción directa (formación de moléculas de agua) es igual a la velocidad de la reacción inversa (descomposición de las moléculas de agua), y ambas distintas de cero.
 - La velocidad de la reacción de formación de agua se hace igual a cero.
 - Las velocidades de la reacción de formación y descomposición se hacen iguales a cero.
 - El valor de ΔG de la reacción se hace igual a cero.
- 14.2. De los siguientes enunciados señale los que considere correctos. El valor de la constante de equilibrio, K_c , de una reacción química:
- Es igual a k_d/k_i , siendo k_d y k_i las constantes de velocidad de la reacción directa e inversa, respectivamente.
 - Depende de los valores absolutos de las concentraciones molares de las sustancias reaccionantes.
 - Disminuye con la presencia de un catalizador inhibidor.
 - Es independiente de la temperatura a que se realice la reacción.
 - Tiene un valor fijo y determinado para cada temperatura a que se realice la reacción.
 - Es independiente de la reacción química que se realice, sólo depende de la temperatura a que se lleve a cabo.
- 14.3. Formular las expresiones de las constantes de equilibrio K_c y K_p de cada una de las siguientes reacciones:
- $2\text{CO(g)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g})$.
 - $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CS}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g})$.

- c) $\text{Br}_2(\text{l}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HBr}(\text{g})$.
d) $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

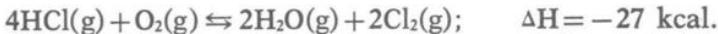
14.4. De los siguientes enunciados señale los que considere correctos. El valor de la constante de equilibrio de la reacción



variará:

- a) Al adicionar un catalizador.
- b) Al aumentar la presión a temperatura constante.
- c) Al aumentar la temperatura.
- d) Al aumentar la concentración de $\text{O}_2(\text{g})$.
- e) Al agregar al sistema $\text{CO}_2(\text{g})$.

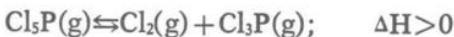
14.5. De los siguientes enunciados señale los que considere correctos. La concentración de equilibrio del cloro obtenido en la reacción:



aumentará:

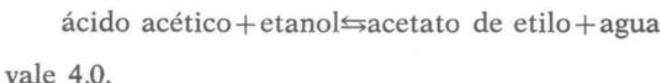
- a) Al aumentar la temperatura.
- b) Al introducir un gas inerte en el sistema gaseoso en equilibrio (manteniendo constantes el volumen y la temperatura).
- c) Al aumentar la concentración de oxígeno.
- d) Al aumentar el volumen de la cámara de reacción.
- e) Al adicionar un catalizador.

14.6. De los siguientes enunciados señale los que considere correctos. La reacción de disociación del pentacloruro de fósforo, Cl_5P :



se ve favorecida (se desplaza hacia la formación de Cl_2 y Cl_3P) cuando:

- a) Se aumenta la presión de cloro.
 b) Se extrae Cl_3P del medio de reacción.
 c) Se aumenta el volumen de la cámara de reacción.
 d) Se aumenta la temperatura.
- 14.7. Rellénense los siguientes espacios en blanco con AUMENTA, DISMINUYE o NO VARIA, según proceda.
- En la reacción de síntesis del amoniaco
- $$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}); \quad \Delta H = -22 \text{ kcal.}$$
- a) Al aumentar la temperatura, el valor de la constante de equilibrio
 b) Al aumentar la temperatura, la cantidad de NH_3
 c) Al aumentar la presión total a temperatura constante, la constante de equilibrio
 d) Al aumentar la presión total a temperatura constante, la cantidad de NH_3
 e) Al aumentar la presión de H_2 a temperatura constante, la cantidad de NH_3
- 14.8. Calcúlese la cantidad (en gramos) de acetato de etilo que se obtiene al hacer reaccionar 240 gramos de ácido acético con 138 gramos de etanol, sabiendo que la constante de equilibrio de la reacción



- 14.9. En un matraz de 1 litro de capacidad se colocan 6 gramos de pentacloruro de fósforo sólido. Se hace el vacío, se cierra el matraz y se calienta a 250° C. El pentacloruro en estado de vapor se disocia parcialmente. La presión del matraz resulta ser igual a 2,078 atm. Calcular el grado de disociación del PCl_5 en PCl_3 y Cl_2 y la constante de equilibrio K_p a dicha temperatura.

14.10. La presión de vapor de hidrosulfuro amónico, SHNH_4 , sólido es de 50,1 mm Hg a 25,0° C. Cálculese la presión total que resulta cuando se alcanza el equilibrio a dicha temperatura en un recipiente cerrado que contiene amoníaco a la presión de 30,2 mm Hg y un exceso de SHNH_4 sólido, suponiendo que el vapor de SHNH_4 se halla totalmente disociado en SH_2 y NH_3 .

ACTIVIDADES COMPLEMENTARIAS RECOMENDADAS

Como hemos dicho repetidas veces, es muy importante saber hacer cálculos cuantitativos referentes a equilibrios químicos. Por ello le recomendamos que, como mínimo, resuelva los problemas números 1, 6, 7, 10, 11 y 16 del capítulo 14 de la referencia 8.

SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 14.1. Respuestas correctas: a), c) y f). La respuesta a) es correcta, pero no porque cese la reacción de formación cuando se alcanza el equilibrio (respuesta d incorrecta), sino porque se hacen iguales las velocidades de formación y descomposición (respuesta c correcta) y, por tanto, no aumenta en valor absoluto la cantidad de agua formada. La respuesta b) es, por tanto, incorrecta. La respuesta e) es también incorrecta. Si las dos velocidades (directa e inversa) se hicieran iguales a cero, se tendría un estado de reposo (un falso equilibrio), pero un equilibrio químico es un equilibrio dinámico en el que ocurren dos reacciones opuestas, simultáneas y de igual velocidad.
- 14.2. ^ Respuestas correctas: a) y e). La respuesta b) es incorrecta. Es cierto que la cantidad de producto obtenido en una reacción química depende de las cantidades iniciales de los reaccionantes, pero piense que el valor de K_c no indica una medida directa de los valores absolutos de los productos formados. Si examina su expresión detenidamente, comprobará que se trata de una relación entre las concentraciones de productos obtenidos y reaccionantes empleados. Esta relación igual, por otra parte, a k_d/k_i (respuesta a correcta) variará únicamente con aquellos factores que afecten en proporción desigual a k_d y k_i , la temperatura, por ejemplo (respuesta d incorrecta). La respuesta c) es también incorrecta, ya que un catalizador, como veremos en el Tema siguiente, afecta por igual a las dos reacciones opuestas (directa e inversa). La respuesta f) es incorrecta. Cada reacción química tiene una expresión propia de su velocidad, dependiendo de su mecanismo y, por tanto, los valores k_d y k_i no tienen por qué ser iguales para todas las reacciones químicas conocidas a una determinada temperatura.

14.3.a)

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 [\text{O}_2]}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2}}$$

b)

$$K_c = \frac{[CS_2][H_2]^4}{[CH_4][H_2S]^2}$$

$$K_p = \frac{P_{CS_2} P_{H_2}^4}{P_{CH_4} P_{H_2S}^2}$$

c)

$$K_c = \frac{[HBr]^2}{[H_2]}$$

$$K_p = \frac{P_{HBr}^2}{P_{H_2}}$$

d)

$$K_c = \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2}$$

$$K_p = \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2}$$

Como puede comprobarse, en las constantes correspondientes a equilibrios heterogéneos no aparecen las concentraciones de las sustancias que se encuentran como sólidos o líquidos puros, ya que en éstos la concentración permanece constante a una temperatura dada, por lo que estos valores constantes se incluyen dentro de la constante de equilibrio.

- 14.4. Respuesta correcta: c). Las respuestas a), b), d) y e) son incorrectas. Las cuestiones propuestas han sido tratadas ya de forma general en la pregunta 14.8 de este Tema. Véase, si es necesario, las respuestas dadas a esa pregunta. Quisiéramos, sin embargo, poder subsanar posibles confusiones. Téngase en cuenta que no se ha propuesto si el equilibrio químico se ve afectado o no por una serie de modificaciones en el sistema de reacción, sino únicamente si *el valor de la constante de equilibrio varía o no*.
- 14.5. Respuesta correcta: c). La respuesta a) es incorrecta. Según el principio de Le Chatelier, si se aplica una perturbación a un sistema en equilibrio, habrá, siempre que sea posible, un desplazamiento del equilibrio que tienda a reducir el efecto de dicha perturbación. Por ello, al aumentar la temperatura, la reacción, que es exotérmica, modificará su anterior estado de equilibrio desplazándose hacia la izquierda; algo de cloro reaccionará con agua para formar HCl y O₂, con el consiguiente desplazamiento del equilibrio.

te consumo de calor (27 kcal por cada dos moles de cloro que reaccionan). La concentración de Cl_2 disminuye.

La presión total de un sistema gaseoso en equilibrio puede modificarse de muchas formas: variando el volumen de la cámara de reacción, agregando o extrayendo cualquiera de las sustancias que intervienen, introduciendo un gas inerte en la vasija de reacción, etc. Las dos primeras formas expuestas modifican la concentración (o lo que es equivalente, la presión parcial) de todas o alguna de las sustancias que intervienen en el equilibrio; el sistema se tenderá a oponer a este cambio, y puede oponerse. En el primer caso (respuesta d), el sistema se desplazará hacia la izquierda para contrarrestar la disminución de presión originada por el aumento de volumen. La respuesta d) es, por tanto, incorrecta. En el segundo caso (respuesta c), el sistema tiende a contrarrestar el oxígeno introducido, desplazándose a la derecha, hasta conseguir una nueva situación de equilibrio (respuesta c correcta). En el tercer caso, aun cuando la presión total del sistema aumenta, no se han modificado las presiones parciales de los gases que intervienen en la reacción. No hay desplazamiento del equilibrio. La respuesta b) es, por tanto, incorrecta. Un catalizador, como hemos dicho repetidas veces, no ejerce efecto alguno sobre las condiciones de equilibrio, sólo afecta a la velocidad con la cual se alcanza dicho equilibrio. La respuesta e) es, por tanto, incorrecta.

- 14.6. Respuestas correctas: b), c) y d). La respuesta a) es incorrecta. Un aumento de la presión de cloro (o lo que es equivalente, un aumento en la concentración de cloro) motivaría el desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda, el Cl_2 se combinaría con el Cl_3P para originar Cl_5P .
- 14.7. a) DISMINUYE. Se trata de una reacción exotérmica, por lo que el equilibrio se desplaza en el sentido de absorber calor, esto es, hacia la izquierda, con lo que disminuye el valor de la constante de equilibrio.
- b) DISMINUYE.
- c) NO VARIA.
- d) AUMENTA.
- e) AUMENTA.

14.8. Solución: 199 g de acetato de etilo.

Para resolver los problemas de equilibrios es necesario, en primer lugar, escribir la correspondiente ecuación química y expresar en moles las cantidades de sustancias iniciales y en el equilibrio. Teniendo en cuenta los pesos moleculares del ácido acético (60) y el etanol (46), resulta en nuestro caso:



moles iniciales:	4,0	3,0	0	0
------------------	-----	-----	---	---

moles en el equilibrio:	4-x	3-x	x	x
----------------------------	-----	-----	---	---

siendo x el número de moles de ácido y alcohol que han reaccionado, con lo que, según la ecuación, se habrán formado x moles de acetato de etilo y de agua. En las reacciones como la anterior, en las que *no* varía el número total de moles, no hace falta tener en cuenta el volumen, puesto que en la expresión de la constante de equilibrio figuraría en el numerador y en el denominador con la misma potencia. Por tanto, tendremos:

$$K_c = \frac{x \cdot x}{(4-x)(3-x)} = 4; \quad 4 = \frac{x^2}{12 - 7x + x^2};$$

de donde resulta:

$$3x^2 - 28x + 48 = 0.$$

La resolución de esta ecuación de segundo grado conduce a los valores $x=7,0$, $x=2,26$; la primera de ellas carece de sentido físico, puesto que, a partir de 4 moles de acético y de 3 de etanol, lo más que podría obtenerse, si la reacción fuese completa, serían 3 moles de acetato de etilo. La única solución con sentido físico es, por tanto, $x=2,26$ moles de acetato de etilo, cuyo peso molecular es 88. De aquí: masa de acetato de etilo = $2,26 \cdot 88 = 199$ g.

14.9. Soluciones: grado de disociación $\alpha=0,68$ (o sea, el 68%); constante de equilibrio $K_p=1,81$.

Siguiendo el método del problema anterior escribiremos:
ecuación:



moles iniciales:

$$n_o \quad 0 \quad 0$$

moles en el equilibrio:

$$n_o(1-\alpha) \quad n_o\alpha \quad n_o\alpha$$

número total de moles:

$$n = n_o(1-\alpha) + n_o\alpha + n_o\alpha = n_o(1+\alpha)$$

Suponiendo que los gases se comportan como ideales, podemos aplicar la ecuación: $p \cdot V = nRT$, con lo que resulta:

$$2,078 \cdot 1 = \frac{6}{208,5} (1+\alpha) \cdot 0,082 \cdot 523$$

Despejando α se obtiene: $\alpha=0,68$.

Para calcular la constante de equilibrio, K_p , tenemos en cuenta que:

presión parcial = fracción molar \times presión total.

$$\left. \begin{array}{l} p(\text{PCl}_5) = \frac{n_o(1-\alpha)}{n_o(1+\alpha)} p = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} p \\ p(\text{PCl}_3) = \frac{n_o\alpha}{n_o(1+\alpha)} p = \frac{\alpha}{1+\alpha} p \\ p(\text{Cl}_2) = \frac{n_o\alpha}{n_o(1+\alpha)} p = \frac{\alpha}{1+\alpha} p \end{array} \right\} K_p = \frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \right)^2 p^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} p} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} p$$

Sustituyendo valores, resulta: $K_p = \frac{0,68^2}{1-0,68^2} 2,078 = 1,81$.

14.10. Solución: presión total $p=58,4$ mm Hg.

En este problema es más conveniente utilizar directamente presiones parciales, con lo que, refiriéndonos a la fase gaseosa, tendremos:

ecuación:



equilibrio con SHNH_4 puro:

$$\begin{array}{ccc} 0 & \frac{50,1}{2} & \frac{50,1}{2} \end{array}$$

equilibrio con $\text{SHNH}_4 + \text{NH}_3$:

$$\begin{array}{ccc} 0 & x & x+30,2 \end{array}$$

Para obtener el valor de la verdadera constante de equilibrio, K_p , habría que expresar las presiones en atmósferas, pero, para resolver el problema, no hace falta y podemos utilizar una constante de equilibrio K'_p , expresando las presiones en mm Hg, puesto que el factor 760 se compensa. Podemos entonces escribir:

$$K'_p (\text{SHNH}_4 \text{ puro}) = \frac{50,1}{2} \cdot \frac{50,1}{2} = 627$$

este valor no varía aunque se introduzca NH_3 (o bien SH_2). Por lo tanto:

$$K'_p (\text{SHNH}_4 + \text{NH}_3) = 627 = x(x+30,2),$$

de donde resulta:

$$x^2 + 30,2x - 627 = 0.$$

Esta ecuación de segundo grado tiene una solución negativa, por lo tanto, sin sentido físico, y otra positiva: $x=14,1$. Como la presión total es la suma de las presiones parciales de SH_2 y de NH_3 , resulta:

$$p = 14,1 + (14,1 + 30,2) = 58,4 \text{ mm Hg.}$$

T E M A 1 5

Cinetoquímica

ESQUEMA RESUMEN

- 15.1. Introducción.
- 15.2. Velocidad de las reacciones químicas: Expresión y unidades.
- 15.3. ¿Cómo medir experimentalmente la velocidad de la reacción?
- 15.4. Factores que afectan a la velocidad de reacción.
 - 15.4.1. Naturaleza de los reactivos.
 - 15.4.2. Efecto de las concentraciones.
 - 15.4.2.1. Leyes diferenciales de velocidad.
 - Constante de velocidad; unidades.
 - Definición del orden de una reacción.
 - 15.4.2.2. Leyes integradas de velocidad.
 - Reacciones de primer orden.
 - Reacciones de segundo orden.
 - Métodos para obtener el orden de una reacción.
 - 15.4.2.3. Orden y molecularidad.
 - 15.4.3. Efecto de la temperatura; ley de Arrhenius.

15.5. Teorías acerca de las velocidades de reacción.

15.5.1. Teoría de las colisiones.

15.5.2. Teoría del estado de transición.

15.6. Mecanismos de reacción:

- Reacciones en varias etapas.
- Reacciones en disolución.
- Reacciones en cadena.

15.7. Catálisis:

- Tipos de catalizadores.
- Efecto de los catalizadores sobre la energía de activación.
- Catalizadores y equilibrio químico.

OBJETIVOS

Los objetivos generales del tema son:

- Estudio de la velocidad a la que ocurre una reacción química.
- Cómo medir la velocidad de reacción y cómo controlarla.
- Procurar entender la relación existente entre las estructuras de las moléculas y sus velocidades de reacción.
- Describir, paso a paso, siempre que sea posible, cómo los reactivos se convierten en productos.

Objetivos específicos de aprendizaje

1. Obtener la velocidad instantánea de una reacción química, a partir de la representación gráfica de concentración de las sustancias en función del tiempo.
2. Citar algún método físico y algún método químico de determinación experimental de la velocidad de una reacción.
3. Enunciar las ventajas e inconvenientes de los métodos físicos y químicos de determinación experimental de la velocidad de reacción.
4. Enunciar los factores básicos que afectan a las velocidades de las reacciones químicas.
5. Calcular los valores de la velocidad de una reacción química para distintas concentraciones de las sustancias reaccionantes, a partir de la ley diferencial de velocidad y del valor de la constante de velocidad.
6. Calcular la constante de velocidad, k , de una reacción química, usando la ley diferencial de velocidad y los datos de velocidad.
7. Obtener las leyes integradas de velocidad a partir de las leyes diferenciales, para las reacciones de orden cero, de primer orden y de segundo orden.
8. Indicar, a partir de la ley integrada de velocidad, si la reacción es de orden cero, de primer orden o de segundo orden.

9. Deducir si una reacción es de primer orden o no, a partir de la expresión de la vida media.
10. Indicar la diferencia existente entre los conceptos de orden y molecularidad.
11. Dada la ecuación de Arrhenius, calcular el valor de una de las siguientes magnitudes, a partir de los valores conocidos de las otras: constante de velocidad, energía de activación, temperatura.
12. Describir la teoría de las colisiones, indicando los factores que afectan a la frecuencia de colisión y aquellos que conducen a colisiones favorables.
13. Distinguir entre el cambio de entalpía de una reacción y su energía de activación.
14. Expresar la ecuación de velocidad de Eyring, e identificar todos sus términos.
15. Explicar qué se entiende por mecanismo de una reacción, y distinguir entre procesos elementales y reacción química global.
16. Dados los procesos elementales propuestos para una reacción, y sus respectivas velocidades, obtener la expresión de la velocidad de reacción.
17. Describir el papel de un catalizador en una reacción química, y explicar las diferencias esenciales entre catálisis homogénea y catálisis heterogénea.
18. Citar algún ejemplo de los dos tipos de catálisis indicados en el objetivo número 17.

15.1. INTRODUCCION

Ante la observación de cualquier proceso químico surgen varias preguntas, entre otras, ¿por qué ocurre?, ¿en qué proporción se llevará a cabo?, y ¿cómo de deprisa ocurrirá? Las respuestas a estas cuestiones son normalmente difíciles, pero constituyen la principal tarea del químico. El conocimiento de la estructura atómico-molecular, que estudiamos en temas anteriores, nos permite comprender el comportamiento químico de las sustancias, en particular, su capacidad de poder reaccionar con otras sustancias para obtener determinados productos. En el Tema 13 vimos cómo se puede predecir el sentido en el que tendrá lugar una reacción química, mediante razonamientos de tipo termodinámico. En el Tema 14, aprendimos a calcular las concentraciones de las sustancias reaccionantes y de los productos de una reacción química, una vez alcanzado el equilibrio. La termodinámica no nos dice nada, en cambio, acerca de cómo de deprisa se llevará a cabo una reacción química, y sin embargo, es fácil de comprender el interés que tiene dicho conocimiento, tanto desde el punto de vista práctico como económico. A ello vamos a dedicar este capítulo.

Muchos procesos químicos, termodinámicamente favorables, se producen a una velocidad tan baja que son impracticables. Piense, por ejemplo, en la dificultad de utilizar el amoniaco como combustible, a pesar de que este proceso tiene un valor de ΔG muy favorable. Sin embargo, no siempre es negativo que reacciones que son espontáneas, en principio, presenten velocidades bajas; así, por ejemplo, los compuestos orgánicos de que se componen las células vivas de nuestros cuerpos, según los cálculos termodinámicos, pueden convertirse

en dióxido de carbono y agua al ser expuestos al aire, y sin embargo, la vida sigue existiendo, gracias a que bajo las condiciones de temperatura y presión de la tierra, la velocidad de dicho proceso es infinitesimal. Por otra parte, reacciones que aparentemente no se observa que ocurran, tienen lugar en una pequeña fracción de segundo, una vez que se han iniciado. Piense en la explosión de la dinamita.

De todo lo anteriormente expuesto, podemos extraer dos conclusiones:

- 1.^a No hay una relación directa entre la velocidad de una reacción química y su fuerza termodinámica impulsora.
- 2.^a A veces interesa acelerar una determinada reacción química, y otras frenarla. Para ello es imprescindible el conocimiento de los factores que influyen sobre dicha velocidad.

De cómo medir y controlar la velocidad de las reacciones químicas se ocupa la cinética química, cuyos objetivos son además el procurar entender la relación existente entre las estructuras de las moléculas y sus velocidades de reacción, así como el describir paso a paso, siempre que sea posible, cómo los reactivos se convierten en productos.

15.2. VELOCIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

La **velocidad de reacción** es la velocidad con la que se forman los productos o se consumen los reactantes en una reacción dada. Es decir, que puede expresarse como la cantidad de una de las sustancias, producto o reactante, que se forma o desaparece por unidad de tiempo. La cantidad de sustancia suele indicarse en moles. Sin embargo, la mayoría de las reacciones estudiadas en el laboratorio tiene lugar en disolución o en fase gaseosa, a volumen constante, por lo que es más conveniente definir la velocidad de reacción en función de las concentraciones, expresadas normalmente en moles/litro, en vez de en función de las cantidades de sustancia. La unidad de tiempo a utilizar depende de la velocidad de las reacciones. Suele utilizarse el segundo, si bien en reacciones muy rápidas se usan submúltiplos de él, y en reacciones lentas se emplea el minuto, la hora, el día e incluso el año.

Consideremos la reacción de descomposición del $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$, utilizada en el tema anterior:



En la figura 14.1 veíamos que la concentración de N_2O_4 disminuía con el tiempo, más rápidamente al principio, más lentamente después, mientras aumentaba la concentración de $\text{NO}_2(\text{g})$. Al variar la concentración de las sustancias de modo *no* constante con el tiempo, la velocidad de la reacción no será constante, sino que variará también con el tiempo, según mostramos en la figura 14.2. Si consideramos que la velocidad de la reacción inversa es prácticamente nula, es decir, que sólo tiene lugar la reacción directa, y expresamos la concentración de NO_2 en el tiempo t_1 como $[\text{NO}_2]_1$, y la concentración en el tiempo t_2 como $[\text{NO}_2]_2$, podemos definir la **velocidad media** durante el período de reacción como:

$$\frac{[\text{NO}_2]_2 - [\text{NO}_2]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}$$

De modo semejante podemos definir la velocidad media tomando el reactante N_2O_4 , en vez del producto, si bien para que la velocidad tome un valor positivo, en este caso habremos de expresarla como $-\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_4]}{\Delta t}$. Más útil es, sin embargo, definir la velocidad de reacción en un instante dado, para lo cual habremos de utilizar derivadas, en lugar de incrementos. Se llama **velocidad instantánea** de la reacción en el tiempo t , a la derivada de la concentración de un reactante o de un producto con respecto al tiempo, en el momento considerado. Como recordará por la definición de derivada, la velocidad instantánea puede obtenerse trazando la tangente a la curva concentración-tiempo (figura 15.1) en el punto correspondiente al tiempo fijado, y calculando su pendiente. Cuando se hace el tiempo igual a cero se obtiene la velocidad inicial de la reacción.

La velocidad de la reacción propuesta podríamos expresarla, por tanto, como:

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt}, \quad \text{o bien como:} \quad -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_4]}{dt}$$

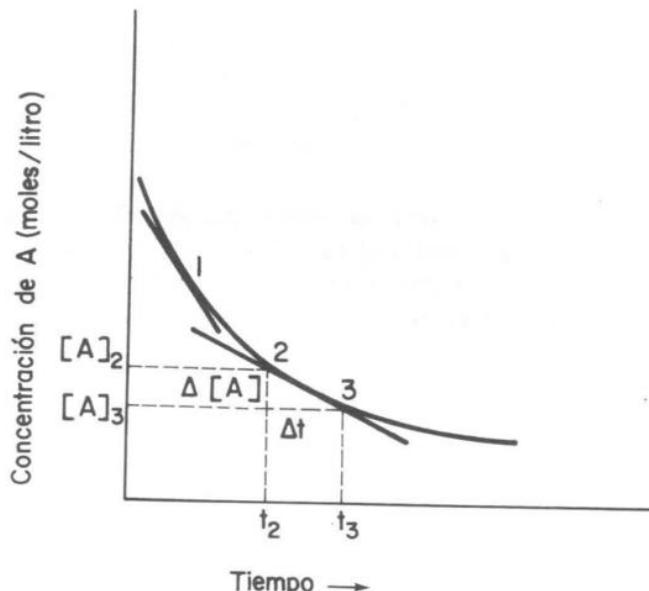


Fig. 15.1. Variación de la concentración del reactante A, en función del tiempo.

Fíjese que por cada mol de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ que se descompone se forman dos moles de $\text{NO}_2(\text{g})$, por lo que la velocidad así expresada tendría dos valores distintos según tomásemos el N_2O_4 o el NO_2 para definirla. Es aconsejable definir la velocidad de una reacción de tal modo que no dependa su valor de la sustancia escogida para expresarla. Esto se consigue si se define como la derivada de la concentración de cualquier reactante o producto respecto al tiempo, dividida por el respectivo coeficiente estequiométrico. En nuestro ejemplo:

$$v = - \frac{d[\text{N}_2\text{O}_4]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} \quad [15.1]$$

15.3. ¿COMO MEDIR EXPERIMENTALMENTE LA VELOCIDAD DE REACCION?

Para medir la velocidad de una reacción química es necesario analizar, directa o indirectamente, la cantidad de alguno de los productos que se forman o de alguno de los reactantes que desaparecen, a distintos intervalos de tiempo. Siempre que sea posible debe escogerse

la sustancia más fácil de identificar. Como la velocidad de reacción depende de la temperatura, según veremos en la siguiente pregunta, es conveniente mantener la reacción a temperatura constante. Los métodos empleados para determinar las concentraciones varían de acuerdo con el tipo de reacción que se esté investigando, y con el estado físico de los componentes de la reacción. En un reciente libro para ingenieros químicos se describen 17 métodos distintos. En general, los podemos clasificar en dos grandes bloques: métodos de tipo físico y métodos químicos. A continuación citaremos sucintamente algunos de ellos.

Si la reacción ocurre en fase gaseosa y hay variación en el número total de moles, como es el caso de la descomposición del N_2O_4 , puede utilizarse la medida de la presión total para predecir la extensión de la reacción a distintos intervalos de tiempo. Si en la reacción intervienen sustancias coloreadas (el NO_2 en nuestro ejemplo), la medida del cambio de la intensidad del color nos indicará igualmente la extensión de la reacción. Si uno de los reactantes o productos absorbe radiación electromagnética, la velocidad puede estimarse por métodos espectroscópicos a partir de la cantidad de radiación absorbida. Este sería el caso, por ejemplo, de la reacción $I_2CH_4 \rightleftharpoons CH_3I + IH$, en la que el I_2 absorbe radiación en la región de longitud de onda de 500 nm. Si se ilumina el recipiente de reacción con luz de 500 nm, el cambio en la intensidad de la luz una vez que ha atravesado el recipiente de reacción nos indicará la cantidad de I_2 presente. Son asimismo muy usados los métodos basados en la cromatografía de gases, y en la medida de la conductividad eléctrica en reacciones que ocurren en disolución en las que se forman o desaparecen iones.

Fíjese, que todos estos métodos pueden llevarse a cabo sin necesidad de interrumpir la reacción. La presión, por ejemplo, puede medirse mediante un manómetro conectado directamente al recipiente de reacción. Por ello se conocen como métodos continuos. Tienen, sin embargo, un inconveniente, y es que la propiedad observada, color, absorción electromagnética, conductividad, etc., es una propiedad indirecta que ha de ser calibrada en función de la concentración de los reactivos y/o de los productos, y usted conoce que la calibración está sujeta a errores sistemáticos. Por otra parte, cualquier medida hecha por uno de los métodos continuos debe hacerse rápidamente. El tiempo de medida debe ser muy pequeño, ya que el sistema continúa evolucionando. Sin embargo, estos métodos tienen la ventaja de no in-

terferir en el medio de reacción y de que un solo experimento es suficiente para obtener todos los datos necesarios de velocidad, a distintos intervalos de tiempo, por lo que son los más utilizados, siempre que es posible.

Los métodos químicos se llevan a cabo normalmente extrayendo una pequeña muestra que inmediatamente se diluye o enfria para detener en ella la reacción. Si queremos obtener, por ejemplo, la velocidad de la reacción $\text{CH}_3\text{Br} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{BrH}$, podemos calcular la concentración de BrH a distintos intervalos de tiempo, tomando varias muestras y neutralizando el ácido bromhídrico presente en ellas mediante una disolución patrón de hidróxido sódico. La desventaja de estos métodos es que eliminamos, al extraer la muestra, parte del sistema reaccionante, y por tanto, modificamos, aunque sea ligeramente, las condiciones de reacción. Este inconveniente puede obviarse realizando varios experimentos similares, y utilizando cada uno de ellos para la obtención de un solo dato de concentración-tiempo. En el caso de las reacciones en disolución como la indicada en el ejemplo propuesto, puede dividirse la solución reactante en un número de ampollas, que se introducen en un mismo baño a temperatura constante, y que se utilizan como muestra cada una de ellas a determinados intervalos de tiempo.

Para la medida de las velocidades de las reacciones muy rápidas se utilizan otra serie de métodos más complejos, que no describiremos aquí, ya que la finalidad de este apartado es no tanto indicar todos los posibles métodos de determinación experimental de la velocidad de reacción, sino acercar un poco, en la medida de lo posible, las definiciones teóricas a las técnicas utilizadas en los laboratorios para obtener sus datos experimentales.

15.4. FACTORES QUE AFECTAN A LA VELOCIDAD DE REACCION

Sustancias muy parecidas difieren marcadamente en la velocidad con que reaccionan. Así, por ejemplo, mientras las moléculas de flúor reaccionan violentamente de forma explosiva, con las moléculas de hidrógeno, incluso a la temperatura ordinaria, las moléculas de iodo (elemento perteneciente a la misma familia que el flúor) reaccionan tan lentamente con las moléculas de hidrógeno, en análogas circuns-

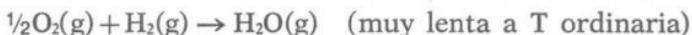
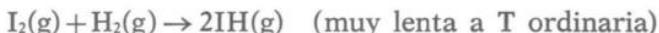
tancias, que apenas se nota cambio aparente en la reacción. Igualmente lenta es a la temperatura ordinaria la reacción del oxígeno con el hidrógeno. Sin embargo, esta reacción puede tener lugar de forma explosiva si se le aproxima una cerilla. Es decir, que una misma reacción puede tener lugar a velocidades muy distintas, según sean las condiciones en las que se realice.

Gran cantidad de experiencias similares a las anteriores han conducido a la conclusión de que existen cuatro factores, principalmente, que gobiernan la velocidad de una reacción. Estos son: *la naturaleza de los reactivos; su concentración; la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción, y la presencia o no de unas sustancias químicas a las que llamaremos catalizadores*. A continuación estudiaremos brevemente los tres primeros. Los catalizadores los trataremos en el apartado 15.7.

15.4.1. Naturaleza de los reactivos

La relación existente entre la velocidad de una reacción y la estructura molecular de sus reactivos es uno de los problemas más difíciles de resolver en la Química moderna. Hasta ahora, sólo en los casos más sencillos se ha conseguido dar una explicación cualitativa.

En reacciones como las indicadas anteriormente:



en las que unas moléculas se transforman en otras, es necesario que se rompan unos enlaces y que se formen otros nuevos. Podríamos, por tanto, pensar que la velocidad de las distintas reacciones dependerá de la energía de disociación de los enlaces de los reactivos. Veamos si esta deducción es o no correcta.

En la reacción entre el O₂ y el H₂, para producir H₂O, la energía de disociación de los enlaces son, respectivamente, 493,71 y 435,14 kJ/mol (véase la tabla 13.2). Estos valores indican que dichos enlaces covalentes son muy fuertes. En contraste, la energía de disociación

del F₂ es de 154,81 kJ/mol, es decir, menos de un tercio de la correspondiente al O₂. Estos datos podrían justificarnos, de forma cualitativa, la mayor velocidad de la reacción en la que interviene el F₂, a la temperatura ordinaria. Sin embargo, la energía de disociación del I₂ (150,62 kJ/mol), es similar, y un poco menor, a la del F₂, por lo que el solo dato de las energías de disociación de los reactivos no es concluyente para justificar, ni aun de forma cualitativa, la diferencia de velocidad existente en las reacciones anteriormente expuestas.

En resumen: Desde el punto de vista experimental, sólo podemos decir que la naturaleza de los reactivos influye en la velocidad de la reacción. Para estudiar cómo la afecta, hemos de conocer antes de qué modo transcurre una reacción química. Sobre ello existen algunas teorías que examinaremos en el apartado 15.5. Permitásenos indicar aquí, que no sólo influye la naturaleza de las sustancias en la velocidad de la reacción, sino también la superficie de contacto entre ellas en las reacciones heterogéneas, y el grado de agitación a que se realicen. Por ejemplo, la reacción entre el hierro en estado sólido y el vapor de agua, $3\text{Fe(s)} + 4\text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)} + 4\text{H}_2\text{(g)}$, tiene lugar a velocidad muy lenta si el hierro está en forma de bloque, pero se produce a gran velocidad si se pulveriza.

15.4.2. Efecto de las concentraciones

Cualquier cambio en la concentración de los reactantes origina, generalmente, un cambio en la velocidad de la reacción. La magnitud de este cambio depende del mecanismo, es decir, de los diferentes pasos a través de los cuales transcurre la reacción, por lo que no puede ser deducida a partir de la ecuación estequiométrica, sino que ha de ser determinada experimentalmente. Medidas cuantitativas de las velocidades de reacción muestran que éstas dependen, en general, de la concentración de los reactantes, e incluso algunas veces de la concentración de una sustancia, tal como un ácido o un álcali, que están presentes en el medio de reacción, pero que no figuran en la ecuación estequiométrica.

15.4.2.1. Leyes diferenciales de velocidad

El análisis matemático de las curvas concentración-tiempo, para las diversas sustancias que intervienen en una reacción química —vea

la figura 14.1 para la reacción $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ — permite, normalmente, deducir una expresión matemática que relaciona la velocidad de la reacción con las concentraciones de cada sustancia. A esta expresión matemática se le llama **ley diferencial de velocidad**. Para todas las reacciones elementales, es decir, reacciones que ocurren en un solo paso, y para muchas reacciones complejas, y suponiendo que la velocidad de la reacción inversa es prácticamente cero, esta ley diferencial toma la forma:

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta \dots \quad [15.2]$$

en la que α y β son coeficientes numéricos y k es una constante característica de cada reacción. A α y β se les llama orden de la reacción, con respecto a A y B , respectivamente, y a k , constante de velocidad.

Fíjese que k mide la velocidad de la reacción cuando la concentración de los reactivos es igual a la unidad, es decir, k es independiente de las concentraciones de los reactantes, por lo que a veces se le llama también velocidad específica. Sus dimensiones dependen de la ecuación de velocidad, y su valor para cada reacción varía mucho con la temperatura. Si conocemos el valor numérico de k a una temperatura determinada, podemos calcular la velocidad de la reacción a dicha temperatura, para distintos valores de concentración, sustituyendo en la ecuación [15.2]. Para ello, sin embargo, habremos de deducir los valores de α , β , etc. La suma de todos los exponentes $\alpha + \beta$ se llama orden total de la reacción. Si $\alpha + \beta + \dots = 1$, la reacción se llama de primer orden, si $\alpha + \beta + \dots = 2$, la reacción se llama de segundo orden, y así sucesivamente. Como ya indicamos al principio de este apartado, α y β no son, en general, iguales a los coeficientes estequiométricos a y b de la correspondiente ecuación, ni tampoco tienen que ser necesariamente enteros, pueden ser fraccionarios o incluso cero; no obstante, normalmente son números enteros y pequeños. Se determinan experimentalmente procurando ajustar lo mejor posible los datos experimentales a una cierta ley diferencial. Esta determinación puede hacerse de varios modos. El más utilizado consiste en medir la velocidad inicial de la reacción, por cualquiera de los métodos expuestos en la pregunta anterior, para distintas concentraciones de uno de los reactivos, manteniendo constantes las concentraciones de los restantes. Así, por ejemplo, si se varía la concentración del reactivo A , la ecuación [15.2] tomará la forma:

$$v = k'[A]^\alpha \quad [15.3]$$

α puede determinarse por simple inspección de los datos de v en función de $[A]$, si α es un número entero sencillo, o bien por un método gráfico. Para ello, tomemos logaritmos decimales en la ecuación [15.3].

$$\log v = \log k' + \alpha \log [A]$$

Si representamos $\log v$ frente a $\log [A]$ obtendremos una línea recta cuya pendiente es α . Este mismo método permite hallar el orden respecto a cualquier otro reactivo, sin más que repetirlo manteniendo en ese caso constante las concentraciones del resto de los reactivos y variando la del reactante cuyo orden de reacción quiera ser determinado.

Una vez conocido el orden respecto a cada reactivo, podemos escribir la ley diferencial, según se indicaba en la ecuación [15.2]. En la tabla 15.1 se muestran algunas de las leyes de velocidad deducidas, experimentalmente, para una serie de reacciones.

TABLA 15.1

Reacción	Ley diferencial de velocidad	Orden total de la relación
(1) $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ (sobre un filamento caliente)	$v = k$	0
(2) $2\text{NO}_2 \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$v = k[\text{NO}_2]$	1
(3) $2\text{NO}(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$v = k[\text{NO}]^2$	2
(4) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	$v = k[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$	2
(5) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{IH}(\text{g})$	$v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$	2
(6) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{BrH}(\text{g})$	$v = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}/[\text{Br}_2] + k'[\text{BrH}]$	—
(7) $\text{I}_2 + \text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{ICOCH}_3 + \text{IH}$	$v = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{H}^+]$	—

Estas leyes de velocidad describen cómo las concentraciones de los reactivos afectan a la velocidad de la reacción. Por ejemplo, si en la reacción (1) de la tabla 15.1 duplicamos la concentración de amoniaco, la velocidad de la reacción no variará, ya que $v = k$. Sin embargo, si en la reacción (5) duplicamos la concentración de $\text{H}_2(\text{g})$, la velocidad se duplicará, ya que $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$.

¿Cómo variará la velocidad de la reacción (3) si duplicamos la concentración de NO_2 ? Dedúzcalo. Antes de continuar debe intentar resolver, también, los ejercicios de autocomprobación números 15.3 y 15.7.

15.4.2.2. Leyes integradas de velocidad

A veces más útil que conocer cómo las velocidades varían con las concentraciones de los reactivos, es saber cómo cambian éstas con el tiempo. Dicha información se puede obtener sin más que integrar las ecuaciones diferenciales anteriores. Veamos algunos ejemplos:

Consideremos la reacción (2) de la tabla 15.1. Su ley diferencial de velocidad la podemos expresar como:

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

que reordenada, tomará la forma:

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = k dt$$

Si integramos ambos miembros, obtendremos:

$$-\int_{c_0}^c \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = k \int_0^t dt \quad ; \quad -\ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]_0} = kt$$

donde $[\text{N}_2\text{O}_5]$ es la concentración de N_2O_5 en el tiempo t , y $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$ es la concentración inicial de N_2O_5 .

Como verá el logaritmo de la concentración del reaccionante disminuye linealmente a medida que aumenta el tiempo. Si trazamos la gráfica de $\ln[\text{N}_2\text{O}_5]$ en función de t , obtendremos una línea recta, cuya pendiente es k .

Tomemos ahora como ejemplo la reacción (3) de la tabla 15.1. Su ley diferencial de velocidad la podemos expresar como:

$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k[\text{NO}_2]^2$$

que reordenada tomará la forma:

$$-\frac{d[NO_2]}{[NO_2]^2} = k dt$$

Si integramos ambos miembros, obtendremos:

$$-\int_{c_0}^c \frac{d[NO_2]}{[NO_2]^2} = k \int_0^t dt \quad ; \quad \frac{1}{[NO_2]} - \frac{1}{[NO_2]_0} = kt$$

Observe que es ahora la inversa de la concentración del reaccionante la que es una función lineal del tiempo, de modo que la gráfica de $1/[NO_2]$ en función de t será una línea recta cuya pendiente será k , y cuya intersección en el origen será $1/[NO_2]_0$.

Hemos indicado únicamente dos ejemplos sencillos de cómo podemos obtener a partir de la ley diferencial de velocidad una expresión matemática que da la dependencia de la concentración respecto al tiempo. A veces, el proceso de integración es más tedioso, y conduce a expresiones algebraicas más complejas. En la tabla 15.3 se resumen dichas expresiones para los casos más importantes. En ella se representan los reaccionantes por las letras A y B; [A] y [B] son las concentraciones con el tiempo t , y $[A]_0$ y $[B]_0$ son las concentraciones iniciales.

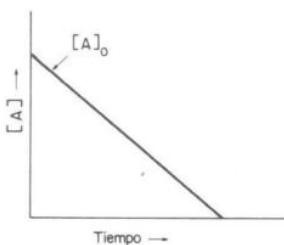
TABLA 15.2
Ecuaciones integradas de velocidad

<i>Reacción</i>	<i>Orden</i>	<i>Resultado de la integración</i>	
$A \rightarrow \text{productos}$	0	$[A] = [A]_0 - kt$	[15.4]
$A \rightarrow \text{productos}$	1	$\ln([A]_0/[A]) = kt$	[15.5]
$A + A \rightarrow \text{productos}$	2	$1/[A] - 1/[A]_0 = kt$	[15.6]
$A + B \rightarrow \text{productos}$	2	$\ln([A]_0[B]/[B]_0[A]) = ([B]_0 - [A]_0)kt$	
$2A + B \rightarrow \text{productos}$	3	$\frac{(2[B]_0 - [A]_0)([A]_0 - [A])}{[A]_0[A]} + \ln \frac{[B]_0[A]}{[B][A]_0} = \\ = (2[B]_0 - [A]_0)^2 kt$	

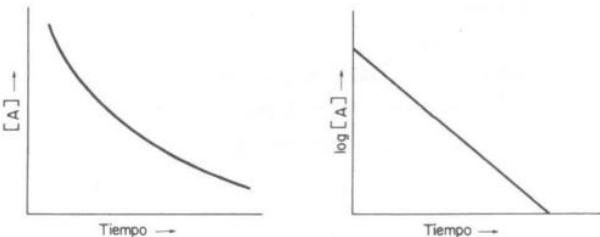
¿Qué utilidad tienen estas leyes integradas de velocidad?

Anteriormente hemos indicado que podemos obtener el orden de una reacción, respecto de los reactantes, y consecuentemente también el valor de k , a partir de la ley diferencial de velocidad. Sin embargo, este método no siempre es satisfactorio, ya que normalmente es difícil medir exactamente la velocidad inicial, es decir, el pequeño cambio de concentración $\Delta[A]$ que ocurre durante el breve intervalo de tiempo Δt . Las leyes integradas de velocidad nos proporcionan un método alternativo para encontrar el orden y la constante de velocidad de una reacción. Para ello debemos obtener una tabla de datos experimentales de la concentración de los reactantes en diferentes momentos, a medida que prosigue la reacción. Una vez obtenidos, podemos representar distintas gráficas, tal como se resumen para los casos más sencillos y generales en la figura 15.2. Si al dibujar la $[A]$ frente

a)



b)



c)

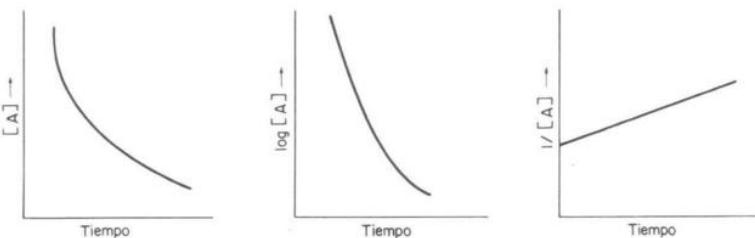


Fig. 15.2. a) Reacción de orden cero. b) Reacción de primer orden. c) Reacción de segundo orden.

al tiempo, obtenemos una línea recta, la reacción será de orden cero, y la pendiente de la recta será exactamente igual a $-k$. Si, por el contrario, dicha integración es una curva, y la representación de $\ln[A]$ o $\log[A]$ frente al tiempo resulta ser una recta, la reacción será de primer orden, y el valor de k lo podemos obtener a partir de la pendiente de dicha representación rectilínea ($\text{pte} = -k$).

Ejercicio: ¿Cuál será el orden total de la reacción de dimerización del butadieno: $C_4H_6(g) \rightarrow \frac{1}{2} C_8H_{12}(g)$, si al representar la concentración de $C_4H_6(g)$, su logaritmo decimal ($\log[C_4H_6]$), y su recíproco ($1/[C_4H_6]$) frente al tiempo, obtenemos gráficas curvas para las dos primeras representaciones, y rectilínea para la tercera?

Resumiendo: Los parámetros que dependen linealmente del tiempo para las reacciones de orden cero, primero y segundo son, respectivamente, la concentración, su logaritmo y su recíproco. Esto significa que una vez obtenida la tabla de valores de concentración de los reactantes en función del tiempo, es posible encontrar el orden de la reacción representando estos parámetros frente al tiempo, y observando en cuál de las gráficas se obtiene una línea recta. Véase la figura 15.2, anteriormente citada. Sin embargo, este método tiene un inconveniente y es que si se dispone de poco número de datos experimentales las conclusiones pueden ser erróneas, ya que podemos considerar como representaciones lineales algunas gráficas que con mayor número de datos se comprueba que son curvas. Para estar seguros de que el orden deducido es el correcto, hemos de disponer de datos de concentración de los reactantes en función del tiempo hasta que la reacción se haya efectuado casi en su totalidad, o al menos en más del 50 %.

Otro modo de determinar el orden de una reacción, a partir de las leyes de velocidad integradas es calculando la vida media de la reacción, esto es, el tiempo necesario para que reaccione y desaparezca la mitad de un reactante dado. Suele representarse por el símbolo $t_{\frac{1}{2}}$. Como ejemplo, obtengamos la expresión matemática de $t_{\frac{1}{2}}$, para una reacción de primer orden.

Como vimos anteriormente, y recogimos en la tabla 15.2, la ley integrada de velocidad para una reacción de primer orden es:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt \quad [15.5]$$

Por definición de vida media, en el tiempo $t_{1/2}$, $[A] = \frac{1}{2} [A]_0$.

Sustituyendo en [15.5], obtendremos:

$$\ln \frac{[A]_0}{\frac{1}{2}[A]_0} = kt_{1/2} ; \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad [15.7]$$

Intente deducir la expresión de $t_{1/2}$ para una reacción de orden cero, a partir de la ecuación [15.4] de la tabla 15.2, así como para una reacción de segundo orden en la que interviene un solo reactante, a partir de la expresión [15.6].

Si sus deducciones han sido correctas habrá encontrado las siguientes ecuaciones matemáticas:

$$\text{reacción de orden cero: } t_{1/2} = [A]_0 / 2k \quad [15.8]$$

$$\text{reacción de segundo orden: } t_{1/2} = 1/k[A]_0 \quad [15.9]$$

Es decir, que si la vida media de una reacción no depende de la concentración de los reactantes, la reacción será de orden uno. Si depende de la concentración de las sustancias que reaccionan no será de orden uno, sino que el orden dependerá de la expresión de $t_{1/2}$ a que se ajuste.

En resumen: El efecto de la concentración sobre la velocidad de reacción se expresa a través de una ecuación matemática que en la mayoría de los casos toma la forma: $v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$. Los coeficientes α y β definen el orden de la reacción, y han de ser determinados experimentalmente. Para ello, puede utilizarse la ecuación diferencial de la velocidad, la ecuación integrada, o bien la vida media de la reacción. Cada reacción se caracteriza por su propia constante de velocidad, k , que depende de la naturaleza de los reactantes y de la temperatura, y que puede ser determinada también de modos similares a los utilizados para la obtención de α y β . Una de las metas de la Química teórica es llegar a deducir los valores de k a partir de la estructura electrónica de los reactantes y los productos. Fíjese que k proporciona una cierta medida de la velocidad de una reacción. Normalmente, las reacciones rápidas tienen valores grandes de k , y las reacciones lentas valores pequeños.

15.4.2.3. Orden y molecularidad

Hasta aquí hemos clasificado a las reacciones por su orden. Algunas veces sorprende el «inusual orden» observado en ciertas reacciones, como por ejemplo, en la reacción de H_2 con Br_2 (reacción 6 de la tabla 15.1). Estas expresiones inusuales de la velocidad de reacción resultan de una reacción compleja, en la que nosotros sólo observamos los cambios macroscópicos. Sin embargo, las reacciones complejas tienen lugar mediante varios procesos intermedios consecutivos o etapas de reacción, cada una de las cuales se llama una **reacción elemental**. Esta noción de reacción elemental proporciona otro método de clasificación, de acuerdo con el número de moléculas que intervienen en ella. Cuando interviene **una** sola molécula, la reacción se llama **monomolecular**; si son **dos** las moléculas que interaccionan, la reacción se llama **bimolecular**; si **tres**, **trimolecular**. No se conocen reacciones elementales entre cuatro o más moléculas.

Conviene fijarse bien en la diferencia que existe entre orden y molecularidad de una reacción. El orden es un concepto experimental que puede ser determinado directamente a través de una serie de experiencias, y que se aplica a la ley cinética diferencial de la reacción global. La molecularidad es un concepto teórico, relacionado con el mecanismo de la reacción, y que se aplica a las reacciones elementales o etapas de que consta la reacción global. Necesitamos conocer si una reacción es elemental o no, antes de establecer su molecularidad.

¿Cuál es la relación entre orden y molecularidad, si existe? ¿Si se conoce el orden de una reacción se puede establecer a partir de él la molecularidad? Fíjese que no todas las reacciones son elementales, luego no es suficiente con conocer el orden de una reacción para hablar de su molecularidad. ¿Si se conoce la molecularidad, puede establecerse el orden de la reacción elemental? Normalmente, sí. En estos casos coinciden, en general, molecularidad y orden.

15.4.3. Efecto de la temperatura

La temperatura tiene un marcado efecto sobre la velocidad de reacción, efecto que, consciente o inconscientemente, se utiliza en muchos actos de la vida cotidiana. Así, si queremos acelerar la cocción de unos alimentos, utilizamos una olla a presión, o si queremos dete-

ner los procesos de putrefacción guardamos dichos alimentos en el refrigerador. El conocer cómo la temperatura afecta a la velocidad de reacción ayuda a entender el mecanismo de la reacción de un modo general, como veremos posteriormente, y a controlar la reacción.

¿Cómo varía la velocidad de reacción con la temperatura? Para responder a esta pregunta necesitamos medir la velocidad a distintas temperaturas e investigar la relación existente entre ellas, o mejor aún, la relación existente entre la constante de velocidad, k , y la temperatura, T , ya que es preferible considerar una sola variable, esto es, no variar las concentraciones de los reactantes a la vez que T , sino mantenerlas constantes.

Las constantes de velocidad de las reacciones elementales bimoleculares aumentan, generalmente, con la temperatura. Sin embargo, es difícil pronosticar la conducta de la constante de velocidad total de una reacción compleja que ocurre en varios pasos. De acuerdo con la naturaleza del mecanismo, la constante de velocidad total puede aumentar, disminuir o permanecer virtualmente constante al variar la temperatura. En la figura 15.3 se ilustran algunos de los modos en que la temperatura afecta a la velocidad de reacción. La mayoría de las reacciones se comportan del modo indicado en la figura 15.3(a); las reacciones en cadena responden al tipo de comportamiento indicado en 15.3(b); las reacciones enzimáticas como se muestran en 15.3(c), y los procesos de desintegración nuclear como se indica en 15.3(d).

Una vez observado el tipo de gráfica resultante de representar v frente a T , o bien k frente a T , el paso siguiente suele ser intentar encontrar la relación matemática existente entre ambas variables, de modo que reproduzca la variación observada.

Como hemos indicado anteriormente, para la mayoría de las reacciones se obtienen representaciones semejantes a la figura 15.3(a), en el intervalo de temperaturas usuales en un laboratorio químico. Al ser dicha representación de tipo exponencial, podemos deducir que corresponderá a una ecuación del tipo general:

$$x = A \cdot e^{By}$$

En nuestro caso:

$$k = A \cdot e^{-B/T} \quad [15.10]$$

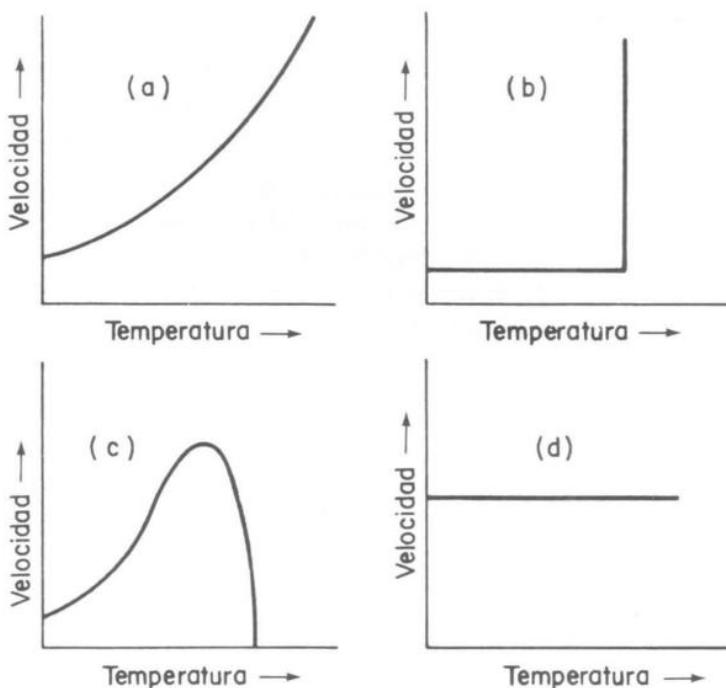


Fig. 15.3. Variación de la velocidad de reacción en función de la temperatura:
 a) reacciones ordinarias; b) reacciones en cadena; c) reacciones enzimáticas;
 d) desintegración nuclear.

Siempre es más útil manejar representaciones lineales. Si tomamos logaritmos, la ecuación [15.10] se transforma en:

$$\text{Uln } k = \ln A - B/T \quad [15.11]$$

que es la expresión de una recta. A y B son constantes características de cada reacción, que pueden calcularse a partir de la representación de $\ln k$ frente a $1/T$; $\ln A$ será la ordenada en el origen y $-B$ será la pendiente de la recta.

Fíjese que la relación existente entre la constante de velocidad y la temperatura, se ha obtenido de modo empírico, a través de los datos experimentales correspondientes a muchas reacciones químicas bimoleculares. La validez general de esta relación empírica fue demostrada por el químico sueco Arrhenius en 1877, quien a su vez le dio un fundamento teórico.

Arrhenius propuso para la variación de la constante de velocidad en función de la temperatura, la siguiente ecuación exponencial:

$$k = A \cdot e^{-E^a/RT} \quad \text{o} \quad k = A \cdot 10^{-E^a/2,3RT} \quad [15.12]$$

o bien en su forma logarítmica:

$$\ln k = \ln A - E^a/RT \quad \text{o} \quad \log k = \log A - E^a/2,3RT \quad [15.13]$$

en donde e es la base de los logaritmos naturales, A es una constante llamada factor de frecuencia, E^a un parámetro llamado energía de activación de la reacción, R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. El factor A es virtualmente independiente de la temperatura. La ecuación [15.12] se conoce como ecuación de Arrhenius y tiene una gran utilidad para determinar experimentalmente la energía de activación de las reacciones químicas a partir de la representación de $\log k$ frente a $1/T$ (figura 15.4). Para la deducción de su ecuación Arrhenius se basó en la relación existente entre la constante de velocidad y la constante de equilibrio, tal como se expone en la pregunta 18.3 de la referencia (2).

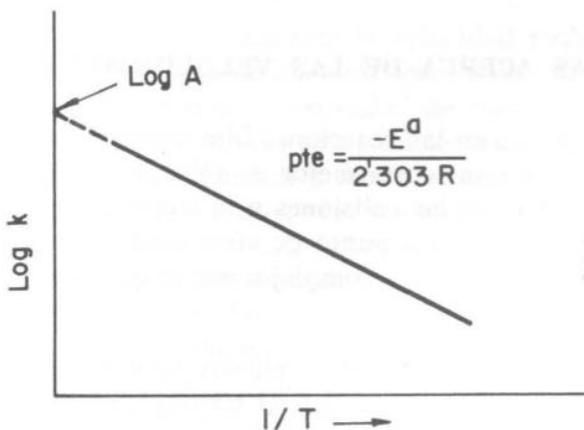


Fig. 15.4. Variación del logaritmo decimal de la constante de velocidad de reacción en función del inverso de la temperatura absoluta.

Si se conocen las constantes de velocidad a dos temperaturas distintas, podemos también calcular E^a a partir de la relación:

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E^a}{2,3R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad [15.14]$$

obtenida aplicando [15.13] a las temperaturas T_2 y T_1 , y restando las expresiones resultantes. Fíjese que la ecuación [15.14] nos permite también calcular la constante de velocidad a una temperatura, T_2 , si se conocen la energía de activación y el valor de la constante de velocidad a la temperatura T_1 .

¿Qué significado a nivel molecular puede tener la energía de activación? Hasta aquí hemos estudiado las velocidades de reacción desde el punto de vista empírico. A continuación vamos a discutir brevemente, y de modo cualitativo, algunas teorías acerca de las velocidades de reacción, que darán significado teórico a conceptos tales como la energía de activación y el orden de una reacción. Sin embargo, para dar una respuesta a la pregunta planteada diremos suintamente que la ecuación de Arrhenius sugiere un método para las reacciones químicas, en el que los reactantes deben estar activados en orden a pasar sobre una barrera de potencial, de magnitud E^a , antes de transformarse en productos.

15.5. TEORIAS ACERCA DE LAS VELOCIDADES DE REACCION

Vamos a fijarnos en las reacciones bimoleculares gaseosas, ya que son las que tienen una teoría mejor establecida. A continuación describiremos la teoría de las colisiones y la teoría del estado de transición, y éstas sólo desde un punto de vista cualitativo, ya que su tratamiento cuantitativo es algo complejo, por lo que no lo consideramos adecuado para este curso.

Aunque las reacciones químicas pueden ocurrir entre átomos, moléculas, radicales o iones, usaremos el término «moléculas» para describir todas estas especies colectivamente, al menos que queramos especificar un átomo, molécula, radical o ion particular.

15.5.1. Teoría de las colisiones

La teoría de las colisiones no se estableció firmemente hasta las primeras décadas del siglo XX, una vez que había sido implantada la teoría cinético-molecular de los gases, que estudiamos en el Tema 3. Se basa en la idea de que la reacción ocurre como resultado de colisiones entre las especies reaccionantes. Supuesta la reacción $A + B \rightarrow$ productos, la teoría propone que la velocidad de la reacción será proporcional al número de colisiones A—B por segundo que ocurran en un volumen unitario de la mezcla de la reacción. Sin embargo, un sencillo cálculo, basado en la teoría cinética de los gases indica que, en condiciones ordinarias las moléculas A y B chocan entre sí miles de millones de veces por segundo, lo que se traduciría en un valor muy elevado de la velocidad de reacción. Esto no es verdad, ni mucho menos, por lo que hay que suponer que casi todas las moléculas reaccionantes chocan entre sí de forma elástica, es decir, sin que se produzca en ellas ninguna modificación interna notable. La mayor parte de los choques no producen reacción, son ineficaces. ¿Cómo explicar esto?

El hecho que condujo al descubrimiento del criterio más importante para interpretar las reacciones químicas, fue el comprobar que éstas son, en general, muy sensibles a la temperatura, tal como hemos visto en 15.4.3. Para la mayoría de las reacciones, una elevación de 10°C en la temperatura hace que la velocidad se duplique o incluso se haga tres o cuatro veces mayor.

Al elevar la temperatura, aumenta la velocidad molecular promedio, y, por tanto, el número de choques, pero este aumento es muy inferior al notable aumento de la velocidad de reacción. Por ejemplo, en la reacción $2\text{IH}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$, si aumentamos la temperatura de 581 K a 780 K, la energía cinética media aumenta sólo en un 4 %, y el número de colisiones en un 20 %, mientras que la velocidad de la reacción aumenta unas 10^5 veces. ¿Por qué aumenta tanto la velocidad de la reacción? Esto puede explicarse si se supone que para que la reacción ocurra, las moléculas que chocan entre sí deben tener una energía cinética total cuando menos igual a la energía umbral, a la que llamaremos **energía de activación**, y a la que representamos por E^\ddagger . Las moléculas que en el momento del choque tienen la energía suficiente para reaccionar, se llaman **moléculas activadas**. La energía de activación puede imaginarse como una barrera de energía que las moléculas reactantes deben superar antes de que se formen los pro-

ductos. Representa la energía necesaria para romper los enlaces existentes o para que los electrones libres de valencia se muevan de un átomo a otro.

Quizá entendamos mejor el concepto de energía de activación a través de un símil mecánico. Supongamos una bola situada en una depresión, estado inicial A, sobre la ladera de una montaña, tal como se indica en la figura 15.5. La bola podría rodar hasta la posición C mucho más baja y liberar así la energía potencial correspondiente a la diferencia de alturas entre A y C. Sin embargo, para que esto ocurra, primero ha de adquirir la energía suficiente para remontar el pequeño montículo B, o barrera de energía potencial. Esta energía sería la análoga a la energía de activación en las reacciones químicas.

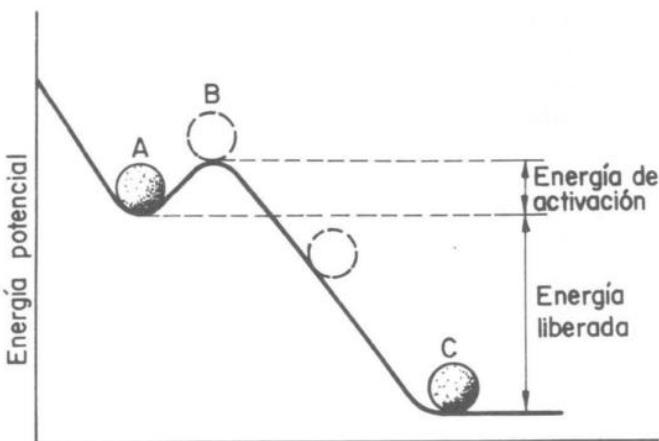


Fig. 15.5. Símil mecánico del camino de reacción. Para que la bola pase del estado inicial, A, al estado final, C, es necesario que remonte la barrera de potencial, B.

La interpretación del notable aumento de la velocidad de reacción con la temperatura hay que hacerla teniendo en cuenta el número de moléculas activadas, es decir, con una energía igual o mayor a la correspondiente energía de activación. Dicha fracción de moléculas activadas aumenta mucho al elevar la temperatura, según puede verse en la figura 15.6, en la que se ha representado el número de moléculas que tienen una determinada energía cinética frente a dicha energía cinética, a dos temperaturas. Si la energía de activación, E^a , no es muy pequeña, a la temperatura T_1 sólo unas pocas moléculas, las correspondientes al área con rayado horizontal, tienen suficiente energía

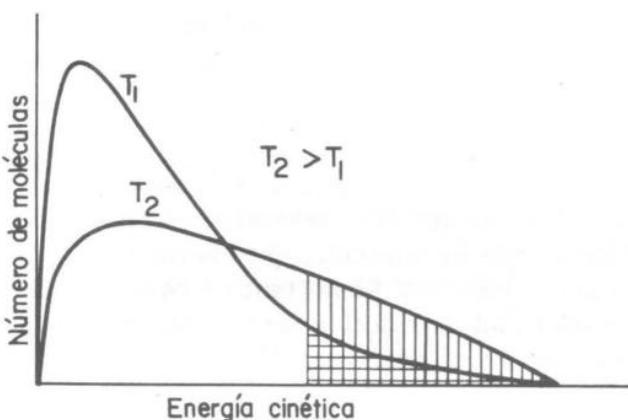


Fig. 15.6. Efecto de la variación de la temperatura sobre la distribución de la energía cinética de las moléculas.

para producir reacción en sus choques. Si elevamos la temperatura desde T_1 a T_2 , la energía cinética media aumenta muy poco (sólo un 4 % en el ejemplo indicado anteriormente), pero en cambio aumenta mucho (exponencialmente) el número de moléculas activadas, como puede verse en la figura 15.6 (área con rayado vertical). Dicho aumento del número de moléculas activadas puede calcularse a través de la expresión:

$$x = e^{-E^a / RT} \quad [15.15]$$

en la que x es la fracción de moléculas con una energía superior a la energía de activación, e es la base de los logaritmos naturales, R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta.

Hemos visto que, según la teoría de las colisiones, las moléculas han de chocar para que una reacción se produzca, y que para que los choques sean eficaces éstos han de producirse entre moléculas con una energía igual o mayor a la energía de activación de la reacción. Sin embargo, si sólo tenemos en cuenta lo expuesto hasta ahora, encontramos que la velocidad teórica obtenida es aún mayor, en un factor del orden de 100 a 10 veces, que la velocidad experimental. No todos los choques entre moléculas activadas son eficaces. Las moléculas reaccionantes deben tener una orientación favorable entre sí para que reaccionen al ocurrir la colisión.

De acuerdo con todo esto la velocidad de reacción según esta teoría se puede expresar como:

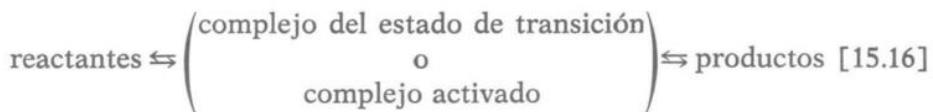
$$v = z \cdot x \cdot p$$

donde z es el número de colisiones, x es la proporción de moléculas que posee suficiente energía para reaccionar al chocar entre sí, y p es la probabilidad de que las moléculas que chocan estén orientadas favorablemente para la reacción. Como tanto x como p son menores que la unidad, la velocidad de reacción será menor que el número de colisiones que se producen entre A y B, según veíamos experimentalmente.

La teoría de las colisiones explica que la velocidad de reacción aumente con la concentración de las sustancias reaccionantes, ya que al aumentar la concentración aumentará el número de choques. También justifica la dependencia de la velocidad de reacción respecto de la temperatura, según veímos. Sin embargo, predice que una reacción entre A y B será de primer orden respecto a A, y de primer orden respecto a B, lo cual no siempre es cierto.

15.5.2. Teoría del estado de transición

Aunque la teoría de las colisiones es aún útil, un tratamiento más moderno de las velocidades de reacción se basa en el siguiente modelo mejorado de cómo transcurre una reacción química:



Es decir, cuando dos moléculas chocan con suficiente energía de activación, y con una orientación adecuada, en el choque las moléculas pueden quedar unidas entre sí, formando un compuesto poco estable y en el que algunos de los enlaces primitivos se han relajado o incluso se han roto. A esta molécula intermedia, que resulta momentáneamente en el choque se le llama **complejo de transición** o **complejo activado**. Fíjese que esta especie molecular es transitoria, y que además tiene un elevado contenido energético, puesto que ha acumulado toda la energía cinética que llevaban las moléculas antes del choque. El com-

plejo de transición, una vez formado, puede hacer dos cosas: descomponerse regenerando los reactantes, o bien formando los productos. La teoría del estado de transición supone que existe un equilibrio entre las sustancias reaccionantes y el complejo activado, y entre éste y los productos, según indicamos en [15.16].

Veamos esta teoría un poco más despacio, apoyándonos con algunos ejemplos. Tomemos la reacción entre el flúor y el hidrógeno, para formar fluoruro de hidrógeno, según la ecuación:



En la figura 15.7 hemos representado en el eje de ordenadas la energía potencial de las moléculas durante la reacción, y en el eje de absisas el camino de la reacción, que suele llamarse **coordenada de reacción**. Las moléculas reactantes, F_2 y H_2 , con un cierto contenido energético, se aproximan entre sí (parte izquierda del diagrama); al hacerlo chocan y se frenan, con lo que parte de su energía cinética se transforma en energía potencial. Cuando dos moléculas chocan con suficiente energía, y con una orientación adecuada, pueden formar el complejo activado, que, en este caso, es una especie molecular tetraatómica, en la que se han relajado los enlaces primitivos $\text{F}-\text{F}$ y $\text{H}-\text{H}$, y se han empezado a formar enlaces entre los átomos de F con los de H. Este complejo activado, de máxima energía potencial, está situado justamente en la cima de la montaña del camino de reacción (ver figura 15.7). Fíjese que la diferencia de energía entre los reactivos, y la cima donde está situado dicho complejo de transición, es la energía de activación de la reacción directa E_a^{\ddagger} que ya habíamos introducido de modo empírico en 15.4.3 y citado en 15.5.1. Es evidente que la energía cinética de las moléculas reaccionantes debe ser igual o mayor que dicha energía de activación, para que pueda formarse el complejo activado. Compruebe la similitud de la figura 15.7 con la 15.5. La única diferencia entre ambas es que en la figura 15.7 la barrera de potencial del camino de reacción no es debida a la fuerza de la gravedad, como ocurre en la figura 15.5, sino que es una barrera entálpica de naturaleza química, debida a la fuerza de los enlaces que tienen que relajarse o romperse.

Una vez que se ha formado el complejo activado, de máxima energía potencial, pueden suceder dos cosas, como ya dijimos anteriormente: que vuelva hacia atrás y se descomponga en las moléculas primitivas.

tivas de F_2 y H_2 , dotadas entre ambas con la misma energía cinética que tenían al principio (choque elástico o ineficaz), o que la reacción siga adelante y la molécula tetraatómica con dos átomos de flúor y dos de hidrógeno se rompa por el sitio de los enlaces primitivos, robusteciéndose los nuevos enlaces (choque eficaz). En este caso se forman dos moléculas de fluoruro de hidrógeno que tendrían, lógicamente, una cierta energía cinética.

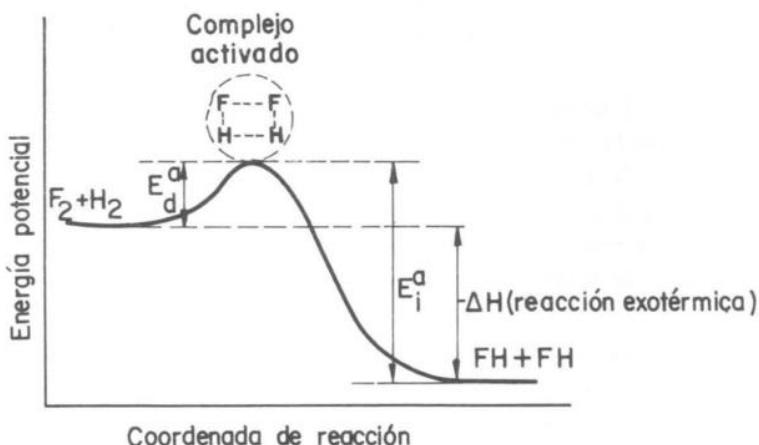


Fig. 15.7. Diagrama de energía potencial, a lo largo del camino de reacción, de la formación o descomposición del fluoruro de hidrógeno.

Según la teoría del estado de transición, la constante de velocidad de formación de los productos viene dada por la ecuación:

$$k = \frac{RT}{N_A h} K^+ \quad [15.17]$$

donde N_A es el número de Avogadro, h es la constante de Planck, R la constante universal de los gases, T la temperatura absoluta y K^+ la constante de equilibrio existente entre los reactantes y el complejo del estado de transición.

Hasta ahora, hemos considerado la reacción directa pero es evidente que en cuanto han reaccionado algunas moléculas de F_2 y H_2 ,

y se han formado moléculas de FH, algunas de estas moléculas chocarán entre sí, y si su energía cinética es suficiente, y su orientación adecuada, pueden unirse para formar el complejo activado que es exactamente el mismo que el de la reacción directa. Fíjese en el diagrama de la figura 15.7 en que la energía de activación de la reacción inversa, E_i^a , no es igual a la de la reacción directa E_d^a , ni tiene ninguna relación con ella. Ahora bien, el calor de reacción es justamente la diferencia entre ambas. Es decir:

$$\Delta H^\circ = E_d^a - E_i^a \quad [15.18]$$

Es obvio que si una reacción química tiene una energía de activación pequeña, habrá muchas moléculas que a la temperatura ordinaria tendrán una energía cinética igual o mayor, por lo que es muy probable que se formen las especies moleculares del complejo activado, y que éstas se descompongan formando, en parte, gran cantidad de productos, por lo que dicha reacción se realizará con una gran velocidad. Es evidente que si la energía de activación es grande la velocidad de la reacción será muy pequeña. Recuerde que en 15.4.3 indicamos cómo puede determinarse experimentalmente la energía de activación de una reacción.

Si consideramos la reacción directa e inversa puede ocurrir que de las dos energías de activación, E_d^a y E_i^a , una sea pequeña y la otra grande, como ocurre en la reacción de formación del fluoruro de hidrógeno. Vea en la figura 15.7 que $E_i^a > E_d^a$. En ese caso, el calor de reacción es grande, una de las velocidades de reacción es rápida (en nuestro ejemplo, la directa) y la otra muy lenta (la velocidad de la reacción inversa). Si las dos energías de activación tienen valores semejantes, como ocurre en la reacción de formación del ioduro de hidrógeno (véase figura 15.8), el calor de reacción es pequeño y las velocidades de la reacción directa e inversa muy análogas. En el caso del IH ambas velocidades son pequeñas, ya que las dos energías de activación son, aunque parecidas, muy grandes. Puede darse también el caso de que las dos energías de activación sean muy distintas, pero ambas grandes, con lo que el calor de reacción es grande y ambas velocidades muy pequeñas. Este es el caso de la reacción de formación

del agua. Fíjese bien en que no hay ninguna relación entre la magnitud de la energía de activación y el hecho de que una reacción sea más o menos exotérmica o endotérmica; una reacción puede ser muy exotérmica y, sin embargo, tener una elevada energía de activación, con lo que será muy lenta. Ahora bien, recuerde que la diferencia entre las energías de activación de la reacción directa e inversa nos da el calor de la reacción.

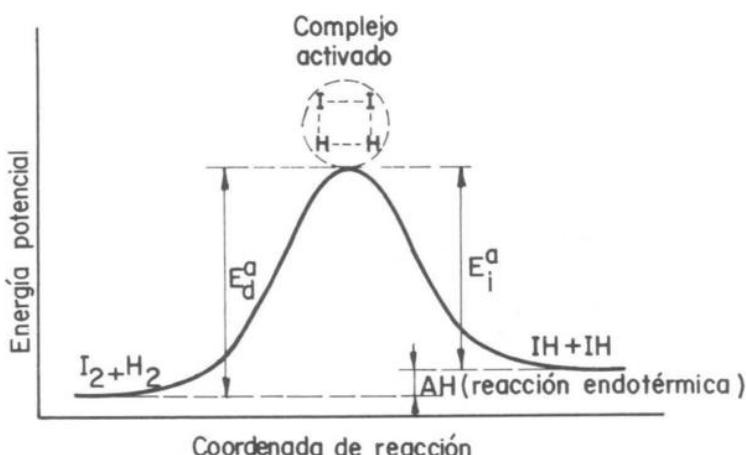


Fig. 15.8. Diagrama de energía potencial, a lo largo del camino de reacción, de la formación o descomposición del ioduro de hidrógeno.

Observe que las conclusiones a que hemos llegado respecto a las velocidades del flúor, iodo y oxígeno, respectivamente, con el hidrógeno, coinciden con los datos experimentales que indicamos en 15.4.1. Parece que la diferencia de velocidad de reacción de las reacciones expuestas se debe a la distinta energía necesaria para formar sus respectivos complejos activados. Para la formación de dichos complejos no es necesario que se rompan primero los enlaces de las sustancias reaccionantes, por lo que el solo dato de las energías de disociación de los reactivos no es concluyente para justificar la velocidad de reacción, tal como ya indicamos en 15.4.1. Determinar la posible estructura de los complejos de transición es un problema difícil y que requiere una buena intuición química.

Hasta ahora hemos hecho referencia a la energía de activación

y a los diagramas energéticos (aunque lo correcto sería hablar de entalpía de activación y de diagramas entálpicos), olvidándonos que en los procesos fisicoquímicos, además de la entalpía, influye la entropía, como vimos en el Tema 13:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad [15.19]$$

En el Tema 14 vimos que el ΔG de una reacción se podía expresar en función de la constante de equilibrio mediante la ecuación:

$$\Delta G = -2,303 RT \log K_p \quad [14.8]$$

De acuerdo con la expresión anterior, podemos definir una energía libre de activación en función de la constante de equilibrio del estado de transición como:

$$\Delta G^\ddagger = -2,303 RT \log K^\ddagger \quad [15.20]$$

Sustituyendo las expresiones [15.19] y [15.20] en [15.17], obtenemos:

$$k = \frac{RT}{N_A h} 10^{\Delta S^\ddagger / 2,3R} 10^{-\Delta H^\ddagger / 2,3RT} \quad [15.21]$$

A la ecuación [15.21] se le conoce como ecuación de velocidad de Eyring. Compare la ecuación de Eyring con la de Arrhenius [15.12]. Fíjese que $(RT/N_A h) \cdot 10^{\Delta S^\ddagger / 2,3R}$ es análogo al factor A de la ecuación de Arrhenius, y $10^{-\Delta H^\ddagger / 2,3RT}$ análogo a $10^{-E^\ddagger / RT}$ de dicha ecuación.

El término $10^{\Delta S^\ddagger / R}$ representa la probabilidad de que los reactantes estén oportunamente orientados para formar el complejo de transición, y $10^{-\Delta H^\ddagger / 2,3RT}$ es la fracción de moléculas reactantes que tiene suficiente energía para formar el complejo del estado de transición. Las reacciones rápidas se caracterizan por tener valores altos de ΔS^\ddagger y/o valores bajos de ΔH^\ddagger . No obstante como ya indicamos en el Tema 13, el factor energético es normalmente bastante más importante que el factor entrópico a temperatura ordinaria, por lo que en los tratamientos elementales es el único que suele tomarse en consideración.

15.6. MECANISMOS DE REACCION

En la introducción a este tema indicamos el interés que para un químico tiene el conocimiento de la velocidad a la que ocurre una reacción bajo unas condiciones dadas. Sin embargo, sólo cuando conoce el mecanismo de la reacción puede decir que la entiende. Por ejemplo, gran parte de las investigaciones médicas modernas están dedicadas al estudio del mecanismo químico de los distintos tipos de cánceres, ya que de este modo se podrán encontrar medios para controlar o eliminar tales procesos.

¿Qué entendemos por mecanismo de una reacción? Como ya hemos indicado anteriormente, la mayoría de las reacciones químicas tienen lugar a través de varios pasos o etapas consecutivas, cada una de las cuales se llama reacción elemental. El conjunto de estas reacciones elementales por las que transcurre una reacción global es a lo que se llama **mecanismo de reacción**.

Los mecanismos de reacción son a menudo bastante complejos. La ecuación de la velocidad de reacción nos ayuda a encontrar un mecanismo. En general, cuando una reacción ocurre en varias etapas, suele suceder que una de ellas es bastante más lenta que las restantes, por lo que es ésta la **etapa determinante o controlante** de la velocidad de reacción. Es decir, la velocidad de la reacción global, que es la que se mide de manera experimental, no puede ser más rápida que el paso más lento en el mecanismo de la reacción y, por tanto, tendrá un orden compatible con ese mismo paso.

Veamos un ejemplo. Consideremos la reacción que tiene lugar entre el cloruro de iodo y el hidrógeno para formar iodo y cloruro de hidrógeno según la reacción estequiométrica:



Experimentalmente se ha encontrado que la ecuación de velocidad de esta reacción es:

$$N = k [\text{ClI}] [\text{H}_2]$$

Es decir, es una reacción de primer orden respecto a ClI , y de primer orden respecto a H_2 y, por tanto, de segundo orden global. De acuerdo

con la ecuación de velocidad, no es posible postular que la reacción ocurra en una sola etapa, ya que en ese caso, según la ecuación estequiométrica, se obtendría una ley de velocidad de tercer orden (de segundo orden respecto al ClI y de primer orden respecto al H₂). Hay que proponer otro mecanismo de reacción. La ecuación de velocidad puede interpretarse suponiendo que transcurre en dos etapas:

- 1.^a ClI + H₂ → ClH + IH (lenta)
- 2.^a IH + ClI → ClH + I₂ (rápida)

La etapa controlante de la velocidad será la primera (lenta), lo que permite explicar los resultados experimentales.

Fíjese bien en que el hecho de que una reacción siga una ley de velocidad de segundo orden no implica que sea necesariamente un proceso elemental bimolecular. En nuestro ejemplo, la reacción no es un proceso elemental, sino complejo; sin embargo, sigue una ley de velocidad de segundo orden porque su paso más lento es un proceso bimolecular.

Algunas reacciones pueden tener más de un paso determinante de la velocidad de la reacción, aunque la mayoría de ellas sólo tiene uno.

Observe que, cuando una reacción transcurre en varias etapas, la suma de las reacciones parciales ha de ser igual a la reacción global. Por tanto, cualquier mecanismo es aceptable si es consistente con la ecuación de la velocidad y con la estequometría de la reacción; no obstante, esto no prueba que sea correcto, ya que, para una reacción dada, muchas veces se proponen varios mecanismos alternativos, y para seleccionar uno de ellos y rechazar los otros, además de en la ecuación de la velocidad, hay que apoyarse en otros tipos de informaciones o experiencias. Suelen utilizarse las conclusiones obtenidas del uso de isótopos trazadores, del cambio de disolvente, cuando la reacción ocurre en disolución, la estereoquímica de los productos, etc. Si lo desea, en la referencia 2, pregunta 18.4, puede ver dos de los mecanismos propuestos para la reacción de obtención de iodhídrico, a partir de iodo y hidrógeno, y la experiencia realizada por J. H. Sullivan, para deducir cuál de ellos era más correcto.

Las reacciones en disolución, en particular cuando el disolvente es un compuesto muy polar, transcurren frecuentemente mediante la for-

mación de iones como intermediarios. Este es el caso, por ejemplo, de las reacciones de hidrólisis de los cloruros orgánicos en disolución básica para formar alcoholes, que estudiaremos en el Tema 34.

El disolvente influye también en muchas reacciones entre iones. Estas reacciones son muy rápidas por ser prácticamente nula su energía de activación. Ejemplos de este tipo de reacciones son las de precipitación (por ejemplo, la reacción de los iones Cl^- con los iones Ag^+ para formar ClAg), o las de neutralización (reacción de iones H^+ con iones OH^- para formar agua), o de disociación de ácidos y bases. En estos tipos de reacciones la velocidad está controlada sólo por la frecuencia con que se producen los choques, ya que prácticamente todos ellos son eficaces. Como los iones se mueven a través de la disolución por difusión, ésta es en realidad la controlante de la velocidad de reacción.

Algunas reacciones transcurren por mecanismos distintos, dependiendo de las condiciones a las que se lleven a cabo. Este es el caso, por ejemplo, de la reacción:



A temperaturas superiores a 500K, el mecanismo de la reacción es un proceso elemental bimolecular en el que intervienen las moléculas de NO_2 y CO . A temperaturas inferiores se obtiene una ley de velocidad de segundo orden respecto a NO_2 en la que no interviene en absoluto la concentración del monóxido de carbono.

Muchas reacciones químicas tienen lugar mediante un mecanismo en el que hay una o varias etapas en las que, a la vez de formarse los productos, se regeneran los reactivos. Estos inician la serie de etapas, y así sucesivamente. Es decir, que forman como una cadena en la que se repiten los eslabones. De ahí que este tipo de reacciones se conozcan con el nombre de reacciones en cadena. En ellas suelen intervenir como intermediarios radicales libres, esto es, especies químicas que tienen normalmente una valencia sin saturar. Ejemplos de reacciones en cadena son la halogenación de alcanos, que estudiaremos en el Tema 32. En dicho Tema se describe el mecanismo de este tipo de reacciones.

15.7. CATALISIS

La catálisis fue reconocida en el siglo XIX cuando químicos como Berzelius y Mitscherlich comprobaron que el agua oxigenada se descomponía más rápidamente en presencia de plata o de platino. Sin embargo, sólo recientemente se ha empezado a tener algunos datos de cómo opera un catalizador.

Los **catalizadores** son sustancias que modifican la velocidad de las reacciones químicas, pudiendo ser recobrados en su forma original cuando la reacción ha concluido. Es decir, los catalizadores intervienen en las reacciones sin sufrir ellos una alteración química permanente. El proceso recibe el nombre de **catálisis**. Un catalizador no puede iniciar o mantener una reacción que no tienda a producirse en su ausencia, sino que únicamente varía el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Normalmente se utilizan para acelerar la velocidad de las reacciones (catalizadores positivos). Algunas veces, sin embargo, interesa retardar la velocidad de reacciones no deseables; en dichos casos se utilizan catalizadores negativos, llamados también inhibidores. Por ejemplo, el enranciamiento de la mantequilla se retarda con la adición de pequeñas cantidades de sustancias orgánicas. Durante el procedimiento industrial de la obtención de la mantequilla, ésta se contamina normalmente con trazas de ion cúprico, que催化iza el proceso de enranciamiento. Algunas sustancias orgánicas se combinan, aparentemente, con las trazas de ion cúprico, evitando el efecto catalítico de éste.

Antiguamente se creía que los catalizadores no intervenían en las reacciones químicas, sino que actuaban meramente por presencia. Hoy se sabe que toman parte activa en ellas. Un catalizador positivo actúa proporcionando un camino diferente y más fácil por el que puede transcurrir la reacción. Los mecanismos de las reacciones catalizadas son muy variados, pero casi siempre la función del catalizador es bajar la energía de activación de la reacción. Con ello el número de moléculas activadas es mucho mayor para la reacción catalizada que para la reacción sin catalizar, por lo que la velocidad de la reacción catalizada es considerablemente mayor.

El papel de los catalizadores es muy específico. Una sustancia que cataliza una reacción puede no tener ningún efecto sobre otra reacción, aunque ambas sean muy similares.

Cuando el catalizador se presenta en la misma fase que los reactantes, el proceso catalítico tiene lugar en una sola fase y se conoce como **catalisis homogénea**. Si el catalizador se encuentra en una fase diferente a los reactantes, el proceso recibe el nombre de **catalisis heterogénea**.

En las catálisis homogéneas, el catalizador se combina con las moléculas de los reactantes formando compuestos intermedios. Estos compuestos, o bien se descomponen, o bien se combinan con otros reactantes, dando lugar a los productos y regenerando el catalizador.

El diagrama de energía potencial a lo largo del camino de reacción para una reacción química que ocurra en un solo paso se muestra en la figura 15.9. La reacción no catalizada transcurre por el camino de reacción indicado por la curva superior. La curva inferior indica el nuevo camino tras la adición de un catalizador. La altura $A\bar{C}$ representa la energía de activación de la reacción no catalizada. La dis-

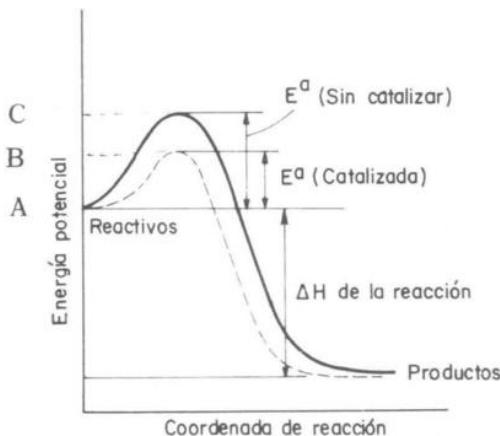


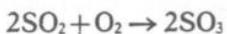
Fig. 15.9. Diagrama de energía potencial, a lo largo del camino de reacción, de una reacción sin catalizar y catalizada.

tancia AB es la energía de activación de la reacción catalizada. Fíjese bien en que el catalizador disminuye en cantidad igual la energía de activación de la reacción directa y de la reacción inversa y, en consecuencia, la variación de entalpía de la reacción permanente cons-

tante, como puede verse en el diagrama. Es decir, un catalizador positivo no sólo acelera la reacción directa, sino también la inversa, y al modificar en igual proporción ambas velocidades, no altera en absoluto el estado de equilibrio, como ya indicamos anteriormente, sino que lo que hace es ahorrar mucho tiempo para llegar al equilibrio, por lo que son imprescindibles en casi todas las industrias químicas.

Reacciones que tienen lugar en un solo paso, al ser catalizadas, transcurren en dos o más procesos, en los que se forman los respectivos compuestos intermedios. Por tanto, en la reacción global aparecerán varias energías de activación debidas a las barreras de potencial de cada uno de los procesos parciales. En la figura 15.10 se ha representado el diagrama de energía potencial a lo largo del camino de la reacción de una reacción en la que se suponen dos procesos intermedios. Observe que en la reacción catalizada aparecen dos energías de activación (E_1^a y E_2^a), pero ambas mucho menores que la correspondiente a la reacción sin catalizar, por lo que el número de moléculas que poseen suficiente energía para vencer las pequeñas barreras de la reacción catalizada y, por tanto, la velocidad de la reacción, es mucho mayor que en el caso de la reacción no catalizada. En realidad es frecuente que la reacción no catalizada consista en dos o más pasos y la reacción cataliza en varios pasos. Lo importante es que en la reacción catalizada no existe ningún paso con una energía tan grande como en la reacción sin catalizar.

La catálisis homogénea se utiliza en muchos procesos industriales, como, por ejemplo, en la fabricación industrial del ácido sulfúrico por el método de las cámaras de plomo. En este proceso la reacción de oxidación del dióxido de azufre a trióxido de azufre, según la ecuación



es muy lenta, debido a que tiene una elevada energía de activación. Esta reacción puede catalizarse mediante una mezcla de óxidos de nitrógeno. El mecanismo catalítico es muy complejo, aunque, en esencia, puede representarse por los dos procesos elementales siguientes:



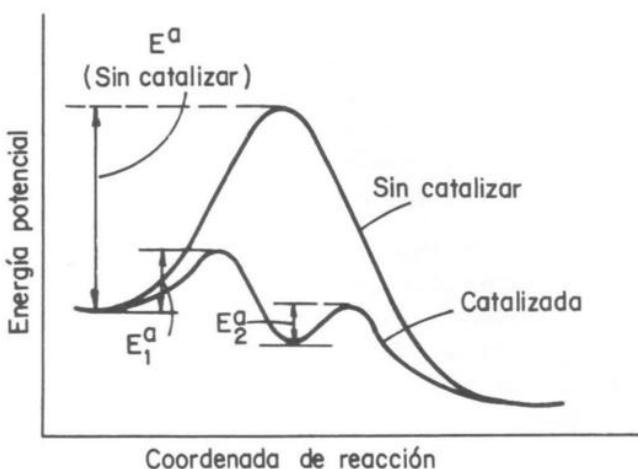


Fig. 15.10. Diagrama de energía potencial, a lo largo del camino de reacción de una reacción sin catalizar y catalizada, suponiendo que esta última transcurre mediante dos procesos intermedios.

Al ser las energías de activación de ambas etapas bastante pequeñas, los procesos serán muy rápidos, por lo que la oxidación del SO_2 tendrá lugar mucho más rápidamente que en la reacción sin catalizar. Fíjese que el dióxido de nitrógeno actúa en cierto modo como un portador de oxígeno hacia el dióxido de azufre. Por ello, a este tipo de catalizadores se les conoce como catalizadores portadores.

Casi todas las reacciones en disolución puede decirse que son catalizadas y constituyen ejemplos de catálisis homogénea en fase líquida. Merece citarse la llamada catálisis ácido-base, entre cuyos ejemplos se encuentra la hidrólisis de los ésteres orgánicos, catalizada por los iones hidroxido, OH^- , o la conversión en halogenuros de alquilo de los alcoholes, catalizada por los iones hidronio, H_3O^+ .

La catálisis heterogénea normalmente se lleva a cabo por la presencia de un catalizador sólido en un medio reactante líquido o gaseoso. La reacción ocurre sobre la superficie del catalizador heterogéneo en la que se adsorben las sustancias reactantes en posiciones favorables para que pueda tener lugar la reacción. Este tipo de catalizadores se llaman de contacto o de superficie.

Se llama adsorción al fenómeno de adherencia de los átomos, moléculas o iones sobre la superficie del catalizador. Si las fuerzas entre

la superficie del catalizador y las sustancias adsorbidas son del tipo de las de Van der Waals, al proceso se le conoce como adsorción física. Si, por el contrario, dichas fuerzas tienen la magnitud de las fuerzas de enlace químico, al proceso se le conoce como adsorción química.

Las moléculas adsorbidas son frecuentemente más reactivas que las no adsorbidas. Este incremento en la reactividad puede atribuirse en algunos casos al aumento de concentración de las moléculas que están próximas en la superficie del sólido, mientras que en el estado gaseoso están muy distantes.

El proceso de adsorción química sobre un catalizador puede alterar la estructura y la actividad de un reactivo de modo semejante a la formación de un complejo activado. Esto es, se debilitan algunos enlaces y se forman otros nuevos, disminuyendo mucho la energía de activación, por lo que la reacción catalizada es mucho más rápida.

El mecanismo detallado de la catálisis heterogénea es muy complejo y no suficientemente aclarado. Sin embargo, se han aceptado algunas ideas generales acerca de los factores que controlan la velocidad de reacción en estos procesos. Estos pueden subdividirse en cinco etapas diferentes: 1) difusión del gas hacia el catalizador; 2) adsorción de los reactantes; 3) formación de enlaces nuevos y relajación de los anteriores; 4) desadsorción de los productos, y 5) difusión de éstos. Parece que el paso que controla fundamentalmente la velocidad de reacción es el tercero.

Una de las dificultades de la catálisis heterogénea es que muchos de los catalizadores se envenenan rápidamente. Pequeñas cantidades de impurezas de los reactantes (venenos), cubren el catalizador o modifican su superficie, pudiendo paralizar la acción de éste. Por ejemplo, el azufre elemental y los compuestos de arsénico son venenos para el catalizador de platino en la oxidación de SO_2 a SO_3 en el proceso de fabricación industrial de ácido sulfúrico por el llamado método de contacto. A pesar de ello, la catálisis heterogénea tiene una importancia enorme en los procesos industriales. Además de en la obtención del ácido sulfúrico, ya citada, este tipo de catálisis se utiliza en el proceso industrial de obtención de amoníaco, en la hidrogenación de muchos compuestos orgánicos, etc.

En algunos casos las reacciones en presencia de la luz tienen lugar por un camino distinto al que normalmente transcurren, con disociación de moléculas y reacciones en cadena. En dichas reacciones la luz actúa como una especie de catalizador, acelerando la velocidad de la reacción. Un ejemplo típico de estas reacciones, a las que se les conoce como reacciones fotoquímicas, es el ya mencionado repetidamente de la obtención de clorhídrico, a partir de cloro y hidrógeno, que es muy lenta en la oscuridad, y se hace explosiva cuando se ilumina con luz visible.

Otros catalizadores muy importantes y altamente específicos son los llamados biocatalizadores o enzimas. Estos son normalmente proteínas de elevado peso molecular que catalizan la inmensa mayoría de las reacciones esenciales que tienen lugar en los seres vivos.

*Lista de términos significativos,
conceptos y principios utilizados en este Tema*

<i>Introducidos en temas anteriores</i>	<i>Introducidos en este tema</i>
<ul style="list-style-type: none"> — Concentración de una sustancia. — Velocidad de reacción. — Teoría cinético-molecular de los gases. — Número de Avogadro. — Constante de Planck. — Temperatura absoluta. — Constante de equilibrio. — Calor de reacción. — Energía libre. — Cambio de entalpía. — Cambio de entropía. — Distribución de Maxwell-Boltzmann. — Energía potencial. 	<ul style="list-style-type: none"> — Velocidad inicial de reacción. — Velocidad media. — Velocidad instantánea. — Ley diferencial de velocidad. — Orden de una reacción. — Reacciones de orden cero. — Reacciones de primer orden. — Reacciones de segundo orden. — Constante de velocidad. — Ley integrada de velocidad. — Vida media de una reacción. — Reacción elemental. — Molecularidad. — Reacción unimolecular. — Reacción bimolecular. — Reacción trimolecular. — Ecuación de Arrhenius. — Factor de frecuencia. — Energía de activación. — Teoría de las colisiones. — Frecuencia de colisión. — Moléculas activadas. — Teoría del estado de transición. — Complejo activado o de transición. — Coordenada de reacción. — Perfil de reacción. — Ecuación de velocidad de Eyring. — Entalpía de activación. — Entropía de activación. — Energía libre del estado de transición. — Mecanismo de reacción. — Etapa determinante de la velocidad. — Catálisis. — Catalizador. — Catálisis homogénea. — Catálisis heterogénea.

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

15.1. De los siguientes enunciados, señale los que considere correctos.

La velocidad de una reacción química dada:

- a) Es independiente de la temperatura a que se realiza la reacción.
- b) Conserva el mismo valor numérico durante toda la reacción.
- c) Depende de la frecuencia de colisión de las partículas.
- d) Es independiente del estado de transición de la reacción.

15.2. Se puede tener almacenado carbón en trozos en contacto con aire sin peligro de explosión; en cambio, una suspensión de polvo de carbón en aire es peligrosamente explosiva. De las suposiciones que se hacen a continuación para explicar este hecho señale las que considere correctas.

- a) El valor de ΔH de la reacción $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ es más favorable (reacción más exotérmica) cuando el carbón se encuentra en forma de polvo.
- b) La energía de activación de la reacción de combustión es menor en el caso de carbón en polvo.
- c) Aumenta el número total de choques eficaces por unidad de tiempo entre el C(s) y el O₂(g).
- d) Aumenta el porcentaje de choques eficaces (número de choques eficaces respecto al número total de choques) por unidad de tiempo.

15.3. La velocidad de una cierta reacción está relacionada con la concentración de los reaccionantes gaseosos A y B por la siguiente ecuación:

$$v = k[A][B]^2$$

Sin variar las cantidades absolutas de A y B, cambiamos de recipiente de reacción. El nuevo recipiente posee un volumen

igual a la mitad del primitivo. De las siguientes proposiciones señale las que considere correctas:

- a) La velocidad inicial de la reacción no sufre variación por el cambio de recipiente.
 - b) La velocidad se duplica.
 - c) La velocidad disminuye a la mitad.
 - d) La velocidad se hace ocho veces mayor.
- 15.4. Un aumento de 10° C puede ser suficiente para duplicar la velocidad de una reacción lenta. A continuación se dan una serie de posibles justificaciones para explicar este gran aumento en el valor de la velocidad. Señale las que considere correctas.
- a) Al aumentar la temperatura se favorece la velocidad de la reacción directa y se disminuye la velocidad de la reacción inversa, con lo que resulta un gran aumento de la velocidad directa.
 - b) Se favorece la velocidad de la reacción directa, quedando inalterada la de la reacción inversa.
 - c) Al aumentar la temperatura disminuye la energía de activación de la reacción, por lo que existen ahora mayor número de moléculas con energía suficiente para lograr choques eficaces.
 - d) Al aumentar la temperatura en 10° C, el aumento de la frecuencia de las colisiones es pequeño, pero aumenta mucho el porcentaje de choques eficaces al variar la curva de distribución de energía de las moléculas frente al número de moléculas.
 - e) Al aumentar la temperatura en 10° C, el aumento del porcentaje de choques eficaces es pequeño, pero aumenta mucho la frecuencia de las colisiones.
- 15.5. De los siguientes enunciados señale los que considere correctos. La energía de activación de una reacción química:
- a) Está íntimamente relacionada con el estado de transición de la reacción.

- b) Es numéricamente igual al ΔH de la reacción.
- c) Es siempre menor que la diferencia entre la energía de los reactivos y la energía de los productos.
- d) Varía, en general, al introducir un catalizador en el medio de reacción.
- 15.6. De las siguientes proposiciones señale las que considere correctas. La adición de un catalizador a un sistema reaccionante:
- Modifica la curva de distribución de energía de las moléculas frente al número de moléculas.
 - Rebaja, en general, la energía de activación para que se produzca la reacción, con lo que aumenta el número de choques moleculares eficaces.
 - Modifica la velocidad de la reacción directa.
 - Modifica la velocidad de la reacción inversa.
 - Modifica el estado de equilibrio del sistema.
- 15.7. Para la reacción:



se han obtenido los siguientes datos, que relacionan la velocidad inicial de reacción con la concentración de cada reactivo.

<i>Concentración inicial (moles/litro)</i>		<i>Velocidad inicial</i> (moles $l^{-1} \cdot s^{-1}$)
[A]	[B]	
0,5	0,5	0,015
1,0	0,5	0,030
0,5	1,0	0,060
1,0	1,0	0,120

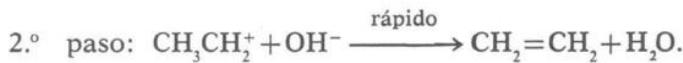
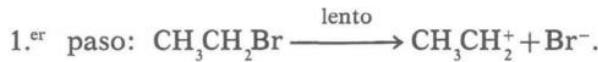
Teniendo en cuenta estos datos, de las proposiciones siguientes señale las que considere correctas:

- a) La reacción es de primer orden con respecto a A.
- b) La reacción es de primer orden con respecto a B.
- c) La reacción total es de orden tres.
- d) La velocidad de reacción se puede expresar como $v = k[A][B]^2$.
- e) La constante de velocidad tiene un valor de $0,12 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.
- 15.8. Para la reacción: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{BrK}$, la expresión obtenida experimentalmente para la velocidad de reacción es:

$$v = k[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}]$$

De los mecanismos de reacción que se proponen a continuación señale los que considere compatibles con la expresión para la velocidad obtenida experimentalmente.

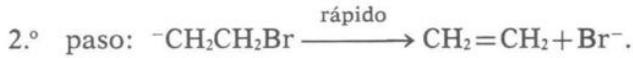
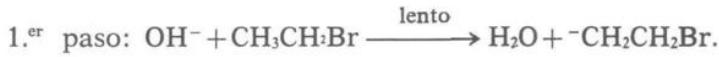
- a) Mecanismo en dos pasos:



- b) Mecanismo en un solo paso:



- c) Mecanismo en dos pasos:



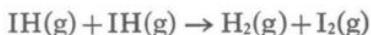
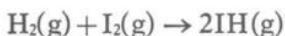
ACTIVIDADES COMPLEMENTARIAS RECOMENDADAS

- Si tiene tiempo suficiente, le recomendamos que haga, por su cuenta, los problemas números 2, 5, 11, 12 y 14 del capítulo IX de la referencia [9].
- Si aún le sobra tiempo, trate de explicar los siguientes hechos experimentales. Las energías de activación de las siguientes reacciones:



valen 23,4, 13,0 y 37,7 kcal/mol, respectivamente. Intente justificar cualitativamente estos valores, teniendo en cuenta los enlaces que se rompen en cada una de las reacciones. Calcule el efecto relativo de un aumento de la temperatura, desde 300° K a 400° K, en cada una de las anteriores reacciones. ¿Qué conclusiones puede obtener de este cálculo?

- A partir de las expresiones de la velocidad de las reacciones bimoleculares en fase gaseosa:



deduzca la expresión de la constante de equilibrio, para la reacción:



SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 15.1. Respuesta correcta: c). La velocidad de una reacción química es proporcional, según la teoría de las colisiones, al número de choques o colisiones por segundo (frecuencia de las colisiones) y a la fracción de esas colisiones con energía suficiente para que se lleve a cabo la reacción (porcentaje de choques eficaces). La respuesta a) es incorrecta, puesto que la velocidad aumenta mucho con la temperatura, ya que con ella aumenta la frecuencia de los choques y sobre todo el porcentaje de choques eficaces.

La respuesta b) es también incorrecta. La velocidad de reacción depende de las concentraciones de los reaccionantes y, por tanto, se modifica en el transcurso de la reacción, al variar, con el tiempo de reacción, las concentraciones de los reaccionantes. La fracción de choques eficaces depende del valor de la energía de activación de una reacción química, es decir, que la velocidad depende del estado de transición de la reacción, por lo que la respuesta d) es incorrecta.

- 15.2. Respuesta correcta: c). Los valores de la energía de activación y de ΔH son iguales para los dos procesos (carbón en polvo, o en trozos), ya que se trata de la misma reacción química, es decir, de la reacción $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$. Las respuestas a) y b) son, por tanto, incorrectas. Es también incorrecta la respuesta d); al aumentar la superficie de uno de los reaccionantes aumenta el número total de choques por segundo (frecuencia de los choques), y, debido a ello, aumenta el número de choques eficaces, pero aumenta también, en igual proporción, el número de choques no eficaces, por lo que el porcentaje no varía.
- 15.3. Respuesta correcta: d). Al disminuir el volumen del recipiente a la mitad, las concentraciones de A y B se duplican. Indicando con una prima a las magnitudes nuevas, tendremos: $[A']=2[A]$, $[B']=2[B]$, luego la expresión de la velocidad será ahora:

$$v' = k2[A](2[B])^2 = 8k[A][B]^2 = 8 v.$$

- 15.4. Respuesta correcta: d). Las respuestas a) y b) son incorrectas. La temperatura influye tanto sobre la velocidad de reacción directa como sobre la velocidad de la reacción inversa. La respuesta c) es también incorrecta. La temperatura no influye sobre el estado de transición de la reacción y, por tanto, no modifica la energía de activación. Sí influye, y es conveniente no confundir ambas cosas, en el porcentaje de choques eficaces (como hemos insistido ya), es decir, en el porcentaje de choques con energía suficiente para superar la energía de activación.
- 15.5. Respuestas correctas: a) y d). Repase el concepto de estado de transición y energía de activación y fíjese bien en que, dada una reacción química, sólo los catalizadores pueden influir (en general) en el estado de transición.
- 15.6. Respuestas correctas: b), c) y d). Los catalizadores no modifican la curva de distribución de energía de las moléculas frente al número de moléculas. La respuesta a) es, por tanto, incorrecta. Lo que sí pueden modificar es el porcentaje de choques eficaces al rebajar, en general, la energía de activación, respuesta b), o la frecuencia de los choques (catalizadores de contacto), por lo que modifican la velocidad de una reacción química. Es necesario que comprenda bien que un catalizador modifica tanto la velocidad directa como la inversa, respuestas c) y d) correctas, pero que esto no implica una variación del estado de equilibrio del sistema, respuesta e) incorrecta.
- 15.7. Respuestas correctas: a), c), d) y e). La reacción es de segundo orden con respecto a B, por lo que la respuesta b) es incorrecta.
- 15.8. Respuesta correcta: a). La respuesta b) es incorrecta, pues con este mecanismo la expresión de la velocidad directa sería:

$$v = k[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}]$$

La respuesta e) es también incorrecta. Cuando una reacción ocurre en varios pasos, y uno o varios de ellos son lentos, son éstos los que determinan la velocidad de la reacción. La expresión de la velocidad directa supuesto el mecanismo c) sería, por tanto, $v = k[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}]$ igual que en la respuesta b), distinta de la obtenida experimentalmente.

T E M A 1 6

Estado líquido; cambios de estado

ESQUEMA RESUMEN

- 16.1. Introducción.
- 16.2. Estado líquido: Estructura de los líquidos y propiedades.
 - Estructura cristalina próxima distorsionada, con huecos.
 - Viscosidad.
 - Tensión superficial.
 - Capilaridad.
 - Índice de refracción.
- 16.3. Cambios de estado.
 - 16.3.1. Cambios de estado a presión constante.
 - 16.3.2. Posibles cambios de estado.
 - 16.3.3. Equilibrio líquido-vapor.
 - Descripción del equilibrio desde el punto de vista molecular.
 - Definición de presión de vapor de un líquido.
 - Relación matemática existente entre las variables presión de vapor y temperatura.
 - Determinación experimental de la presión de vapor.
 - Temperatura de ebullición y temperatura de ebullición normal.

- Líquidos sobrecaleidos.
- Temperatura y presión críticas.
- Gases permanentes.

16.3.4. Equilibrio sólido-líquido.

- Temperatura de fusión.
- Entalpía de fusión.

16.3.5. Equilibrio sólido-gas.

- Entalpía molar de sublimación.
- Presión de vapor del sólido.

16.4. Diagrama de fases.

- Descripción.
- Aplicación del Principio de Le Chatelier.

OBJETIVOS

Objetivos principales del Tema

En este Tema se exponen las características y propiedades más importantes del estado líquido, y se estudian las transformaciones desde uno cualquiera de los estados de agregación de la materia a los otros.

Objetivos específicos de aprendizaje

1. Indicar las características generales más importantes de los líquidos, y cómo éstos se diferencian de los sólidos y gases.
2. Indicar qué es la viscosidad y qué factores le afectan.
3. Indicar qué es la tensión superficial, y cómo se mide.
4. Dibujar una gráfica típica de calentamiento o enfriamiento de una sustancia pura a presión constante, e interpretarla.
5. Describir cómo se alcanza el estado de equilibrio entre un líquido y su vapor.
6. Indicar los factores que afectan a la presión de vapor de un líquido.
7. Calcular la presión de vapor de un líquido, a una temperatura determinada, a partir de la ecuación $\log p = -A/(2,3RT) + B$, conocidos los valores de A y B.
8. Definir el punto de fusión y el punto de fusión normal de una sustancia.
9. Definir el punto de ebullición y el punto de ebullición normal de una sustancia.
10. Definir el punto crítico.
11. Interpretar el diagrama de fases de una sustancia, y emplearlo para predecir qué le ocurrirá a dicha sustancia si se calienta, se enfriá o se le somete a un cambio de presión.
12. Aplicar el Principio de Le Chatelier a los distintos cambios de fase.

16.1. INTRODUCCION

En el Tema 3 vimos que la materia se presenta en la naturaleza en tres estados de agregación distintos: sólido, líquido y gaseoso, y estudiamos las principales diferencias entre ellos, dedicando la mayor parte del capítulo a la descripción del estado gaseoso. En el Tema 7 tratamos del estado sólido. En el Tema 12 clasificamos los sólidos según su tipo de enlace y analizamos sus propiedades fisicoquímicas.

Aunque algunas reacciones químicas tienen lugar en estado sólido y gaseoso, en la mayoría intervienen líquidos. Tanto las reacciones que se llevan a cabo en la industria, como las que se producen en la naturaleza, ocurren normalmente en fase líquida. De ahí el interés de conocer un poco más este estado de agregación de la materia. Afortunadamente, la teoría cinético-molecular que estudiamos en los gases, en el Tema 3, podemos extenderla, en cierto modo, a los líquidos, y también a los sólidos.

En el presente capítulo expondremos las características y propiedades más importantes del estado líquido, y estudiaremos fundamentalmente las transformaciones desde uno cualquiera de los estados a los otros, es decir, los cambios de estado.

16.2. ESTADO LIQUIDO: ESTRUCTURA DE LOS LIQUIDOS Y PROPIEDADES

El estado líquido es un estado de agregación de la materia intermedio entre los estados sólido y gaseoso. En el Tema 3 vimos que en

los gases reales las fuerzas de atracción entre las partículas son muy pequeñas, por lo que predomina la agitación térmica. De ahí que se encuentren en movimiento continuo y desordenado. Por el contrario, cuando las fuerzas de atracción son muy grandes y la agitación térmica pequeña, las partículas sólo pueden realizar pequeñas oscilaciones o vibraciones alrededor de posiciones fijas y ordenadas, lográndose así un orden casi perfecto, el retículo cristalino. Los líquidos, situados entre los sólidos reales y los gases, tienen algunas propiedades análogas a las de ambos estados. Tienen fluidez y son isótropos como los gases, en tanto que por su compresibilidad, densidad y calor específico, se asemejan a los sólidos.

El hecho de que las partículas de los líquidos no estén ni completamente desordenadas, ni completamente ordenadas, hace que su estudio teórico sea más complejo que el de los estados sólido y gaseoso. Sin embargo, tenemos un conocimiento razonablemente perfeccionado de las distancias medias entre átomos o moléculas en un líquido. Por otra parte, podemos estimar con considerable exactitud la magnitud de las fuerzas que existen entre sus partículas.

En condiciones ordinarias, las fuerzas de atracción entre las partículas de una sustancia en estado líquido, son más fuertes que en estado gaseoso; por ello, el paso de líquido a vapor necesita energía. El calor de vaporización de una sustancia es una medida de la potencia de las fuerzas intermoleculares en el estado líquido. Las partículas en un líquido están mucho más cerca unas de otras que en un gas, por lo que el volumen libre es mucho más pequeño. Por todo ello, el volumen de un líquido es mucho menos sensible a la presión y a la temperatura que el de un gas. En realidad, el volumen molar de un líquido es muy parecido, en general, ligeramente superior, al del sólido correspondiente, lo que indica que el empaquetamiento de las partículas deben de ser semejantes. En efecto, mediante la difracción de rayos X se comprueba que en el estado líquido existe una ordenación de las partículas, si bien mucho más imperfecta que en los sólidos; además, dicha ordenación no se extiende a toda la masa como ocurría en éstos, sino que se pierde rápidamente con la distancia. Es decir, en los líquidos existe lo que se conoce como **ordenación próxima**, por contraposición a la **ordenación lejana** que existe en los sólidos. Por otra parte, esta ordenación próxima está cambiando constantemente con el tiempo, como se pone de manifiesto en la *no nitidez* de las figuras de difracción de rayos X, debido a los cambios de po-

sición de las partículas. En conclusión, puede considerarse que los líquidos tienen una estructura cristalina próxima distorsionada, y con muchos defectos o huecos, por lo que las partículas del «retículo» pueden pasar de unas posiciones a otras con relativa facilidad, lo que explica su fluidez, en contraste con la rigidez de los sólidos.

Sin embargo, los líquidos muestran mucha mayor resistencia a fluir que los gases, es decir, que tienen una viscosidad mucho mayor que éstos. Cualquiera de nosotros hemos comprobado que existe una mayor resistencia para andar en el agua, aunque sólo nos llegue el agua a la cintura, que para andar en el aire; el agua nos ofrece más dificultad que el aire. A esta resistencia al avance es a lo que llamamos **viscosidad**. La viscosidad de un fluido (líquido o gas) depende principalmente de dos factores: de la densidad del fluido y de las fuerzas de atracción intermoleculares. Como los líquidos tienen, generalmente, mayores densidades que los gases (recuerde que tienen volúmenes molares mucho menores) y mayores fuerzas de atracción entre sus partículas, su viscosidad será mayor.

Las atracciones intermoleculares afectan a muchas propiedades de los líquidos, entre otras a la que conocemos por tensión superficial. Consideremos, por ejemplo, la tensión superficial que presenta una superficie líquida en contacto con la atmósfera o con su vapor, es decir, con una fase gaseosa. En el interior del líquido, cada molécula está sometida a unas fuerzas de atracción simétricas, esto es, iguales en todas las direcciones, mientras que una molécula en la superficie está sometida a una fuerza de atracción no equilibrada, que tiende a arrastrarla hacia el seno del líquido, ya que las fuerzas intensas que sobre ella ejercen las moléculas vecinas del líquido, no están compensadas por las débiles fuerzas que ejercen las moléculas muy alejadas de la fase gaseosa. Debido a esta fuerza dirigida hacia el interior del líquido, que se ejerce sobre todas las moléculas de su superficie, ésta se comporta como una membrana elástica. Esto explica, entre otras cosas, que pueda depositarse una aguja, sin que ésta se hunda, sobre la superficie de un vaso de agua, y que los líquidos en contacto con gases tiendan a adquirir una superficie tan pequeña como sea posible, es decir, que se formen gotas esféricas. Se llama **tensión superficial** al trabajo necesario para expandir la superficie de un líquido por unidad de área. Se suele representar por la letra γ , y tiene unidades de ergios/cm². Como habrá podido deducir, la ten-

sión superficial es también una medida de la potencia de las fuerzas intermoleculares.

El término «tensión superficial» normalmente se refiere a la superficie líquida en contacto con una fase gaseosa. Sin embargo, esto es una simplificación, ya que hay tensión superficial en la superficie entre cualesquiera dos fases. La magnitud de la tensión superficial en la interfase líquido-sólido, depende además de las fuerzas intermoleculares entre las moléculas del líquido, de las fuerzas entre las moléculas del líquido y del sólido. A las fuerzas intermoleculares entre moléculas de la misma sustancia, o de sustancias similares, se les llaman fuerzas cohesivas. A las fuerzas entre moléculas de sustancias no semejantes, como es el caso, por ejemplo, del agua y del vidrio, se le llaman fuerzas adhesivas. Se dice que un líquido moja a un sólido cuando las fuerzas adhesivas sólido-líquido son mayores que las fuerzas cohesivas en el interior del líquido.

Un fenómeno relacionado con la tensión superficial es el de la **capilaridad**. En un tubo muy estrecho, llamado capilar, la superficie líquida suele adoptar una forma curvada, que se conoce con el nombre de menisco. El menisco se debe a la tensión superficial del líquido, y su forma depende de si el líquido moja o no las paredes del capilar. Debido a la tensión superficial, la presión en la parte convexa de la superficie líquida es mayor que en el lado cóncavo. Por ello, un líquido que moja las paredes del capilar asciende por el tubo. A este proceso se le llama capilaridad.

Observemos el fenómeno de la capilaridad en dos ejemplos.

Si se introduce en agua un tubo capilar de vidrio, el agua asciende por el interior del tubo, y su superficie libre dentro del capilar forma un menisco cóncavo. Ello es debido a que las fuerzas de interacción agua-vidrio son mayores que las de agua-agua. La altura que alcanza el agua en el capilar depende del radio del tubo, de la tensión superficial del agua y del peso de la columna de agua que ha subido por el capilar, ya que se alcanza el equilibrio cuando la presión hidrostática debida al peso de dicha columna es igual a la fuerza

debida a la tensión superficial. Es decir, en el equilibrio, $\frac{2\gamma}{r} = h\rho g$,

donde γ es la tensión superficial, r el radio del capilar, h la altura de la columna, ρ la densidad del líquido y g la constante gravitatoria.

Si el capilar se introduce en mercurio, en vez de en agua, el nivel del mercurio dentro del tubo es más bajo que el de la superficie libre, y el menisco es ahora convexo. Esto es debido a que, en este caso, las fuerzas cohesivas (las interacciones mercurio-mercurio) son mayores que las adhesivas (interacciones mercurio-vidrio), por lo que el mercurio tiende a extenderse lo menos posible sobre el vidrio. Vea la figura 16.1. En estos casos suele decirse en lenguaje vulgar que el líquido «no moja» al sólido. El mercurio no suele mojar a ningún sólido, debido a su gran tensión superficial; de ahí que cuando se vierte mercurio sobre una superficie sólida forme las características gotitas esféricas.

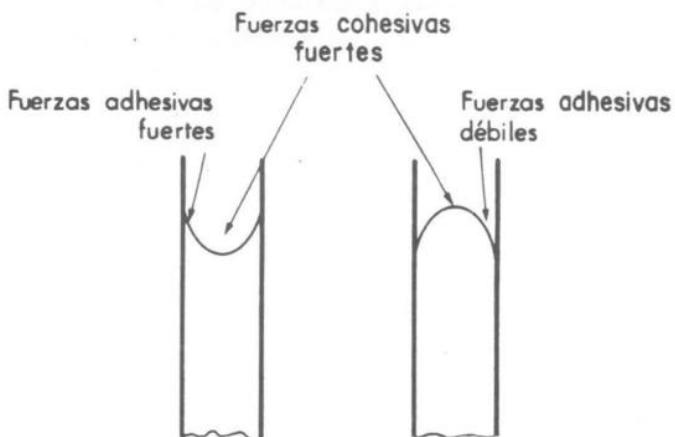


Fig. 16.1. Menisco cóncavo y convexo (H_2O y Hg en cristal).

Otra propiedad muy característica de los líquidos es su índice de refracción. Hasta tal punto esta propiedad física caracteriza a un líquido, que en los libros de constantes físicas de las sustancias (Handbook), es una de las propiedades citadas, junto al punto de fusión y ebullición, para describir al líquido. El **índice de refracción** de una sustancia es una relación que indica la velocidad de transmisión de la luz en el vacío, o en el aire, respecto a la velocidad de transmisión de la luz en el seno de la sustancia. Como puede comprobar, al ser una relación entre dos velocidades, no tiene dimensiones. Esta propiedad se utiliza para identificar la pureza de un líquido, y a veces, para determinar la composición de mezclas líquidas. Por ejemplo, la cantidad de agua que contiene una leche se obtiene midiendo su índice de refracción.

16.3. CAMBIOS DE ESTADO

En las reacciones químicas ocurren muchas veces cambios de estado. A veces una sustancia que se obtiene inicialmente en estado gaseoso se condensa y pasa al estado líquido. En otras ocasiones sustancias que se encuentran en disolución precipitan y pasan al estado sólido. En algunas sustancias los cambios de estado sólido→líquido→gas no conllevan cambios en la naturaleza de las moléculas presentes. Por ejemplo, el bromo se encuentra en forma de moléculas Br_2 en cualquiera de los tres estados. Esto es, normalmente, cierto en los compuestos covalentes. En otros casos, sin embargo, la forma molecular con que se presenta la sustancia en estado gaseoso no existe en las fases líquida y sólida. Por ejemplo, el cloruro sódico en estado gaseoso forma moléculas simples, ClNa , y en su estado sólido redes cristalinas. Es decir, a veces un cambio de fase implica variaciones en los enlaces y en la estructura molecular.

En este capítulo trataremos los cambios de estado como transformaciones físicas y no como químicas.

Teniendo en cuenta la estructura ya estudiada de los estados de agregación de la materia, es fácil comprender que para llevar a cabo los cambios de estado, o también llamados de fase, en el sentido sólido→líquido→gas, se necesitará un cierto consumo de energía. Esta energía se transfiere normalmente en forma de calor, y por ello, los cambios en el sentido antes citado serán endotérmicos. Por el contrario, los cambios de fase en el sentido inverso, esto es, gas→líquido→sólido, son exotérmicos.

A continuación examinaremos estos posibles cambios de estado. En primer lugar, veremos qué le ocurre a una sustancia sólida si le suministramos calor, manteniendo la presión constante durante el proceso.

16.3.1. Cambios de estado a presión constante

Consideremos un sólido cristalino a la temperatura T_0 , figura 16.2, y observemos qué ocurre si le suministramos calor a una velocidad uniforme, manteniendo la presión constante durante el proceso. Al principio, durante el período t_0 a t_1 , la temperatura del sólido aumenta

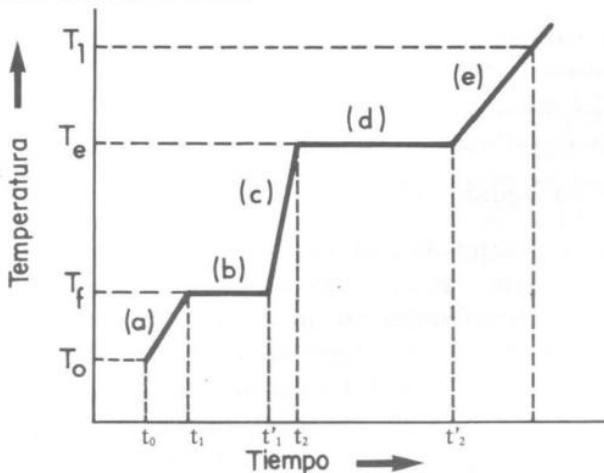


Fig. 16.2. Curva ideal de calentamiento de una sustancia pura, suponiendo que la energía térmica se suministra a velocidad uniforme.

rápidamente de T_0 a T_f . Este aumento de temperatura indica que las partículas del sólido están incrementando su magnitud de vibración. Llega un momento en que las vibraciones son suficientemente fuertes como para contrarrestar a las fuerzas que mantenían a las moléculas, átomos o iones en la red cristalina, y empieza a aparecer la fase líquida (zona b de la figura 16.2); el sólido empieza a fundirse, hasta que en el tiempo t'_1 desaparece totalmente, y sólo se encuentra presente la fase líquida. Fíjese que durante el tiempo t_1 a t'_1 , es decir, durante el tiempo de fusión del sólido, la temperatura permanece constante. Si seguimos calentando, la temperatura de la sustancia, ahora en estado líquido, aumenta rápidamente de T_f a T_e . A la temperatura T_e empieza a disminuir la cantidad de líquido, y a aparecer vapor. Mientras existe líquido, la temperatura se mantiene nuevamente constante (zona d de la figura 16.2). Finalmente, a t'_2 desaparece la última traza de líquido, y todo el sólido cristalino inicial se encuentra ahora en estado gaseoso.

Quizá durante la exposición anterior le hayan surgido algunas preguntas. Entre otras, por ejemplo, la siguiente: ¿Por qué la temperatura del líquido, una vez alcanzada la temperatura T_f , no continúa aumentando, si le seguimos suministrando calor?

Para explicar este fenómeno hemos de aplicar la teoría cinético-molecular que estudiamos para los gases en el Tema 3, al estado líquido. El análisis del movimiento de las partículas en el estado líquido demuestra que a la temperatura T , la energía cinética promedio de una molécula de un líquido es igual a $\frac{3}{2}kT$. Es decir, exactamente

igual que la energía cinética de una molécula gaseosa a la misma temperatura. Por otra parte, las energías cinéticas de las moléculas en la fase líquida están distribuidas en un ámbito muy amplio de valores, de acuerdo con la ley de distribución de Maxwell-Boltzmann, que también estudiamos en el Tema 3. La forma de estas curvas es cualitativamente semejante a la de un gas ideal. Llámemos E^* a la energía cinética mínima que una molécula del líquido necesita para escapar de la superficie del líquido, y pasar a la fase gaseosa. En los Temas 3 y 15 hemos visto que la fracción de moléculas con energía cinética igual o mayor que una dada (en nuestro caso igual o mayor que E^*) aumenta al aumentar la temperatura. Esto quiere decir que al transferir calor al líquido, un mayor número de moléculas podrán pasar al estado gaseoso. Pasarán, concretamente, aquellas moléculas con energía igual o mayor que E^* . La pérdida del seno del líquido de las moléculas «más energéticas» hace que disminuya la velocidad con que la temperatura del líquido estaba aumentando en el tramo anterior de la gráfica 16.2 (tramo c). La temperatura del líquido viene dada por la energía cinética promedio de las moléculas que permanecen en la fase líquida, es decir, aquellas cuyas energías son menores que E^* . Por ello, la temperatura del líquido permanece constante hasta que todo el líquido no se evapora.

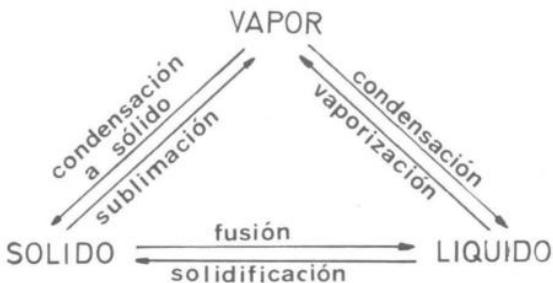
Una explicación semejante justifica la constancia de la temperatura del sólido durante su fusión.

La aplicación de la teoría cinética al estado sólido y líquido nos conduce a otra conclusión. Como acabamos de exponer, en realidad, no todas las moléculas de un sólido o de un líquido tienen igual energía cinética. Hemos visto que también en estos estados existe una distribución de energías análoga a la de Maxwell-Boltzmann, y por consiguiente, a cualquier temperatura siempre habrá algunas moléculas, muy próximas a la superficie del sólido o del líquido, con energía cinética suficiente para superar las fuerzas de atracción de sus vecinas y escapar. Por ello, a continuación vamos a indicar todos los posibles cambios de estado, y a estudiar las condiciones necesarias para que

dos o los tres estados de agregación de la materia puedan existir en equilibrio. Diremos que dos fases están en equilibrio cuando no hay una conversión **neta** de una a otra, como acaba ocurriendo en la figura 16.2, sino que las partículas de una fase están pasando constantemente a la otra y viceversa. Si el número de moléculas que pasan en ambos sentidos es igual, el cambio global es nulo, y existirá un equilibrio dinámico entre ambas fases, semejante al equilibrio químico que estudiamos en el Tema 14.

16.3.2. Posibles cambios de estado

En el diagrama que a continuación se expone se resumen todos los posibles cambios de estado, y se indican los nombres con los que se les denomina:



A continuación examinaremos más detenidamente las condiciones a las que se establece un equilibrio dinámico entre algunas de las fases indicadas.

16.3.3. Equilibrio líquido-vapor

Como ya hemos indicado repetidas veces, no todas las moléculas de un líquido se mueven con igual velocidad, es decir, no todas las moléculas tienen la misma energía cinética, sino que existe una distribución de energías análoga a la de Maxwell-Boltzmann, por lo que siempre hay algunas moléculas, muy próximas a la superficie del líquido, con energía cinética suficiente para superar las fuerzas de atracción de sus vecinas y escapar a la fase gaseosa. Como las moléculas que escapan de la fase líquida son las de mayor contenido energético, la temperatura del líquido disminuirá si no se aporta calor desde el

exterior, como hacíamos en 16.3.1. Por ello, sentimos frío, por ejemplo al salir del agua cuando hace viento, o sentimos el efecto refrescante de la brisa sobre la piel húmeda de sudor en verano. El enfriamiento de los líquidos al evaporarse es el fundamento de todas las máquinas frigoríficas, y del funcionamiento de nuestros populares botijos.

Si la evaporación de un líquido tiene lugar en un espacio abierto, las moléculas de vapor son arrastradas por el aire lejos de la superficie líquida, y la evaporación continua hasta que no queda fase líquida. En cambio, si la evaporación se lleva a cabo en un espacio cerrado, llega a establecerse un equilibrio entre las fases líquida y vapor.

Para entender lo que es el equilibrio líquido-vapor, veamos lo que sucede desde el punto de vista molecular cuando se coloca un líquido volátil en un recipiente cerrado. Al principio, sólo pasarán moléculas de la fase líquida a la gaseosa. La velocidad con que estas moléculas se evaporan es función del número de moléculas que se encuentran en la superficie líquida, es decir, del área de la superficie del líquido, y de la temperatura, de la que depende, como hemos visto repetidas veces, la distribución de energía cinética de las moléculas. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de las moléculas en el vapor, éstas, que están en continuo movimiento, chocarán un gran número de veces entre ellas, con las paredes del recipiente, y con la superficie del líquido. Como consecuencia de estos choques, normalmente inelásticos, algunas de las moléculas perderán energía, y pasarán de nuevo a la fase líquida, esto es, se condensarán. Como puede deducir, la velocidad de condensación es función, también, del área de la superficie del líquido, y de la temperatura, pero además, aumenta, como es lógico, con la concentración de las moléculas en fase vapor, de la que depende el número total de choques. Es decir, que si en un recipiente cerrado y evacuado introducimos un líquido y mantenemos la temperatura fija, la velocidad de evaporación será constante, mientras que la velocidad de condensación irá aumentando desde cero hasta igualarse a la de evaporación. En ese momento, se llega a una posición de equilibrio dinámico, en el que el número de moléculas que se condensan por unidad de tiempo es exactamente igual al número de moléculas que se evaporan. Observe que una vez alcanzado el equilibrio entre las dos fases, la

presión ejercida por las moléculas en la fase gaseosa será constante. A esta presión se le llama **presión de vapor** del líquido.

Analicemos un poco más detenidamente las características de la presión de vapor. Fíjese que el equilibrio líquido-vapor que hemos descrito es similar al equilibrio químico que vimos en el Tema 14. En este caso, el proceso lo podemos simbolizar por la sencilla ecuación:



En el tema de equilibrio químico indicamos que en la expresión de la constante de equilibrio de sistemas heterogéneos sólo intervenían las presiones parciales o concentraciones de las sustancias gaseosas o disueltas, que no coexistían en forma condensada pura en el sistema de equilibrio.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, la constante del equilibrio líquido-vapor podemos expresarla como:

$$K_p = p_{\text{vapor}}$$

Por tanto, la presión de vapor tendrá todas las características de una constante de equilibrio. Recuerde que en el Tema 14 veíamos que la naturaleza y las propiedades del estado de equilibrio eran siempre las mismas, independientemente de cómo se llegaba al equilibrio. Por ello, la presión de vapor de una sustancia líquida **no** dependerá del tamaño o forma de la vasija en que el líquido esté contenido, ni de la cantidad inicial de líquido presente, ni, de forma apreciable, de la presión de otro gas inerte. Por otra parte, la presión de vapor será característica de cada sustancia, y dependerá de la temperatura, con la que aumentará de forma exponencial, como puede verse en la figura 16.3, en la que se muestra el efecto de la temperatura sobre la presión de vapor del éter etílico, del alcohol etílico y del agua.

Que la presión de vapor de un líquido depende de la naturaleza de éste, es un hecho comprobable cotidianamente. A la temperatura ordinaria hay líquidos claramente volátiles, como el alcohol y la acetona, y otros que no lo son, como los aceites. Su dependencia de la temperatura, también es fácilmente demostrable. El agua se evapora más rápidamente en los días soleados, y el tapón de un frasco que contenga éter salta en los días calurosos, si no está bien sujetado.

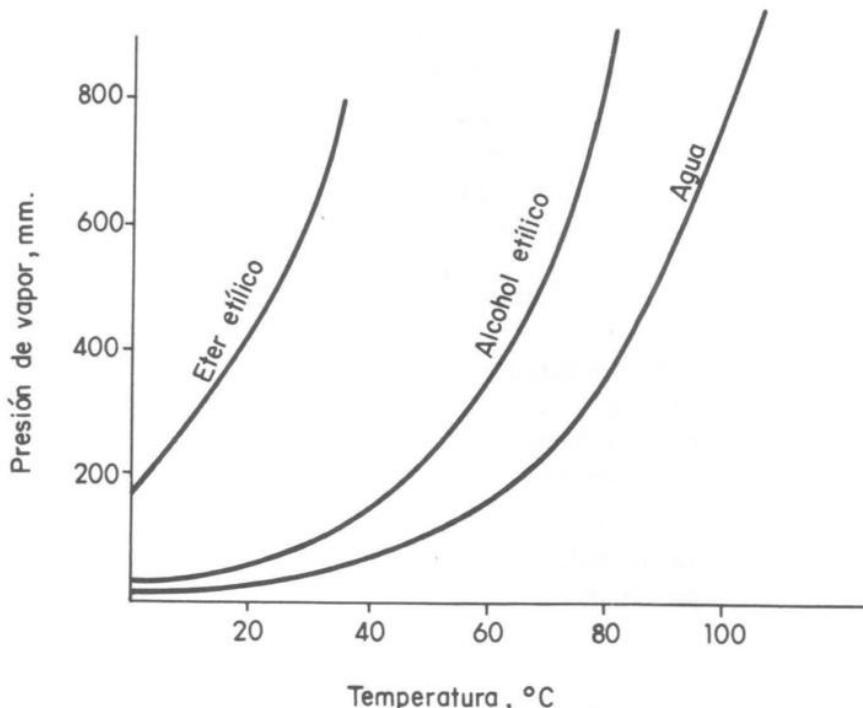


Fig. 16.3. Presión de vapor de algunos líquidos en función de la temperatura.

¿Qué relación matemática existirá entre las variables presión de vapor y temperatura?

Al tener la presión de vapor características de una constante de equilibrio, hemos de esperar que varíe con la temperatura de modo análogo a éstas, y por tanto, que la ecuación matemática que relaciona ambas variables, sea similar a la [14.10]. Efectivamente, si representamos $\log p_v$ frente a $1/T$ (figura 16.4) obtenemos representaciones lineales, que corresponden a la expresión general:

$$\log_{10} p_v = \frac{-\Delta H_{vap.}}{2,303RT} + B \quad [16.1]$$

donde $\Delta H_{vap.}$ es la **entalpía molar de vaporización**, R la constante universal de los gases, T la temperatura absoluta y B una constante. $\Delta H_{vap.}$ es igual al calor absorbido, a presión constante, para pasar un mol de sustancia de la fase líquida a la gaseosa.

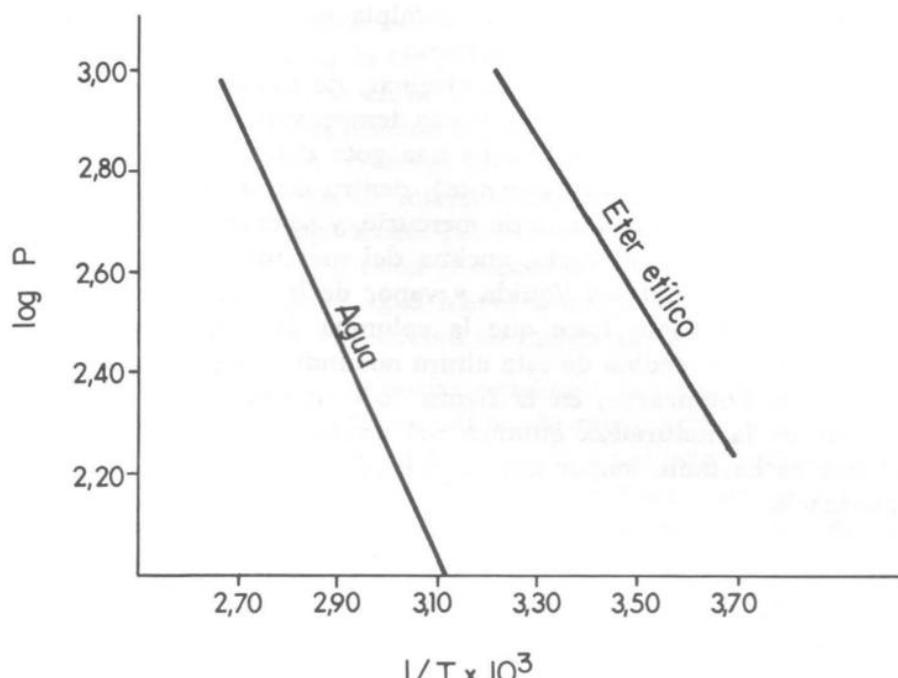


Fig. 16.4. Logaritmo decimal de la presión de vapor de algunos líquidos en función del inverso de la temperatura absoluta.

Para calcular la presión de vapor de un líquido a una temperatura, T, necesitamos conocer $\Delta H_{\text{vap.}}$ y B. Los valores de B, que si recuerda la expresión [14.9], eran función de la variación de entropía, se encuentran a veces tabulados. Sin embargo, podemos obtener una expresión en la que no aparezca B, aplicando la ecuación [16.1] a dos temperaturas, y restando ambas expresiones:

$$\log \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{\text{vap.}}}{2,303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad [16.2]$$

Esta expresión, en términos generales, es una de las relaciones matemáticas más útiles de la química. Fíjese que es análoga a la ecuación [14.11] que vimos en el Tema de equilibrio químico, y a la [15.14] obtenida al estudiar la velocidad de reacción. La ecuación [16.2], conocida como **ecuación de Clausius-Clapeyron**, es particularmente útil para calcular la presión de vapor de un líquido a una temperatura,

cuando se conoce, además de la entalpía de vaporización, $\Delta H_{\text{vap.}}$, la presión de vapor a otra temperatura.

Un modo muy sencillo de determinar, de modo experimental, la presión de vapor de un líquido a una temperatura dada, se muestra en la figura 16.5. Si introducimos una gota del líquido (en nuestra figura agua y éter, respectivamente), dentro de un barómetro, sube hasta la altura de la columna de mercurio, y se evapora en parte. En el espacio inicialmente vacío, encima del mercurio, se establece un equilibrio entre las fases líquida y vapor de la muestra. La presión ejercida por el vapor hace que la columna de mercurio baje una cierta altura. La medida de esta altura nos indica la presión de vapor del líquido. Compruebe, en la figura 16.5, que la presión de vapor depende de la naturaleza química del líquido. La presión de vapor del éter es bastante mayor que la del agua, a la temperatura de la experiencia.

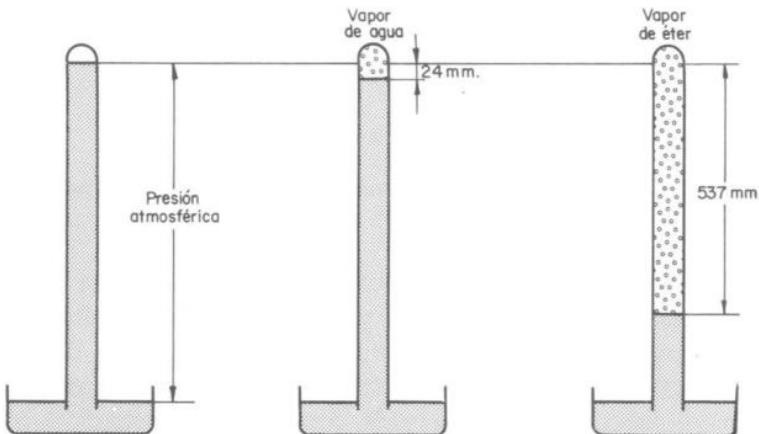


Fig. 16.5. Determinación de las presiones de vapor de varios líquidos a 25°C.

Cuando calentamos un líquido observamos que se forman burbujas en su interior. A una cierta temperatura, dichas burbujas ascienden a la superficie y se destruyen. En ese momento decimos que el líquido está hirviendo. Para que se forme una burbuja de vapor, y aumente de volumen a medida que se acerca a la superficie, la presión dentro de la burbuja ha de ser por lo menos igual a la presión sobre el líquido. Es decir, que un líquido hiere a una temperatura (llamada **temperatura de ebullición**) a la cual su presión de vapor

Llega a ser igual a la presión externa. Como consecuencia, al reducir la presión externa se rebaja la temperatura de ebullición, mientras que al aumentar la presión se eleva la temperatura de ebullición. Estas conclusiones tienen su aplicación práctica en los procesos de destilación a presión reducida, y en las ollas a presión, por ejemplo. Muchos productos orgánicos de interés biológico se descomponen fácilmente al elevar la temperatura, por ello suelen destilarse a presión reducida. En las ollas a presión el efecto es justamente el contrario. Al aumentar la presión el agua hiere a una temperatura más alta, por lo que los alimentos se cuecen en menor tiempo.

Como hemos repetido en varias ocasiones, la presión de vapor de un líquido depende de la temperatura, de modo semejante a lo que ocurre con el valor de la constante de un equilibrio químico dado. La temperatura a la que la presión de vapor llega a ser igual a una atmósfera se llama **temperatura de ebullición normal o punto de ebullición normal**.

Para que se forme una pequeña burbuja en el interior de un líquido es necesario que se cree un hueco en el que se evaporen varias moléculas adyacentes, con la energía cinética suficiente. En líquidos muy puros, sin pequeñas partículas en suspensión, ni gases disueltos, es difícil, a veces, que se formen dichos huecos, por lo que pueden calentarse a temperaturas superiores a la de ebullición, sin que ésta ocurra; se conocen como **líquidos sobrecaleados**. En estos líquidos, cuando empieza la ebullición, tiene lugar de forma tumultuosa, el líquido hiere a sacudidas, y puede proyectarse fuera del recipiente de ebullición. Para evitar esto y conseguir una ebullición moderada, suelen introducirse los llamados núcleos de formación de burbujas; usualmente se agregan unos trozos de material poroso, piedra pómez, plato poroso o simplemente papel de filtro.

Del equilibrio simbolizado por la expresión:



Hasta ahora, nos hemos ocupado principalmente del proceso de paso de líquido a vapor, es decir, del cambio de estado denominado en 16.3.2 como vaporización. Examinemos ahora brevemente algunas de las características del proceso inverso:



que se conoce con el nombre de licuación de gases, o mejor, condensación.

Como ya indicamos anteriormente, la condensación de un vapor tiene lugar cuando las fuerzas de atracción intermoleculares contrarrestan el movimiento de las partículas, de forma que éstas pueden quedar empaquetadas densamente en un pequeño volumen. Para conseguir condensar un gas, muchas veces, lo que se hace es intentar alterar el equilibrio establecido aumentando la presión, con lo cual el equilibrio líquido \rightleftharpoons vapor se desplazaría hacia la izquierda, según el Principio de Le Chatelier que hemos estudiado en el Tema 14. Sin embargo, si la temperatura es suficientemente elevada, las moléculas gaseosas no pasan a la fase líquida, aunque se aplique una presión grande. Es decir, que un gas no puede licuarse por encima de una determinada temperatura, característica de cada sustancia, llamada **temperatura crítica**. Esto se puede comprender más fácilmente con ayuda de las **isotermas de la presión frente al volumen**.

En la figura 16.6 se representan la presión frente al volumen, para un mol de dióxido de carbono, a distintas temperaturas. Fijémonos en la isoterma a 10° C. El punto A representa unas condiciones de presión y volumen en las que el CO₂ se encuentra en estado gaseoso. Si aumentamos gradualmente la presión, manteniendo la temperatura constante, el volumen disminuye, como muestra la línea AB, hasta que al llegar al punto B el gas comienza a licuarse. Un pequeño aumento de presión produce ahora una gran disminución en el volumen, como indica la línea BC. En el punto C todo el gas se ha convertido en líquido. Como indica la línea CD, a partir del punto C, el aumento de presión apenas influye sobre el volumen, lo que es lógico, ya que, como sabemos, los líquidos son muy poco compresibles.

A temperaturas un poco más altas el comportamiento es totalmente análogo al descrito, si bien se observa que el intervalo de coexistencia de las fases líquido-vapor es cada vez menor, como muestra la zona punteada de la figura 16.6. Observe que a la temperatura de 31° C desaparece dicho tramo horizontal de coexistencia de las dos fases, y se reduce a un punto. A este punto se le llama crítico, y a la presión y volumen que lo definen se les denomina **presión crítica** y **volumen crítico**, respectivamente. La temperatura de 31° C es la temperatura

crítica del CO₂. Por encima de ella el dióxido de carbono no se puede licuar, aunque se apliquen presiones muy elevadas.

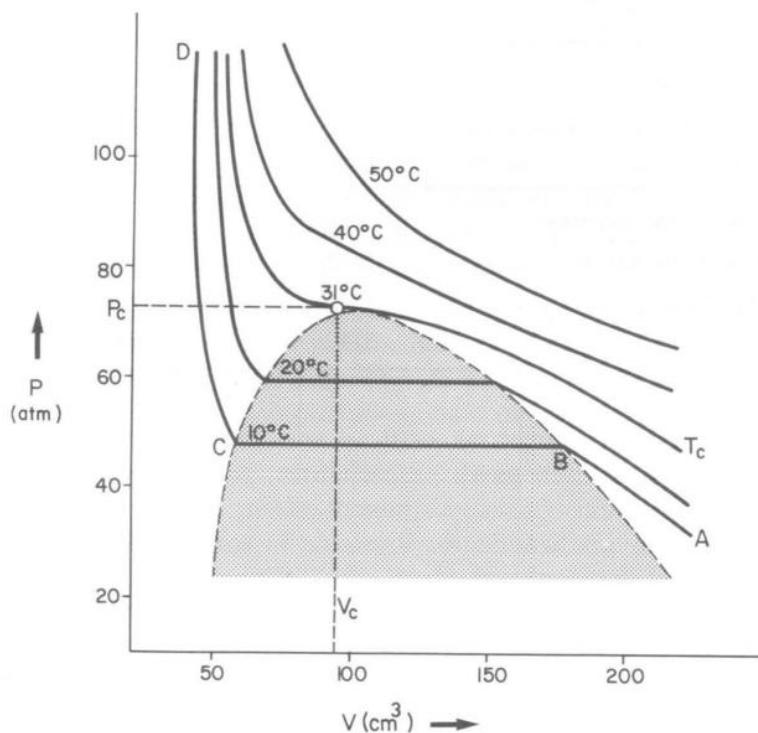


Fig. 16.6. Isotermas experimentales del CO₂ a temperaturas próximas a la del punto crítico.

En la tabla 16.1 se dan las presiones y temperaturas críticas, para algunas sustancias comunes.

La temperatura crítica de una sustancia depende de la magnitud de las fuerzas de atracción entre las moléculas. Cuando estas fuerzas son relativamente intensas puede licuarse el vapor, por compresión a temperaturas superiores a la temperatura ambiente. Es el caso del CO₂, SO₂, NH₃ y H₂O, cuyas temperaturas críticas son superiores a la temperatura ambiente, como puede comprobar en la tabla 16.1. Sin embargo, cuando las fuerzas intermoleculares son muy débiles es necesario disminuir mucho la energía cinética de las moléculas para poder licuar el gas. En estos casos, la temperatura crítica es muy baja.

TABLA 16.1

<i>Sustancia</i>	<i>Temperatura crítica en °C</i>	<i>Presión crítica en atm</i>
Hidrógeno	— 239,9	12,8
Nitrógeno	— 146,9	33,5
Oxígeno	— 118,4	50,1
Dióxido de carbono ...	31,0	72,9
Dióxido de azufre	157,5	77,9
Amoniaco	132,4	111,3
Agua	374,2	218,3

Los gases cuyas temperaturas críticas son inferiores a la temperatura ambiente se llaman **gases permanentes**, ya que no se pueden licuar por compresión. Gases permanentes son el H₂, N₂ y O₂, como puede comprobar analizando los datos de la tabla 16.1.

Que a un gas se le denomine como permanente no quiere decir que no pueda licuarse. Fíjese que esta denominación sólo indica que no se puede condensar por compresión a temperatura ambiente. Sin embargo, sí se puede condensar aumentando la presión a temperaturas inferiores a su temperatura crítica, como puede deducir de la figura 16.6. Lo difícil, a veces, cuando la temperatura crítica es muy baja, es conseguir temperaturas inferiores a ésta.

16.3.4. Equilibrio sólido-líquido

El cambio de fase sólido → líquido se llama, como indicamos en 16.3.2, fusión, mientras que al proceso inverso se le denomina, en general, solidificación, y más específicamente cristalización, cuando el sólido es cristalino, y congelación, cuando el proceso se realiza a temperaturas inferiores a la ordinaria.

Entre las fases sólida y líquida de una sustancia puede establecerse un equilibrio, de modo semejante al descrito en 16.3.3. A la temperatura a la que coexisten en equilibrio ambas fases se le llama temperatura de fusión. Como es lógico, esta temperatura es característica

de cada sustancia, y está relacionada con las fuerzas de atracción entre las partículas, como ya estudiamos en el Tema 12.

La temperatura de fusión, contrariamente a lo que ocurría con la de ebullición, varía muy poco con la presión, si bien podemos distinguir dos tipos de comportamiento:

- Cuando el sólido es la fase más densa, como sucede en la mayor parte de las sustancias, un aumento de la presión origina la formación del sólido, según el Principio de Le Chatelier. Es decir, el punto de fusión, en estos casos, aumenta con la presión, aunque en general muy poco.
- Cuando el líquido es la fase más densa, un aumento de la presión propicia la formación del líquido. Esto es, disminuye el punto de fusión al aumentar la presión. Una de las pocas sustancias que se comportan de este modo es el agua.

De modo semejante a como definimos la entalpía molar de vaporización, se puede definir ahora la entalpía molar de fusión, conocida vulgarmente con el nombre de calor de fusión. Recuerde que en el Tema 13, donde definimos la función de estado entalpía, veíamos que la variación de entalpía de un proceso era igual al calor absorbido o desprendido en él, siempre que se llevase a cabo a presión constante. Como la mayoría de los procesos químicos se realizan a la presión externa, y ésta puede considerarse prácticamente constante, denominar calores a las entalpías no es demasiado incorrecto.

El **calor molar de fusión** es el calor absorbido por un mol de sustancia al pasar de la fase sólida a la líquida, a presión y temperatura constantes. Como es obvio, el **calor de solidificación** es igual al calor de fusión, pero con signo cambiado.

Fíjese que si en la figura 16.2 hubiésemos representado en el eje de abscisas la cantidad de calor suministrada a un mol de sustancia, en vez del tiempo, los tramos horizontales (b') y (d'), similares a los b y d de dicha figura, nos darían directamente los valores de ΔH_{fusion} y de $\Delta H_{\text{vaporizacion}}$.

16.3.5. Equilibrio sólido-gas

El paso directamente de la fase sólida a la gaseosa se conoce con el nombre de sublimación.

El calor absorbido por un mol de sustancia al pasar de la fase sólida a la gaseosa, a temperatura y presión constantes, se llama **calor molar de sublimación**. Como es lógico, de acuerdo con la ley de Hess, que estudiamos en el Tema 13:

$$\Delta H_{\text{sublimacion}} = \Delta H_{\text{fusion}} + \Delta H_{\text{vaporizacion}}$$

siempre que los tres calores se midan a la misma temperatura. Recuerde que la dependencia de ΔH con la temperatura la vimos en las explicaciones complementarias del Tema 13.

El equilibrio sólido \rightleftharpoons gas tiene características similares al equilibrio líquido \rightleftharpoons vapor ya estudiado. Se puede definir ahora una presión de vapor del sólido, de modo semejante al utilizado en el equilibrio de las fases líquida y gaseosa. Por no resultar reiterativos, no expondremos aquí las variables de que depende. Si no lo recuerda vea de nuevo la pregunta 16.3.3.

16.4. DIAGRAMAS DE FASES

Las características más importantes de los equilibrios de fase de una sustancia pura se pueden representar en un único diagrama que se llama **diagrama de fases**, y que es característico de cada sustancia. Este diagrama nos muestra qué estados de agregación de la sustancia pueden existir bajo diferentes combinaciones de las variables presión y temperatura. En las figuras 16.7, 16.8 y 16.9 se han representado, como ejemplo, los diagramas de fase del agua, dióxido de carbono e iodo, respectivamente. Cada uno de estos diagramas está dividido en tres áreas o regiones que representan combinaciones de presión y temperatura en las que sólo puede existir una fase de la sustancia. La fase estable en las distintas zonas se indica en el diagrama. Cada una de las líneas que separan las regiones representan combinaciones de la presión y temperatura en las que pueden coexistir en equilibrio dos fases. Así, en los diagramas de las figuras 16.7, 16.8 y 16.9 la línea AB representa las condiciones de equilibrio sólido-gas, es decir, la presión de vapor del sólido en función de la temperatura; la línea BC representa las condiciones de presión y temperatura en las que pueden coexistir la fase líquida y gaseosa, esto es, la presión de vapor de líquido en función de la temperatura. Fíjese que esta línea es análoga a las curvas que representamos para varias sustancias en la figura 16.3.

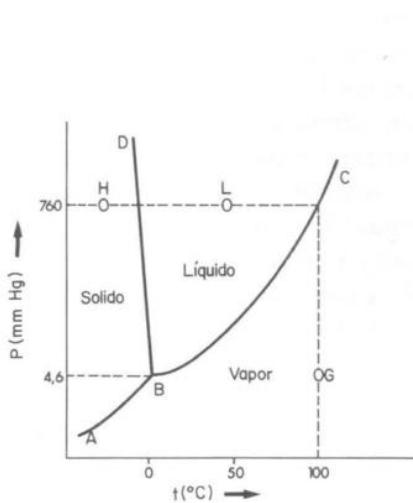


Fig. 16.7. Diagrama de fases del agua (no está dibujado a escala).

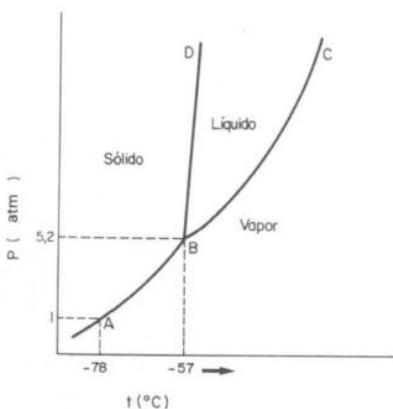


Fig. 16.8. Diagrama de fases del CO_2 (no está dibujado a escala).

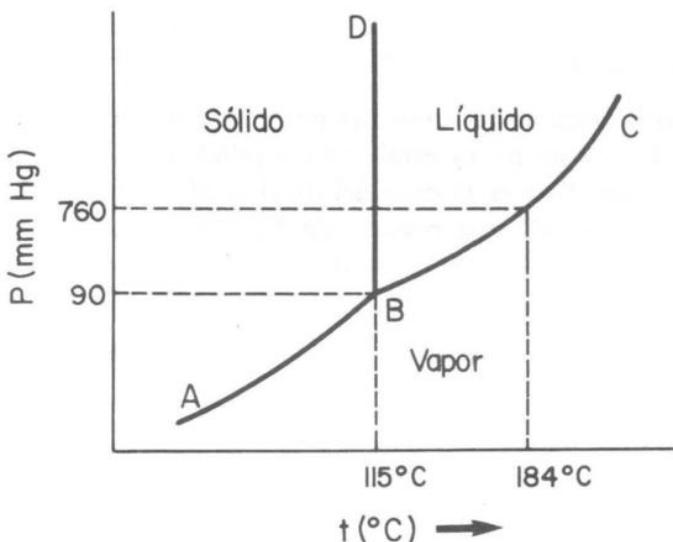


Fig. 16.9. Diagrama de fases del I_2 (no está dibujado a escala).

Por último, la línea BD representa las condiciones de equilibrio sólido-líquido, es decir, la variación con la presión de la temperatura de fusión. Como ya indicamos en 16.3.4, esta variación es muy pequeña, por lo que la línea BD es casi vertical (en las figuras se ha exagerado la pendiente para mayor claridad), si bien, como ya hemos estudiado, se pueden distinguir dos tipos de comportamiento: que el punto de fusión aumente con la presión, según justificamos en el apartado a) de la pregunta 16.3.4 (véanse los diagramas de fases del CO_2 e I_2 , figuras 16.8 y 16.9); o que disminuya, como vimos en el apartado b) de dicha pregunta. Véase el diagrama de fases del agua, figura 16.7. El punto B donde se cortan las líneas AB, BC y BD, representa las condiciones de presión y temperatura en las que pueden coexistir en equilibrio los tres estados de agregación de la sustancia, por lo que se llama **punto triple**. Este punto indica, por tanto, la temperatura a la que coinciden las presiones de vapor de las tres fases. La temperatura del punto triple es casi igual a la temperatura de fusión normal, así, por ejemplo, para el agua son $0,0099^\circ\text{C}$ y 0°C , respectivamente, si bien no deben confundirse. La temperatura de fusión normal del agua es menor que la del punto triple, porque, como es sabido, en el punto de fusión normal coexisten en equilibrio hielo y agua, cuando la presión externa es de 1 atmósfera, mientras que en el punto triple la presión externa es sólo la ejercida por el propio vapor de agua a la temperatura de $0,0099^\circ\text{C}$ ($4,579\text{ mmHg}$).

Cuando la presión de vapor del punto triple es mayor de 1 atmósfera, la fase líquida no es estable en condiciones ordinarias, y el sólido se sublima. Este es el caso del dióxido de carbono, a cuyo punto triple le corresponde una presión de 5,2 atm y una temperatura de -57°C . Vea que la línea horizontal trazada a $P=1\text{ atm}$, corta la curva de sublimación AB, pero no las líneas BD y BC de presión de vapor del sólido y líquido, respectivamente. Por ello, a la presión ordinaria de 1 atm y muy baja temperatura, se tiene dióxido de carbono sólido (llamado *nieve carbónica*), que se sublima a -78°C al ponerlo en el medio ambiente, sin pasar por la fase líquida. Por esta razón, a la nieve carbónica se le llama también *hielo seco*, y se emplea para refrigerar alimentos. El dióxido de carbono líquido sólo puede existir a presiones superiores a 5,1 atm.

En las áreas limitadas por las curvas de equilibrio sólo puede existir un estado de agregación, como ya hemos indicado anteriormente.

Así, por ejemplo, en el diagrama de fases del agua (figura 16.7), a la presión de 760 mm de Hg y temperatura de -25°C (punto H), sólo existe hielo; en cambio, si elevamos la temperatura a 50°C a esa misma presión (punto L), sólo existe líquido. A la temperatura de 100°C y presión de 4,6 mm de Hg (punto G), sólo puede existir vapor de agua.

Como habrá podido comprobar, los diagramas de fases son muy prácticos, ya que permiten resumir de un modo muy útil los posibles estados físicos de una sustancia, en un amplio intervalo de combinaciones de las variables presión y temperatura. Esta información requeriría voluminosas tablas de datos.

Durante la exposición de este Tema hemos indicado en repetidas ocasiones que los cambios de fase pueden tratarse como equilibrios químicos heterogéneos, por lo que pueden aplicárseles todas las características y conclusiones que vimos en el Tema 14. Como ejercicio, aplique el Principio de Le Chatelier para predecir en qué sentido se desplazará el equilibrio líquido \rightleftharpoons vapor del iodo si una vez alcanzado dicho equilibrio a 1 atm y 184°C : a) aumentamos la temperatura; b) aumentamos la presión. Tenga en cuenta que el cambio de fase líquido \rightarrow vapor es un proceso endotérmico. Compruebe que las conclusiones obtenidas coinciden con las que se deducen de los datos experimentales resumidos en la figura 16.9.

Lista de términos significativos, conceptos y principios utilizados en este Tema

<i>Introducidos en temas anteriores</i>	<i>Introducidos en este Tema</i>
<ul style="list-style-type: none"> — Estados de agregación. — Teoría cinético-molecular. — Fuerzas de atracción intermoleculares. — Retículo cristalino. — Isotropía. — Compresibilidad. — Densidad. — Calor específico. — Volumen molar. — Difracción de Rayos X. — Cambios endotérmicos. — Cambios exotérmicos. — Ley de distribución de Maxwell-Boltzmann. — Energía cinética promedio. — Equilibrio dinámico. — Fase. — Principio de Le Chatelier. 	<ul style="list-style-type: none"> — Ordenación próxima. — Ordenación lejana. — Viscosidad. — Tensión superficial. — Fuerzas cohesivas. — Fuerzas adhesivas. — Capilaridad. — Índice de refracción. — Condensación a sólido. — Sublimación. — Condensación. — Vaporización. — Fusión. — Solidificación. — Evaporación. — Presión de vapor. — Entalpía molar de vaporización. — Ecuación de Clausius-Clapeyron. — Temperatura de ebullición. — Temperatura de ebullición normal. — Temperatura crítica. — Presión crítica. — Volumen crítico. — Gases permanentes. — Líquidos sobreenfriados. — Punto de fusión. — Punto de fusión normal. — Entalpía molar de fusión. — Entalpía molar de sublimación. — Punto triple.

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 16.1. La velocidad de evaporación de un líquido depende de:
- a) La cantidad de líquido presente.
 - b) La temperatura a la que se encuentre.
 - c) El área de la superficie libre del líquido.
 - d) La naturaleza química del líquido.
- 16.2. La presión de vapor de un líquido, en el equilibrio:
- a) Es directamente proporcional a la temperatura absoluta.
 - b) Depende de los volúmenes relativos de líquido y de vapor que haya en el recipiente.
 - c) Depende del área de la superficie libre del líquido.
- Señale los enunciados anteriores correctos.
- 16.3. De las proposiciones siguientes, señale las que considere correctas:
- a) Un sólido sublima cuando la presión correspondiente a su punto triple es mayor que la presión atmosférica.
 - b) Por encima de la temperatura crítica no puede licuarse un gas, aunque aumentemos enormemente la presión.
 - c) A una temperatura inferior a 0º C puede fundirse el hielo, si aumentamos suficientemente la presión.

SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 16.1. Respuestas correctas: b), c) y d).
- 16.2. Respuestas correctas: ninguna. La presión de vapor de un líquido aumenta con la temperatura, pero no de forma proporcional, sino de forma exponencial.
- 16.3. Respuestas correctas: las tres.

T E M A 1 7

Disoluciones

ESQUEMA RESUMEN

17.1. Introducción: Importancia de las disoluciones.

17.2. Naturaleza y tipo de disoluciones.

- ¿Qué es una disolución?
- Analogía y diferencia con sustancias puras.
- Analogía y diferencia con mezclas heterogéneas.
- Componentes de una disolución: disolvente y solutos.
- Tipos de disoluciones atendiendo a los posibles estados de agregación de los pares soluto-disolvente.

17.3. Concentración de las disoluciones.

- Grupo de métodos masa-masa.
 - a) Porcentajes en masa.
 - b) Fracción molar.
 - c) Molalidad.
- Grupo de métodos masa-volumen.
 - a) Molaridad.
 - b) Normalidad.
 - c) Porcentajes masa-volumen.

- Método volumen-volumen.
- Ejemplos.

- 17.4. Solubilidad: factores internos.
- Fuerzas atractivas y solubilidad.
 - Ejemplos.
 - Solvatación; hidratación.

- 17.5. Equilibrio de solubilidad.
- Definición y expresión de la solubilidad.
 - Disoluciones saturadas, no-saturadas y sobresaturadas.

- 17.6. Efecto de la temperatura sobre el equilibrio de solubilidad.
- Efecto de la temperatura sobre la solubilidad de sólidos en líquidos, de líquidos en líquidos y de gases en líquidos.
 - Purificación de sustancias por recristalización.

- 17.7. Efecto de la presión sobre la solubilidad.
- Efecto de la presión sobre la solubilidad de gases: Ley de Henry.

- 17.8. Distribución de un soluto entre dos disolventes.
- Coeficiente de reparto.
 - Aplicaciones: extracción.

OBJETIVOS

Objetivo general del Tema

El objetivo general del Tema es el estudio de los factores de que dependen las solubilidades de las sustancias, así como el aprender a expresar las concentraciones de un soluto en un disolvente dado.

Objetivos específicos de aprendizaje

1. Expresar las concentraciones de las disoluciones en cada una de las unidades siguientes: porcentaje en masa, fracción molar, molalidad, molaridad, normalidad, porcentaje en masa/volumen y porcentaje en volumen/volumen.
2. Dada la molalidad de una disolución, calcular la cantidad de soluto en una masa dada de disolvente, o la masa de disolvente que contiene una cantidad dada de soluto.
3. Dada la molaridad de una disolución, calcular la masa de soluto en un volumen dado de disolución o el volumen de disolución que contiene una cantidad dada de soluto.
4. Dada la normalidad de una disolución, calcular la cantidad de soluto en un volumen dado de disolución o el volumen de disolución que contiene una cantidad dada de soluto.
5. Calcular la fracción molar, la molalidad, la molaridad y la normalidad, a partir de la densidad y la composición porcentual de la disolución.
6. Indicar la relación existente entre las fuerzas intermoleculares soluto-soluto, disolvente-disolvente y soluto-disolvente, distinguiendo entre soluciones ideales y no ideales.
7. Indicar qué se entiende por disolución no saturada, saturada y sobresaturada.

8. Describir cómo se puede purificar una sustancia por recristalización.
9. Calcular la solubilidad de un gas en un líquido como función de la presión del gas.
10. Dado el calor de disolución de una sustancia, predecir cómo varía su solubilidad con la temperatura.

17.1. INTRODUCCION

La importancia de las disoluciones en el estudio de la Química se debe a que las reacciones y operaciones químicas, tanto en la industria como en los laboratorios, se llevan a cabo, generalmente, entre disoluciones, más que entre sustancias puras. Pero además, si miramos a nuestro alrededor: aire, mar, metales en aleación, comprobamos que la mayoría de las sustancias naturales se presentan en disolución. Por otra parte, las disoluciones juegan un papel primordial en muchos procesos biológicos y de la vida ordinaria. Los fluidos de los animales o de las plantas son disoluciones acuosas de numerosas sustancias. Así, por ejemplo, el protoplasma que es la materia viva de todas las células, es a la vez una disolución de azúcares sencillos, aminoácidos y sales inorgánicas, y una suspensión coloidal de grandes moléculas de proteínas y glóbulos de grasas. Concretamente en el cuerpo humano existen gran número de fluidos: la sangre, los fluidos tisulares, los líquidos digestivos, las secreciones glandulares, etc. Todo lo anteriormente expuesto justifica la necesidad de estudiar, en este programa, las disoluciones y sus propiedades más generales.

A la cantidad relativa de una sustancia en una disolución se le llama concentración. La concentración es un factor importante para obtener la velocidad con que ocurre una reacción (como vimos en el Tema 15), y, en algunos casos, para determinar qué productos se forman. En este Tema vamos a describir algunos modos útiles de expresar concentraciones, y a estudiar de un modo bastante general los factores de que dependen las solubilidades de las sustancias. A las propiedades de las disoluciones le dedicaremos el Tema siguiente.

Los conceptos que contiene este capítulo son relativamente sencillos, y la mayoría los ha manejado en los cursos anteriores de Química. Le recomendamos que insista, fundamentalmente, en la resolución de problemas numéricos.

17.2. NATURALEZA Y TIPO DE DISOLUCIONES

Una disolución es una mezcla homogénea de las moléculas, átomos o iones de dos o más sustancias diferentes. La mayoría de las disoluciones que se utilizan, normalmente, contienen dos componentes, por lo que se llaman disoluciones binarias. Por simplificar, serán a estas disoluciones binarias a las que nos referiremos en este Tema.

Se define a las disoluciones como «mezclas» porque, dentro de ciertos límites, tienen una composición que puede variar, lo que las distingue de la mayoría de las sustancias puras. En muchos aspectos externos, las disoluciones se parecen a los compuestos químicos. Sin embargo, el comportamiento fisicoquímico de éstas es muy diferente del de las sustancias puras. En concreto, el comportamiento de los cambios de fase es tan distinto, como veremos en el Tema siguiente, que suele servir para diferenciar entre ambas clases de materia y también para separar los componentes de una disolución.

La calificación de «homogénea» diferencia las disoluciones de las mezclas. Un ejemplo típico es la disolución de un terrón de azúcar en agua. Cuando en un vaso de agua se disuelve un terrón de azúcar, las propiedades y composición de la disolución son iguales en cualquier parte de ella. Las moléculas de azúcar son demasiado pequeñas para dispersar o reflejar la luz, por lo que no se distinguen al microscopio. Por otra parte, si filtramos esta disolución, las moléculas de azúcar pasan a través de los poros del papel de filtro junto con las moléculas de agua. Por el contrario, en las mezclas existen zonas con composición y propiedades diferentes. Por ejemplo, cuando un pequeño trozo de arcilla se agita con agua, se obtiene una suspensión bastante uniforme, pero la disolución aparece turbia, y si la dejamos reposar algún tiempo, comprobaremos que las partículas de arcilla se sedimentan en el fondo del recipiente. Las partículas de arcilla en la mezcla no son simples moléculas, sino agregados moleculares, formados por un número distinto de moléculas, por lo que la com-

posición varía en cada zona de la mezcla, y por otra parte, dichas partículas son suficientemente grandes para dispersar y reflejar la luz, por lo que aparece turbidez en el líquido.

Las diferentes sustancias, que forman una disolución, reciben el nombre de **componentes** de la disolución. Usualmente, a uno de los componentes se le llama **disolvente**, y al otro **sóluto**. La elección de ambas denominaciones, disolvente y sóluto, no es totalmente estricta. En general, se llama disolvente al componente que no cambia de estado al realizarse la disolución, o al que se encuentra en mayor proporción, cuando las sustancias que se mezclan se encuentran en el mismo estado de agregación. Así, por ejemplo, en una mezcla del 60 % de azúcar (sólido) y el 40 % de agua (líquido), se considera el agua como disolvente porque la disolución resultante es líquida. En una mezcla del 40 % de etanol (líquido) y el 60 % de agua (líquido), se llama disolvente al agua porque se encuentra en mayor proporción. Pero ¿cuál será el disolvente en una mezcla al 50 % de etanol y agua? En este caso, la elección es menos clara, y por ello, en situaciones semejantes a la expuesta, debe especificarse concretamente a qué sustancia nos referimos cuando hablamos de sóluto o disolvente.

Hay muchos tipos posibles de disoluciones. Si atendemos a los posibles estados de agregación de los pares sóluto-disolvente, puede haber disoluciones de:

1. Gas en gas. El aire, compuesto de nitrógeno, oxígeno, anhídrido carbónico, argón, etc., es un ejemplo de disolución gaseosa.
2. Gas en líquido. El agua carbónica es un ejemplo, ya que es una disolución de $\text{CO}_2(\text{g})$ en agua (líquida).
3. Líquido en líquido. Por ejemplo, la gasolina, mezcla de gran número de hidrocarburos líquidos.
4. Sólido en líquido. Ejemplo: el agua del mar, mezcla de cloruro sódico y otros compuestos iónicos en agua.
5. Gas en sólido. Ejemplo: hidrógeno disuelto en paladio o platino, que se utiliza en muchos procesos industriales como catalizador.
6. Líquido en sólido. Ejemplo: mercurio disuelto en zinc.

7. Sólido en sólido. Ejemplo de estas disoluciones son todas las aleaciones metálicas, como la de cobre y oro, o el mismo acero, tan utilizado hoy, y que es hierro con una pequeña cantidad de carbono disuelto.

Las propiedades de las disoluciones gas en gas han sido tratadas en el Tema 3, donde estudiamos la ley de Dalton, y por ello no las consideramos nuevamente aquí. Las disoluciones más frecuentes e importantes son las líquidas (las descritas anteriormente en los apartados 2, 3 y 4). Las soluciones sólidas, aparte de sus propiedades mecánicas, no difieren considerablemente de las disoluciones líquidas, por lo que serán éstas las que estudiemos en mayor profundidad a lo largo de este tema, y a las que nos vamos a referir principalmente.

17.3. CONCENTRACION DE LAS DISOLUCIONES

Las propiedades físicas y químicas de las disoluciones dependen de las cantidades relativas de soluto y disolvente presentes. Por otra parte, en todos los trabajos cuantitativos en los que intervienen disoluciones, es necesario conocer las proporciones en que se encuentran los componentes de la disolución. Por estos motivos es importante aprender a especificar concentraciones. Se llama concentración de una disolución a la masa o volumen de soluto presente en una cierta cantidad (masa o volumen) de disolvente o de disolución. Hay muchas formas de expresar la concentración, según la combinación que se elija entre estas posibilidades, si bien todas ellas pueden agruparse en tres tipos principales: métodos masa-masa, masa-volumen y volumen-volumen.

Dentro de los métodos masa-masa, las formas más utilizadas para expresar la composición de una disolución dada son:

a) **Porcentajes en masa**, es decir, masa de soluto, expresada en gramos, contenida en 100 gramos de disolución. Esta forma de expresión de la concentración suele ser muy utilizada en la industria química. Por ejemplo, si tenemos una disolución formada por 60 gramos de hidróxido sódico y 540 gramos de agua, la composición expresada en porcentaje en masa será:

$$\text{NaOH} = \frac{60}{60+540} \cdot 100 = 10\%; \quad \text{agua} = \frac{540}{60+540} \cdot 100 = 90\%.$$

b) **Fracción molar.** La fracción molar de un componente A, que suele representarse por el símbolo x_A , es el número de moles de dicho componente n_A , dividido por el número total de moles, n, de todos los componentes de la disolución. Esto es, $x_A = n_A/n$. La composición de la disolución anterior, expresada en fracciones molares, teniendo en cuenta los pesos moleculares del agua (18) y del hidróxido sódico (40), será:

$$\text{moles de NaOH} = \frac{60}{40} = 1,5; \quad \text{moles de agua} = \frac{540}{18} = 30$$

$$x_{\text{NaOH}} = \frac{1,5}{1,5 + 30} = 0,048; \quad x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{30}{1,5 + 30} = 0,952$$

Como es obvio, la suma de las fracciones molares de todos los componentes debe ser igual a la unidad.

Este modo de expresar la concentración se utiliza normalmente cuando los componentes de la disolución son igualmente importantes para el proceso que estemos estudiando. Como veremos en el próximo Tema, se emplea, por ejemplo, para predecir la presión de vapor de la disolución.

c) **Molalidad.** La molalidad de un componente A, que suele representarse por el símbolo m_A , es el número de moles de dicho componente que hay en un kilogramo de disolvente. La molalidad del NaOH en la disolución que hemos tomado como ejemplo, se calcula fácilmente. Recordemos que 60 gramos de hidróxido sódico son 1,5 moles, que están disueltos en 540 gramos de agua, por tanto:

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{1,5}{540/1.000} = 2,77 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

La molalidad se utiliza para expresar la composición de una disolución cuando uno de los componentes de ésta es el más importante cara al proceso en estudio, como por ejemplo, en la medida de la elevación de la temperatura de ebullición de una disolución, según veremos en el Tema 18. Una de las ventajas de la molalidad es que es una unidad de concentración que es independiente de la temperatura (igual les ocurre a todos los métodos masa-masa expuestos). Sin

embargo, el hecho de que sea más engorroso pesar los disolventes líquidos que medir su volumen, hace de la molalidad una unidad de concentración no muy empleada en los laboratorios.

Dentro del grupo de los métodos masa-volumen, las formas más utilizadas para expresar la composición de una disolución son:

a) **Molaridad.** La molaridad de un componente A es el número de moles de dicho componente que hay en un litro de disolución. Esta unidad de concentración es la más aconsejada por el Sistema Internacional de Medidas, que sugiere se exprese en mol/dm³, si bien, en la mayoría de los textos sigue utilizándose en dimensiones de mol/litro (recuerde que 1 dm³=1 litro). Suele representarse por la letra M. Desde el punto de vista químico, la molaridad es sin duda la forma más importante y usual para expresar la concentración de un componente en una disolución, sobre todo cuando uno de los componentes, normalmente el disolvente, es vehículo inerte del otro, el soluto.

b) **Normalidad.** La normalidad de un componente A es igual al número de equivalentes-gramo de dicho componente que hay en un litro de disolución. Suele representarse por la letra N. Como sabe, el equivalente de una sustancia depende del tipo de reacción en que ésta participe. Así, por ejemplo, el equivalente del ácido permangánico, MnO₄H, utilizado como ácido, es igual al peso molecular, mientras que si se utiliza como oxidante, hasta pasar a ion Mn²⁺, el equivalente-gramo es igual a 1/5 de su peso molecular. Por ello, hay que tener presente el tipo de reacción para la que se va a utilizar una disolución al calcular su normalidad. Como verá, la normalidad es siempre un múltiplo entero sencillo de la molaridad, puesto que en un mol de sustancia siempre hay un número entero sencillo de equivalentes-gramo. Esta forma de expresar la concentración es muy útil cuando se realizan reacciones de tipo ácido-base, o de oxidación-reducción.

c) **Porcentajes masa/volumen.** Este modo de expresar la concentración de una disolución, aunque es poco usual, se emplea, a veces, en los laboratorios médicos y biológicos.

En las disoluciones de gases en líquidos, y a veces también en las de líquidos en líquidos, se suele expresar la composición de la disolución como **porcentaje en volumen-volumen**.

Fíjese que en los métodos en los que se utiliza la variable volumen en la expresión de la composición de la disolución, el valor numérico de la concentración va a depender, aunque ligeramente, de la temperatura, puesto que al cambiar ésta, varía el volumen. Por ello, hemos de tener cuidado al preparar este tipo de disoluciones y al utilizarlas.

Veamos un ejemplo: Supongamos que necesitamos preparar 1 litro de una disolución 0,250 M de carbonatomonohidrogenado de sodio (CO_3HNa) en agua. ¿Qué masa de CO_3HNa necesitaremos, y cómo prepararemos la disolución?

Anteriormente vimos que la molaridad de una disolución se expresaba como: $M = \text{número de moles de soluto/volumen, en litros de disolución}$. Es decir, en el caso propuesto:

$$0,250 \text{ M} = \frac{n_{\text{CO}_3\text{HNa}}}{1 \text{ litro}}; \quad n_{\text{CO}_3\text{HNa}} = 0,250 \cdot 1 = 0,250$$

Como un mol de CO_3HNa tiene una masa de 84 gramos, necesitaremos pesar $84 \cdot 0,250 = 21$ gramos de CO_3HNa para preparar la disolución propuesta.

¿Cómo la prepararemos? Para ello utilizaremos un matraz aforado como el que se muestra en la figura 17.1. Como verá en este tipo de

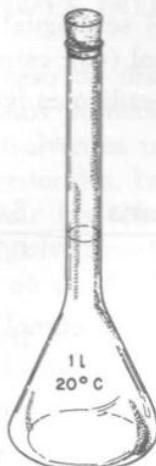


Fig. 17.1. Matraz aforado para preparar disoluciones.

matraces se ha medido su volumen, a una temperatura dada, y se ha señalado éste mediante una raya horizontal grabada. Introduciremos los 21 gramos de CO₃HNa en el matraz, mantendremos la temperatura a 20° C, según se indica, y rellenaremos con agua hasta la marca de enrase. Como es obvio, la disolución así preparada será 0,250 M en CO₃HNa siempre que la utilicemos a 20° C. No obstante, la concentración no suele variar demasiado en un intervalo pequeño de temperatura, por lo que salvo en aquellos casos en que necesitemos una gran precisión, la disolución anteriormente preparada podremos considerarla como 0,250 M a temperatura ambiente sin cometer graves errores, y sin necesidad de hacer correcciones de volumen.

Cuando el soluto se encuentra en estado líquido es más fácil medir el volumen que pesar la cantidad necesaria. Veamos un ejemplo: Supongamos que necesitamos preparar 250,0 ml de una disolución 0,750 M de alcohol etílico, C₂H₅OH, en agua. ¿Qué volumen de etanol puro, de densidad 0,789 g cm⁻³, tendremos que disolver en el agua correspondiente?

Tomemos de nuevo la expresión de la molaridad:

$$0,750 \text{ M} = \frac{\text{número de moles de C}_2\text{H}_5\text{OH}}{0,250 \text{ litros}}; n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,750 \cdot 0,250 = 0,1875$$

La masa necesaria de C₂H₅OH será igual al número de moles, multiplicados por el peso de un mol (46), esto es: $m = 0,1875 \cdot 46 = 8,625 \text{ g}$. Como la densidad del alcohol etílico es igual a 0,789 g cm⁻³, hemos de medir un volumen:

$$V = \frac{\text{masa necesaria}}{\text{densidad}} = \frac{8,625}{0,789} = 10,93 \text{ cm}^3$$

Es decir, tomaremos 10,93 cm³ de etanol y lo disolveremos, hasta un volumen de 250 ml, con agua.

Otro de los casos más frecuentes en los laboratorios es que el soluto se encuentre ya formando parte de una disolución de concentración conocida, y lo que se necesite sea una disolución de menor concentración. Por ejemplo: ¿Qué volumen de la disolución de etanol

anteriormente preparada, necesitaremos diluir con agua pura para obtener 100,0 ml de etanol 0,200 M?

$$0,200 \text{ M} = \frac{\text{n.º de moles de etanol}}{0,100 \text{ litros}}$$

$$\text{nº de moles de etanol} = 0,200 \cdot 0,100 = 0,02$$

¿Qué volumen de la disolución 0,750 M tendremos que tomar para que contenga 0,02 moles de C2H5OH?

$$0,750 \text{ M} = \frac{0,02}{V}; \quad V = \frac{0,02}{0,750} = 0,0267 \text{ litros} = 26,7 \text{ ml}$$

Por tanto, mediremos 26,7 ml de la disolución de etanol de concentración 0,750 M, los pondremos en un matraz aforado de 100,0 ml de volumen y enrasaremos con agua. De este modo, tendremos 100,0 ml de etanol 0,200 M.

Le recomendamos que se habitúe a resolver problemas numéricos semejantes a los expuestos en esta pregunta, así como al ejercicio de autocomprobación número 17.5.

17.4. SOLUBILIDAD; FACTORES INTERNOS

La teoría acerca del proceso de disolución no ha avanzado aún hasta el punto de que podamos predecir las solubilidades de los solutos más sencillos en los disolventes usuales. Sin embargo, aplicando una serie de principios generales, basados en consideraciones estructurales, se pueden predecir las solubilidades relativas de un soluto dado, en una serie de disolventes, así como las solubilidades relativas de diferentes solutos en un disolvente común.

Son varios los factores responsables de la solubilidad de una sustancia en un determinado disolvente. Probablemente el factor más importante, y el único que vamos a tratar aquí, es el de la atracción entre las partículas de soluto y de disolvente.

Al estudiar el proceso de disolución de un soluto, S, en un disolvente, D, hay que considerar tres tipos de fuerzas atractivas. Por una

parte, las existentes entre las partículas de soluto entre sí, S—S, o las de disolvente entre sí, D—D y, por otra parte, las fuerzas de atracción entre las partículas de soluto con las de disolvente, S—D. Pueden darse los siguientes casos:

- Que las fuerzas de atracción S—S y/o D—D sean mucho mayores que las S—D. En este caso el soluto S no se disolverá en el disolvente D.
- Que S—S y D—D sean ligeramente superiores a las fuerzas de atracción soluto-disolvente (S—D), en cuyo caso la disolución puede producirse, si bien será un proceso endotérmico.
- Que ambos tipos de atracción (S—S y D—D, por un lado, y S—D, por otro) sean del mismo orden, en cuyo caso la disolución tendrá lugar sin apenas variación de entalpía ($\Delta H \approx 0$); el volumen de la disolución será aproximadamente igual al volumen del soluto más el volumen del disolvente y las propiedades en general de la disolución podrán predecirse a partir de las propiedades de las sustancias componentes.
- Que las fuerzas atractivas S—S y D—D sean algo menores que las correspondientes al soluto-disolvente (S—D), con lo que se producirá la disolución, pero será un proceso exotérmico.
- Que las fuerzas de atracción S—S y/o D—D sean mucho menores que las S—D, en cuyo caso el soluto S no se disolverá en el disolvente D.

Como comprobará, sólo se origina una disolución cuando ambos tipos de atracción, S—S y D—D, por una parte, y S—D, por otra, son de un orden similar (casos b, c y d). De ahí la regla general, conocida desde tiempos muy antiguos de que semejante disuelve a semejante. Las disoluciones cuyas fuerzas atractivas corresponden a lo expuesto en los apartados b) y d) son las que suelen generalmente presentarse, por lo que se llaman disoluciones reales, mientras que las que se comportan de acuerdo a lo indicado en el apartado c) se conocen como disoluciones ideales.

Veamos algunos ejemplos de sustancias químicas e intentemos justificar su solubilidad o no en un disolvente dado, de acuerdo con los criterios anteriormente expuestos.

Sabemos que un terrón de azúcar se disuelve fácilmente en agua,

mientras que es insoluble en muchos disolventes orgánicos, tales como el tetracloruro de carbono, benceno, éter, etc. Estos hechos pueden explicarse teniendo en cuenta que en las moléculas de azúcar existen bastantes grupos O—H de carácter polar, que se atraen fuertemente con los grupos O—H del agua, con los que pueden llegar a originar enlaces de hidrógeno, pero los grupos polares O—H no tienden a interaccionar con las moléculas no polares de los disolventes orgánicos anteriormente citados.

El cloruro sódico, y en general todos los compuestos de tipo iónico, son insolubles en la mayoría de los disolventes, debido a la fuerte atracción existente entre sus iones de carga opuesta. Sólo se disuelven en algunos disolventes muy polares, entre los que se encuentra el agua. En el proceso de disolución se produce una interacción de las moléculas del disolvente con las partículas del soluto que hace que aquéllas se orienten alrededor de los iones en las caras del retículo cristalino. Las fuerzas atractivas que se originan entre las moléculas polares del disolvente y los iones del cristal son suficientemente grandes como para provocar que los iones dejen las posiciones fijas del retículo cristalino y pasen a la disolución, en donde siguen rodeados de una capa de moléculas de disolvente, formando agregados. Alguno de estos agregados tienen un número definido de partículas de disolvente y otros no. El hecho de que los iones en solución estén rodeados de moléculas de disolvente impiden que se recombinen entre sí, con lo que se dificulta la recristalización. Cuando el disolvente es el agua, al proceso descrito se le llama hidratación, y a los agregados, hidratados; cuando se trata de otro disolvente, al proceso se le denomina en general solvatación, y a los agregados, solvatos.

Es bien conocido que el aceite no se disuelve en agua. Esto puede justificarse teniendo en cuenta que entre las moléculas de agua existe una fuerte atracción debido a los enlaces polares O—H, mientras que la atracción entre las moléculas dipolares del agua y las no polares de aceite es muy débil.

Es también fácil de comprender que los sólidos de punto de fusión bajos sean más solubles en un disolvente determinado a una temperatura dada que los de estructura similar con un punto de fusión elevado. Piense que, a medida que un sólido se aproxima a su punto de fusión, sus fuerzas intermoleculares son más semejantes a las del estado líquido. Por ello las fuerzas S—S y D—D, por un lado, y S—D,

por otro, serán en general más similares en el caso de disoluciones de sólidos de bajo punto de fusión, como puede comprobar en la tabla 17.1.

TABLA 17.1

Solubilidades de algunos solutos en benceno a 25° C y 1 atm.

<i>Soluto</i>	<i>Punto de fusión (°C)</i>	<i>Punto de ebullición (°C)</i>	<i>Fracción molar de soluto en la disolución</i>
Antraceno (s) ...	218		0,008
Fenantreno (s) ...	100		0,21
Naftaleno (s)... ...	80		0,26
Bifenilo (s)	69		0,39
Helio (g)		— 269	$0,76 \cdot 10^{-4}$
Neón (g)		— 246	$1,14 \cdot 10^{-4}$
Argón (g)		— 186	$8,90 \cdot 10^{-4}$
Kriptón (g)		— 152	$27,30 \cdot 10^{-4}$

En el caso de la disolución de gases en líquidos, al comparar las solubilidades de diferentes gases en el mismo disolvente, se encuentra que es más soluble el gas de mayor punto de ebullición (véase la tabla 17.1). Cuando un gas tiene un punto de ebullición más alto que otro de estructura semejante, es porque sus fuerzas intermoleculares son mayores que las de éste y, por tanto, más parecidas a las del disolvente líquido.

La solubilidad mutua de dos sustancias, A y B, no dependen solamente de sus propiedades físicas y químicas, sino también de la temperatura y presión. Los efectos de estas dos variables sobre la solubilidad se deducen fácilmente, si se tiene en cuenta que el proceso de disolución es un equilibrio, y se le aplican las deducciones obtenidas en el Tema 14. Veamos a continuación cómo se establece este equilibrio de solubilidad.

17.5. EQUILIBRIO DE SOLUBILIDAD

Para explicar cómo se establece el equilibrio de solubilidad tomemos como soluto una sustancia sólida, por ejemplo, el azúcar, que no interaccione químicamente de forma apreciable con el disolvente (agua).

Cuando se introduce en un vaso de agua una cantidad suficiente de cristales de azúcar a una determinada temperatura, se observa que algunas moléculas de azúcar se separan de la superficie del sólido y pasan a la fase líquida, en la que se mueven de forma caótica a semejanza de las moléculas del agua. Como consecuencia de este movimiento, algunas de las moléculas del soluto chocan con la superficie de los cristales de azúcar y quedan retenidas por las fuerzas atractivas de las otras moléculas de azúcar. Es decir, el soluto está continuamente disolviéndose y cristalizando. Al principio, la velocidad de la disolución es mucho mayor que la de cristalización, ya que en la disolución apenas existen moléculas de azúcar, pero con el tiempo aumenta la concentración de azúcar en la disolución, y con ella aumenta también la velocidad de cristalización. Cuando las velocidades de cristalización y disolución se igualan, el proceso de disolución ha alcanzado el equilibrio y, por tanto, la cantidad de azúcar en la disolución permanece constante mientras no variemos las condiciones externas. La disolución obtenida se llama **saturada**, y a la cantidad de soluto disuelto se le conoce como solubilidad de ese soluto en el disolvente dado. Esta se expresa normalmente en gramos de soluto por 100 cm³ (o por 100 gramos) de disolvente a la temperatura especificada.

Conviene no confundir los términos saturada y concentrada. Una disolución saturada *no* es necesariamente una disolución concentrada, sino que puede ser diluida si el soluto es poco soluble en el disolvente utilizado. Por ejemplo, una disolución saturada de SO₄Ba en agua es muy diluida (0,002 g/L a 18°C). Lo que significa la saturación es que en las condiciones establecidas de presión y temperatura no se puede disolver más soluto.

Como es obvio, una disolución **no saturada** es toda aquella que tiene menor concentración que la disolución saturada. A veces pueden obtenerse disoluciones con concentraciones mayores que las de equilibrio; a estas disoluciones se les llama **sobresaturadas**, y como es fácil

de comprender, son muy inestables. Normalmente se preparan obteniendo la disolución saturada a una temperatura elevada y dejándola enfriar con mucho cuidado. Por ejemplo, el azúcar y el acetato sódico originan disoluciones sobresaturadas si se procede del modo expuesto. Sin embargo, basta agitar el recipiente que las contiene o introducir un pequeño cristal en la disolución para que precipite rápidamente todo el soluto que se encontraba en exceso y se alcance la concentración de equilibrio.

17.6. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL EQUILIBRIO DE SOLUBILIDAD

En la formación de una disolución influyen muchos factores, como ya indicamos anteriormente. En el apartado 17.4 examinamos uno de los factores de tipo estructural, la atracción entre las partículas de soluto y de disolvente. Sin embargo, si consideramos a las disoluciones como equilibrios, llegaremos a la conclusión de que éstas tenderán a adquirir el estado de entropía máxima y de entalpía mínima del modo que vimos en el Tema 14, dedicado al estudio del equilibrio químico.

En este apartado vamos a examinar la influencia que ejerce una variación de la temperatura sobre el equilibrio de solubilidad.

La mezcla de los componentes a presión constante para formar una disolución va generalmente acompañada de variaciones de entalpía, según ya indicamos en los subapartados b) y d) de la pregunta 17.4. Se define como **calor de disolución** al calor absorbido o desprendido cuando una cantidad dada de soluto se mezcla con una cantidad dada de disolvente. Normalmente se toma un mol de soluto y se disuelve en una cantidad infinita de disolvente. Según sea positivo o negativo el signo de la variación de entalpía en el proceso de disolución, un aumento de temperatura modificará el equilibrio de solubilidad en el sentido de aumentar la solubilidad o bien en el sentido de disminuirla.

Recuerde que un signo positivo de ΔH significa que el calor es absorbido por el sistema (en nuestro caso soluto+disolvente) de los alrededores. Por ejemplo, la disolución de un mol de cloruro sódico

en una cantidad grande de agua a la temperatura de 25° C requiere el aporte de 3880 J para que la temperatura no varíe durante la disolución. Esto es, el ΔH del equilibrio: cloruro sódico + agua \rightleftharpoons disolución de cloruro sódico es igual a +3880 J/mol a 25° C.

Los calores de disolución de la mayoría de los sólidos en un líquido son positivos; esto es, los procesos de disolución sólido-líquido suelen ser endotérmicos, por lo que en general la solubilidad aumenta a medida que lo hace la temperatura, como puede observarse en la figura 17.2, en la que se ha representado la solubilidad en agua de varios compuestos salinos en función de la temperatura. Este aumento es muy notable en algunos casos, como, por ejemplo, en el dicromato y nitrato potásicos. En otros casos, como en el cloruro sódico, es muy pequeño.

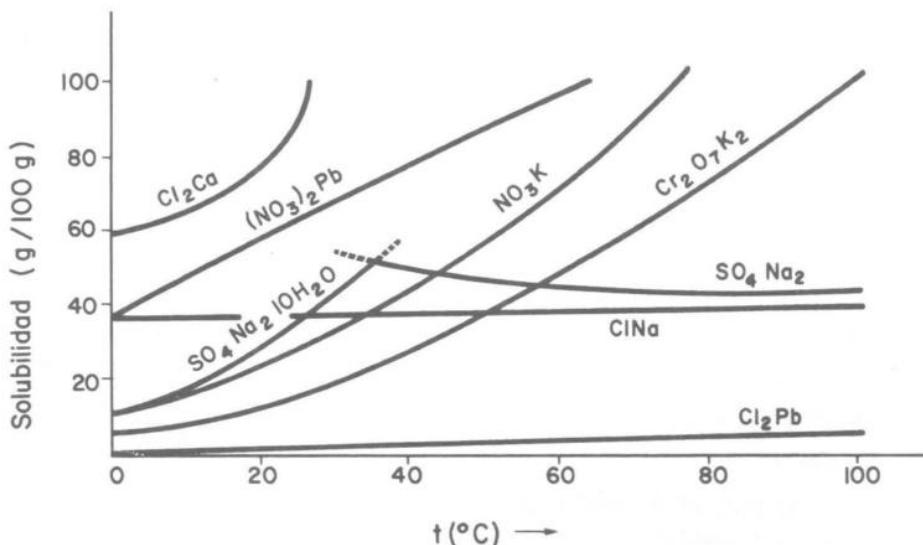


Fig. 17.2. Solubilidad de varias sales, en función de la temperatura.

El efecto de la temperatura sobre la solubilidad de una sustancia en un disolvente determinado se complica cuando se forman solvatos que no son estables en todo el intervalo de temperatura considerado. Véase, por ejemplo, el caso del sulfato sódico. Por debajo de 32,4° C, la forma sólida estable es el hidrato $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. El proceso:



es endotérmico y, consecuentemente, y de acuerdo con el Principio de Le Chatelier, al aumentar la temperatura (siempre que ésta se mantenga por debajo de 32,4° C), aumentará la solubilidad. Sin embargo, por encima de 32,4° C, la forma sólida más estable resulta ser la sal anhidra, SO_4Na_2 , cuyo proceso de disolución es exotérmico. Esto es:



Por tanto, por encima de 32,4° C, la solubilidad del sulfato sódico disminuirá al aumentar la temperatura. Este ejemplo nos indica que antes de predecir, de acuerdo con el Principio de Le Chatelier, cómo afecta la temperatura a la solubilidad de una sustancia dada es importante tener en cuenta la posible formación de solvatos y su intervalo de estabilidad.

Las variaciones de entalpía en los procesos de disolución de líquidos en líquidos son muy distintas de unos casos a otros, por lo que no se puede extraer ninguna conclusión de tipo más o menos general acerca de la influencia de la temperatura sobre este tipo de disoluciones.

En las disoluciones de gases en líquidos, la solubilidad disminuye normalmente al aumentar la temperatura. Es conocido que, al calentar, incluso con las manos, cualquier bebida carbónica, aumenta el desprendimiento de burbujas del dióxido de carbono que tenía disuelto.

Que la mayoría de los procesos de disolución de gases en líquidos sean exotérmicos es fácilmente justificable si pensamos en un proceso en dos pasos:

1. Licuefacción del gas, que, como sabemos, es un cambio de estado exotérmico.
2. Mezcla del gas con el disolvente. En esta mezcla generalmente $\Delta H=0$.

Por tanto, el proceso total es exotérmico y los gases son en general menos solubles a temperaturas altas que a temperaturas bajas. Hay algunas excepciones a esta regla. Si tiene tiempo, y lo desea, puede consultar la publicación: K. J. Mysels, «J. Chem. Educ.», 32, 399 (1955).

Purificación de sustancias por recristalización

Los métodos de purificación de sustancias tienen una gran importancia, ya que tanto para estudiar el comportamiento químico de un compuesto (propiedades, estructura, reacciones típicas, etc.) como para su utilización en muchos procesos, en primer lugar hay que disponer de una muestra pura de dicho compuesto.

Muchos sólidos pueden purificarse aprovechando su diferente solubilidad a distintas temperaturas. La cristalización consiste en la disolución de un sólido en un disolvente adecuado, del que se separa después por un proceso de precipitación normalmente lento. Hay que elegir un disolvente en el que la solubilidad del compuesto aumente con la temperatura. La sustancia impura se disuelve a una temperatura próxima a la de su punto de ebullición en la mínima cantidad de disolvente con el fin de obtener una disolución lo más concentrada posible. Esta se filtra en caliente, con lo que se separan como partículas sólidas todas las impurezas insolubles, y después se deja enfriar lentamente el líquido filtrado. Al descender la temperatura, disminuye la solubilidad de la sustancia a purificar, y llega un momento en el que empieza a separarse de la disolución y a formar cristales si el proceso es suficientemente lento. Las impurezas solubles que acompañan a la muestra normalmente se encuentran en pequeñas cantidades, por lo que no suelen llegar a saturar la disolución y, por tanto, permanecen disueltas, por lo que los cristales formados son de sustancia pura. Estos se separan de la disolución mediante filtrado y se lavan con un poco de disolvente puro.

Cuando interesa obtener una sustancia muy pura hay que repetir la cristalización varias veces hasta conseguir el grado de pureza deseado. A este proceso reiterativo se le llama cristalización fraccionada.

17.7. EFECTO DE LA PRESIÓN SOBRE LA SOLUBILIDAD

La variación de la presión influye muy poco en la solubilidad de un soluto si éste es sólido o líquido, pero, en cambio, produce un gran efecto en la solubilidad de gases.

La solubilidad de la mayoría de los gases en líquidos o sólidos puede expresarse mediante la ecuación:

$$C = k p_{\text{gas}} \quad (\text{a } T = \text{cte}) \quad [17.1]$$

donde C es la solubilidad del gas en el disolvente, p es la presión parcial del gas y k una constante característica del par gas-disolvente de que se trate. El valor de k depende de las unidades elegidas para C y p. Fíjese que la expresión [17.1], conocida como ley de Henry en honor de su descubridor, está definida a una temperatura constante. El valor de k varía, excepto para el helio, al variar la temperatura; disminuye al aumentar T. Conviene que se fije también en que la presión que figura en la ecuación es la presión parcial del gas que actúa como soluto. Es decir, la presión total atmosférica, por ejemplo, no es determinante en la solubilidad de un gas en un disolvente dado.

De acuerdo con la ley de Henry, al aumentar la presión parcial del gas a una temperatura constante, aumenta la solubilidad. Esta ley no se cumple cuando el gas reacciona químicamente con el disolvente, como ocurre, por ejemplo, con el amoníaco o el cloruro de hidrógeno cuando se disuelven en agua.

La ley de Henry nos ayuda, por ejemplo, a entender cómo se mantiene la concentración relativa de ácido carbónico, CO_3H_2 , y de ion bicarbonato, CO_3H^- , en la sangre. El mantenimiento de dicha concentración relativa es muy importante para conseguir que el pH de la sangre oscile sólo ligeramente alrededor del valor 7,4, no obstante las sustancias ácidas y básicas que pasan continuamente al flujo sanguíneo. Cómo se consigue que al pasar dichas sustancias, el $\text{pH} \approx \text{cte}$, lo veremos al estudiar el Tema 20. Aquí sólo indicaremos que la proporción $\text{CO}_3\text{H}_2/\text{CO}_3\text{H}^- = \text{cte}$ resulta del balance entre la velocidad de producción de CO_2 por oxidación en las células y la velocidad de pérdida de CO_2 por la respiración. Los equilibrios a tener en cuenta en este sentido son:



Como podrá deducir, la cantidad de ácido carbónico disuelto depende, según la ley de Henry, de la presión parcial de CO_2 sobre el sistema, de modo que, si la cantidad de CO_2 aumenta, como resultado, por ejemplo, del metabolismo de las células, entonces se disolverá más en la

sangre y dará origen a un aumento de CO_3H_2 . Si la cantidad de CO_3H_2 disminuye por alguna razón, entonces CO_2 , procedente de la reserva de los pulmones, se disuelve en la sangre para regenerar el desaparecido.

La enfermedad muy dolorosa, y a veces mortal, llamada «de buzo» es otra consecuencia del efecto de la presión sobre la solubilidad de un gas.

17.8. DISTRIBUCION DE UN SOLUTO ENTRE DOS DISOLVENTES

La distribución de un soluto entre dos líquidos no miscibles es el fundamento del proceso de extracción empleado frecuentemente en química orgánica. A continuación expondremos en qué se basa.

Si en un recipiente ponemos dos líquidos muy poco solubles entre sí, o insolubles, éstos se separarán en dos capas líquidas de acuerdo con sus densidades específicas. Si agregamos una cantidad determinada de una tercera sustancia soluble en los dos líquidos, aunque en distinta proporción, observaremos que ésta se distribuye o reparte entre las dos capas líquidas. Se comprueba que las concentraciones C_1 y C_2 de la sustancia en los dos líquidos cumplen la relación:

$$K = \frac{C_1}{C_2} \quad (T = \text{cte}) \quad [17.2]$$

donde K es una constante característica de cada sistema (disolvente₁-disolvente₂-soluto) que sólo depende de la temperatura. A la expresión [17.2] se le conoce como ley de distribución o de reparto, y a la constante K se le suele llamar coeficiente de distribución o de reparto.

Fíjese que el coeficiente de reparto K no depende de la cantidad total de sustancia que se agregue, ya que en realidad es igual a la relación entre las solubilidades de la sustancia en los dos disolvente líquidos, y como ya hemos visto anteriormente en este tema, la solubilidad de un soluto (sólido o líquido) en un disolvente sólo depende de la naturaleza química de ambos y de la temperatura.

La ley del reparto nos permite extraer una sustancia de una disolución en la que se encuentre utilizando un disolvente adecuado. Veámoslo.

mos un ejemplo: Supongamos que tenemos una disolución acuosa que contiene iodo, cloruro sódico y azúcar y que nos interesa separar el iodo. Para ello hemos de buscar un disolvente extractor que tenga las siguientes características: 1) que no sea miscible con el agua; 2) que disuelva al iodo mucho mejor que el agua; 3) que el cloruro sódico y el azúcar no sean solubles en él. El tetracloruro de carbono cumple todos estos requisitos, por lo que, si a la disolución acuosa anterior le añadimos tetracloruro de carbono y agitamos, el iodo inicialmente en el agua pasará al tetracloruro. Este se separará del agua por decantación y, posteriormente, el iodo podrá separarse del tetracloruro por la técnica más adecuada, según los casos.

Una ecuación similar a la [17.2] puede aplicarse al equilibrio de distribución, por ejemplo, de una sustancia, entre un disolvente y un sólido sobre cuya superficie la sustancia puede ser adsorbida. Este es el fundamento de la cromatografía, una técnica muy empleada hoy día para separar un componente determinado de una mezcla compleja. La base de la cromatografía es el equilibrio de distribución establecido por el soluto entre una fase que normalmente permanece estacionaria y otra fase móvil. Existe una gran variedad de diferentes tipos de cromatografía, dependiendo de la naturaleza de las fases estacionaria y móvil.

*Lista de términos significativos,
conceptos y principios utilizados en este Tema*

<i>Introducidos en temas anteriores</i>	<i>Introducidos en este Tema</i>
<ul style="list-style-type: none">— Concentración.— Mezcla homogénea.— Cambio de fase.— Ley de Dalton.— Fuerzas atractivas intermoleculares.— Equilibrio dinámico.— Cambio de entalpía.	<ul style="list-style-type: none">— Disolución.— Disolución binaria.— Sólido.— Disolvente.— Porcentaje en masa.— Fracción molar.— Molalidad.— Molaridad.— Normalidad.— Porcentajes masa/volumen.— Solubilidad.— Disolución no saturada.— Disolución saturada.— Disolución sobresaturada.— Calor de disolución.— Solvatación.— Solvatos.— Hidratación.— Hidratos.— Recristalización.— Cristalización fraccionada.— Ley de distribución o de reparto.— Coeficiente de reparto.— Extracción.

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 17.1. De las siguientes proposiciones señale las que considere correctas:
- a) Una disolución 1 molar (1M) de cualquier compuesto en agua es igual o más concentrada que una disolución 1 normal (1N) de dicho compuesto.
 - b) Una disolución 1M de cualquier compuesto en agua es menos concentrada que una disolución 1N de dicho compuesto.
 - c) La solubilidad de cualquier sustancia en agua aumenta con la temperatura.
 - d) La solubilidad de cualquier sustancia en agua disminuye con la temperatura.
- 17.2. De las siguientes afirmaciones señale las que considere correctas. La solubilidad de un gas en un líquido dado depende:
- a) De la naturaleza del gas.
 - b) De la temperatura a que se realice la disolución.
 - c) De la presión del gas sobre la disolución.
 - d) De la cantidad de líquido empleado como disolvente.
- 17.3. De las siguientes proposiciones señale las que considere correctas:
- a) Si dejamos un vaso de agua fría en una habitación templada durante una noche comprobamos que a la mañana siguiente hay burbujas en su superficie. ¿Puede ser válida la siguiente explicación? Al adquirir el agua la temperatura de la habitación (mayor que la suya inicial), el gas disuelto se hace menos soluble y tiende a escapar del agua.
 - b) Si se abre una gaseosa o un sifón se comprueba que muchas burbujas tienden a escapar del líquido, porque al abrir el recipiente que contiene la disolución estamos disminuyendo la presión y el gas se hace menos soluble.
 - c) Al abrir el recipiente, en el apartado b), estamos aumentando la presión y el gas se hace menos soluble.

- 17.4. Completar los datos en blanco del siguiente cuadro, teniendo en cuenta que todas las disoluciones son acuosas.

<i>Soluto</i>	<i>Gramos de soluto</i>	<i>Moles de soluto</i>	<i>Volumen de la disolución</i>	<i>Molaridad</i>
NaNO ₃	17			0,8
KBr		0,1	500 ml	
H ₂ SO ₄	49			0,5

Tómense los siguientes pesos atómicos: (N=14; O=16; Na=23; K=39; Br=80; S=32; H=1).

- 17.5. Una disolución de ácido sulfúrico en agua, que contiene el 7 % en peso de ácido, tiene una densidad de 1,045 g cm⁻³. Calcúlese:
- La fracción molar de ácido en la disolución.
 - La molalidad de la disolución.
 - La molaridad.
 - La normalidad de la disolución.

ACTIVIDADES COMPLEMENTARIAS RECOMENDADAS

Conviene que aprenda bien las distintas formas para expresar la concentración de una disolución. Para ello lo mejor es hacer algunos problemas. En la referencia 9, capítulo III, puede ver numerosos cálculos de este tipo. Le aconsejamos que haga los problemas 2, 9, 14 y 28 de dicho capítulo.

SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 17.1. Respuesta correcta: a). Las respuestas c) y d) son incorrectas. Para casi todas las sustancias sólidas, la solubilidad aumenta con la temperatura (la mayoría de las sustancias cuyo proceso de disolución es endotérmico), por ejemplo, el azúcar en agua; pero existen también algunas sustancias sólidas cuya solubilidad disminuye al aumentar la temperatura (el proceso de disolución suele ser exotérmico), como, por ejemplo, el carbonato de litio. Por el contrario, para todas las sustancias gaseosas, la solubilidad disminuye con la temperatura.
- 17.2. Respuestas correctas: a), b) y c). La respuesta d) es incorrecta. Cuanto mayor sea la cantidad de líquido empleado como disolvente, mayor será lógicamente la cantidad absoluta de gas que puede disolverse; pero téngase en cuenta que la solubilidad no es la cantidad en valor absoluto del soluto existente en una disolución dada, sino la proporción de soluto existente en una disolución dada respecto a la cantidad de disolvente empleado.
- 17.3. Respuestas correctas: a) y b). La respuesta c) es incorrecta; al aumentar la presión, los gases se hacen más solubles.
- 17.4. Respuestas correctas:
Moles de soluto de $\text{NaNO}_3 = 0,2$.
Volumen de la disolución de $\text{NaNO}_3 = 250 \text{ ml}$.
Gramos de soluto de $\text{KBr} = 11,9$; molaridad de la disolución de $\text{KBr} = 0,2$.
Moles de soluto de $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,5$.
Volumen de la disolución de $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1.000 \text{ ml}$.
- 17.5. Respuestas:
a) 0,0136; b) 0,768; c) 0,746; d) 1,492.

T E M A 1 8

Propiedades de las disoluciones

ESQUEMA RESUMEN

- 18.1 Introducción.
- 18.2. Presión de vapor: Ley de Raoult.
 - Presión de vapor de las disoluciones ideales.
 - Desviaciones respecto de la ley de Raoult de las disoluciones reales.
- 18.3. Aplicación de la ley de Raoult a las disoluciones diluidas.
 - 18.3.1. Descenso de la presión de vapor.
 - 18.3.2. Elevación de la temperatura de ebullición.
 - 18.3.3. Descenso del punto de congelación.
 - Anticongelantes y mezclas frigoríficas.
 - 18.3.4. Determinación de pesos moleculares.
 - 18.3.5. Purificación de sustancias por destilación.
 - Fundamento del proceso de destilación.
 - Destilación simple.
 - Mezclas azeotrópicas.

18.4. Osmosis y presión osmótica.

18.5. Propiedades de las soluciones electrolíticas.

- Propiedades coligativas.
- Conductividad eléctrica.
- Tipos de electrolitos.
- Determinación del grado de disociación.

OBJETIVOS

Objetivo general del Tema

En este tema se estudia el comportamiento físico de las disoluciones, y concretamente las leyes que afectan propiedades físicas, tales como la presión de vapor, la temperatura de ebullición, la temperatura de congelación y la presión osmótica.

Objetivos específicos de aprendizaje

1. Calcular las presiones de vapor parciales de los componentes de una disolución, la presión total y la composición del vapor en equilibrio con la disolución ideal.
2. Calcular en disoluciones diluidas de solutos no volátiles las presiones de vapor, los descensos de los puntos de congelación y las elevaciones de los puntos de ebullición.
3. Calcular los pesos moleculares de los solutos a partir de los descensos en los puntos de congelación y las elevaciones en los puntos de ebullición.
4. Describir el proceso de destilación fraccionada.
5. Indicar qué es un azeotropo y cómo se comporta.
6. Describir el proceso de ósmosis.
7. Utilizar los datos de la presión osmótica para calcular el peso molecular de sustancias desconocidas.
8. Determinar las fórmulas moleculares de los compuestos a partir de las fórmulas empíricas usando los pesos moleculares aproximados obtenidos a partir de las propiedades coligativas.
9. Distinguir entre no electrolitos, electrolitos fuertes y electrolitos débiles.



18.1. INTRODUCCION

Como ya hemos indicado en la introducción al Tema 17, la mayoría de las sustancias químicas suelen presentarse en la naturaleza en disolución, por lo que estudiar el comportamiento de las disoluciones aumenta nuestro conocimiento del mundo, y esto es casi siempre importante e interesante.

En este capítulo vamos a centrar nuestra atención en el comportamiento físico de las disoluciones, y concretamente en las leyes que afectan propiedades físicas tales como la presión de vapor, la temperatura de fusión y ebullición y la presión osmótica. Estas propiedades, en primera aproximación al menos, sólo dependen del número relativo de partículas de soluto con respecto al de disolvente, y no de la naturaleza específica de las partículas de soluto; se llaman **propiedades coligativas**.

Las aplicaciones prácticas relacionadas con las propiedades coligativas son numerosas y muy variadas. Entre ellas están: la producción de soluciones anticongelantes; la separación de los componentes de una disolución por destilación; la determinación de pesos moleculares, etc. Por otra parte, el estudio de estas propiedades ha contribuido de modo significativo al desarrollo de la teoría de las disoluciones.

18.2. PRESION DE VAPOR: LEY DE RAOUlt

Cuando ponemos dos líquidos en un recipiente común puede ocurrir que ambos sean solubles entre sí (miscibles) y formen una disolu-

ción homogénea, por ejemplo; el alcohol y el agua, o que sean inmiscibles, por ejemplo, el agua y el éter. En este caso se separan en dos capas, como vimos en el apartado 17.8 del Tema anterior.

Cuando los dos líquidos son inmiscibles, cada uno de ellos conserva su propia tendencia a evaporarse, y sus presiones de vapor son iguales a las que tendrían si se encontrasen solos, independientemente de la presencia del otro. Sin embargo, si los dos líquidos son miscibles, aunque sea en pequeña proporción, se modifican sus propiedades. El efecto que producen las sustancias disueltas sobre las propiedades de los disolventes líquidos en disoluciones homogéneas fue estudiado experimentalmente en el año 1887 por el químico francés F. M. Raoult, quien encontró para la presión de vapor de las disoluciones una expresión muy sencilla, que podemos enunciar en la forma: «La presión parcial de vapor p_i de un componente i de una disolución es proporcional a su fracción molar x_i .» Esto es:

$$p_i = kx_i$$

Cuando la disolución contiene sólo el disolvente i , es decir, cuando se trata de un líquido puro $x_i = 1$, y k es su presión de vapor, que representaremos por p_i^o , por tanto:

$$p_i = p_i^o x_i \quad [18.1]$$

La ley de Raoult puede entenderse fácilmente si consideramos una disolución ideal, esto es, en la que la tendencia a escapar de las moléculas de los componentes no se altera como resultado de las fuerzas intermoleculares entre ellos, y recordamos, además, cómo se establece el equilibrio dinámico entre las fases líquida y vapor (Tema 16).

Consideremos una disolución binaria cuyos componentes vamos a representar por A y B. Si las moléculas de los dos componentes son aproximadamente del mismo tamaño, y están repartidas al azar, la proporción de los sitios ocupados por las moléculas de la sustancia A en la superficie líquida es proporcional a su fracción molar, x_A . El número de las que se evaporan es, consecuentemente, menor que las que se escaparían si la sustancia A se encontrase sola. Las moléculas de A, en continuo movimiento en la fase gaseosa, chocan con la

superficie líquida y parte de ellas son capturadas. La velocidad de condensación no depende de la composición de la superficie; sólo depende del número de moléculas de A que hay en el vapor. Como consecuencia, la presión de vapor se reduce hasta que un nuevo equilibrio dinámico se establece cuando $p_A = p_A^o \cdot x_A$. La presión de vapor del componente A encima de la disolución es menor que cuando la sustancia se encuentra pura.

Un razonamiento semejante puede hacerse respecto del componente B si éste es también volátil. En dicho caso la presión de vapor de B vendrá dada por la expresión: $p_B = p_B^o \cdot x_B$, y la presión total de la fase gaseosa encima de la disolución es igual a:

$$p = p_A^o x_A + p_B^o x_B \quad [18.2]$$

Es importante observar que la composición del vapor en equilibrio con la disolución no coincide con la de ésta, sino que depende de las presiones parciales relativas de los dos líquidos, según se indica en [18.2]. El vapor es más rico que la disolución en el componente más volátil. Procure resolver el ejercicio de autocomprobación número 18.6.

Como ya hemos indicado, las disoluciones que obedecen la ley de Raoult son las llamadas ideales, esto es, las descritas en el subapartado c) de la pregunta 17.4 del Tema anterior. El concepto de disolución ideal es un caso límite extremo, análogo al concepto de

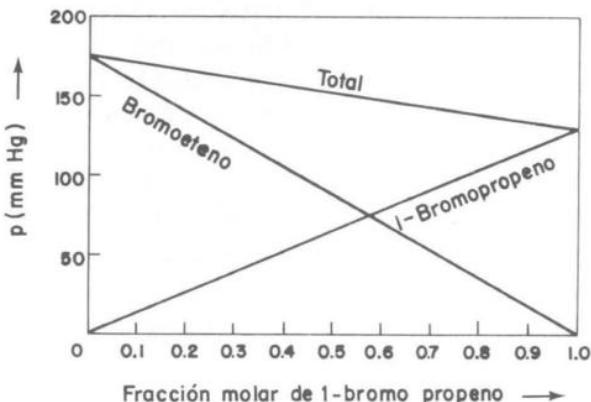


Fig. 18.1. Presión parcial y presión total de vapor de la mezcla de bromoeteno y 1-bromopropeno a 85° C.

sólido o gas ideal. Las disoluciones reales se apartan del comportamiento ideal. Sin embargo, cuando las sustancias que forman la disolución son químicamente muy similares, la disolución se aproxima mucho al comportamiento ideal, como se muestra en la figura 18.1, en la que se representan los datos de las presiones parciales de vapor de cada uno de los componentes de la disolución de bromoeteno (CH_2CHBr) y 1-bromopropeno (CH_3CHCHBr), así como la presión de vapor de la disolución, frente a la composición de la mezcla.

Cuando la fracción molar de 1-bromopropeno es igual a cero, esto es, cuando el bromoeteno se encuentra puro, la presión de vapor de la disolución coincide, lógicamente, con la de éste (véase figura 18.1); a medida que aumenta la fracción molar de 1-bromopropeno aumenta su presión parcial, según la ecuación [18.1], y disminuye la de bromoeteno al decrecer el valor de la fracción molar de éste. Para cada una de las composiciones de la mezcla indicadas en el eje de abscisas, la presión de vapor de la disolución será igual a la suma de las presiones parciales de vapor de los dos componentes, de acuerdo con la expresión [18.2], y según se indica en la figura 18.1.

La mayoría de las disoluciones reales se apartan, más o menos, del comportamiento ideal indicado por la ley de Raoult, lo que depende, principalmente, de la naturaleza de las fuerzas intermoleculares entre las distintas partículas que componen la disolución. La desviación es de signo positivo, como se muestra en la figura 18.2, para la disolución de acetona y disulfuro de carbono, cuando las fuerzas atractivas correspondientes al soluto-disolvente (S-D) son menores que las correspondientes soluto-soluto (S-S) y disolvente-disolvente (D-D). Por el contrario, cuando son mayores, la desviación es negativa, como puede comprobarse en la disolución de acetona y cloroformo (figura 18.3). Aunque las representaciones [18.2] y [18.3] son claramente diferentes, se puede observar en ambas que cuando la fracción molar de uno de los componentes se acerca a la unidad, la curva que indica su presión parcial de vapor, se aproxima bastante a la ley de Raoult. Es decir, en disoluciones muy diluidas, el disolvente suele obedecer bastante bien la ley de Raoult.

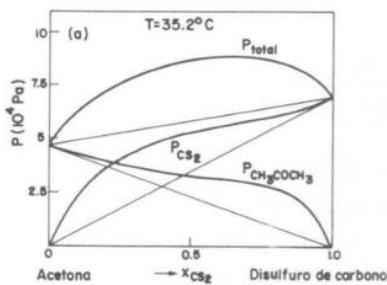


Fig. 18.2. Ejemplo de desviación positiva de la ley de Raoult.

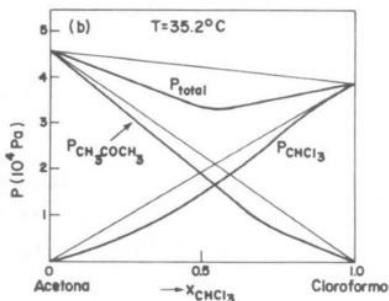


Fig. 18.3. Ejemplo de desviación negativa de la ley de Raoult.

18.3. APLICACION DE LA LEY DE RAOULT A LAS DISOLUCIONES DILUIDAS

A continuación vamos a exponer las consecuencias que se derivan del hecho de que la presión de vapor de una disolución sea distinta a la de sus componentes puros. Estudiaremos el caso de una disolución binaria diluida, en la que el soluto es una sustancia no volátil, y que, además, no reacciona con el disolvente.

18.3.1. Descenso de la presión de vapor

Según la ley de Raoult, la presión de vapor de la disolución formada por un disolvente, D, y un soluto no volátil viene dada, aproximadamente, por la expresión:

$$p = p_D^\circ x_D$$

donde p es la presión de vapor de la disolución (igual, en este caso, a la presión parcial del disolvente, puesto que el soluto no se evapora); p_D° es la presión de vapor del disolvente puro, y x_D su fracción molar en la disolución.

Teniendo en cuenta que el descenso de la presión de vapor es: $\Delta p = p_D^\circ - p$, y que $x_D + x_S$ ha de ser igual a uno, resulta:

$$\Delta p = p_D^\circ - p = p_D^\circ - p_D^\circ x_D = p_D^\circ (1 - x_D) = p_D^\circ x_S \quad [18.3]$$

La ecuación [18.3] predice que la presencia de un soluto hace disminuir la presión de vapor de un disolvente en proporción a su concentración x_s . Como sabemos:

$$x_s = \frac{n_s}{n_D + n_s} = \frac{n_s}{(m_D/M_D) + (m_s/M_s)} \quad [18.4]$$

donde n_s y n_D son los números de moles de soluto y disolvente, respectivamente; m_s y m_D sus masas, expresadas en gramos, en la disolución, y M_s y M_D sus pesos moleculares. En disoluciones muy diluidas, n_s es mucho menor que n_D , por lo que se puede despreciar como sumando frente a n_D , en el denominador de la expresión [18.4], obteniéndose:

$$x_s \approx \frac{n_s M_D}{m_D}$$

Si se sustituye m_D (masa del disolvente en gramos) por $1.000 m'_D$ (m'_D es el peso del disolvente en kg), la ecuación anterior tomará la forma:

$$x_s \approx \frac{n_s M_D}{1.000 m'_D} = \frac{M_D}{1.000} m$$

en la que m es la concentración molal de soluto. Con ello, la relación matemática [18.3], puede ponerse en la forma:

$$\Delta p \approx \frac{p_D^o M_D}{1.000} m = km \quad [18.5]$$

donde k es una constante que sólo depende de la naturaleza del disolvente y de la temperatura. Es decir, que *el descenso de la presión de vapor de un disolvente por la presencia de un soluto no volátil es proporcional a la concentración molal de éste, en una disolución diluida*.

18.3.2. Elevación de la temperatura de ebullición

El punto de ebullición de una disolución puede ser mayor o menor que el del disolvente, dependiendo de las volatilidades relativas

del soluto y disolvente. En el caso de un soluto no volátil, que es el tratado a lo largo de esta pregunta, la disolución tendrá una temperatura de ebullición más alta que el disolvente puro. Esto es fácil de explicar teniendo en cuenta el descenso de la presión de vapor que hemos estudiado anteriormente. Como la disolución a una determinada temperatura tiene una presión de vapor menor que la del disolvente puro, ha de elevarse T para que la presión de vapor de la disolución llegue a ser igual a la presión externa. Quizá le resulte aún más sencillo de comprender si observa la figura 18.4, en la que se ha

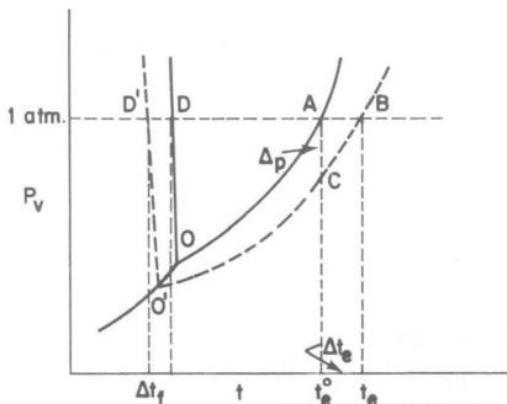


Fig. 18.4. Diagrama de fases de un líquido puro (agua) y de una disolución (no está dibujado a escala).

representado el diagrama de fases de un disolvente puro, y sobre él las curvas de presión-temperatura correspondientes a los cambios de fase sólido-líquido y líquido-vapor de una disolución diluida, de concentración m_1 . El soluto es generalmente insoluble en el disolvente sólido y por esto no influye en la presión de vapor del sólido, por lo que sólo se ha dibujado una curva correspondiente al cambio de fase sólido-vapor. La presión de vapor del disolvente puro es de 1 atmósfera a una temperatura normal de ebullición t_e° (según hemos visto en el Tema 16), mientras que la de la disolución es menor en Δp (segmento AC de la figura 18.4), por lo que a la temperatura t_e° no hervirá. La disolución hervirá a la temperatura t_e' , que es la que se corresponde con el valor de 1 atmósfera para su presión de vapor (punto B de la figura). Como puede comprobar $t_e' > t_e^\circ$: Para distintas concentraciones, se tendrán diferentes curvas similares a la O'B, y prácticamente paralelas a éstas.

Siempre que sea posible es conveniente obtener no sólo apreciaciones cualitativas, sino también expresiones cuantitativas. En disoluciones diluidas los tramos CB de las curvas de presión de vapor son muy pequeños y pueden considerarse rectilíneos, en cuyo caso, en los triángulos semejantes ABC, AB'C' (para otra concentración m_2), puede establecerse la proporción.

$$\frac{\Delta p(1)}{\Delta t_e(1)} = \frac{\Delta p(2)}{\Delta t_e(2)}$$

donde (1) y (2) indican que son propiedades correspondientes a las disoluciones de concentraciones m_1 y m_2 . Como Δp es proporcional a m (ecuación [18.5]), tendremos:

$$\frac{m_1}{\Delta t_e(1)} = \frac{m_2}{\Delta t_e(2)}$$

y en general:

$$\Delta t_e = K_e m \quad [18.6]$$

o sea, que *la elevación del punto de ebullición es proporcional a la molalidad de la disolución*. La constante K_e , que se llama constante de elevación molal del punto de ebullición, depende sólo del disolvente.

Nota: Que K_e está relacionada con las propiedades más fundamentales del disolvente, se obtiene de la aplicación de la ecuación [14.11], tantas veces usada en los capítulos anteriores, al equilibrio líquido (concentración x_1) ⇌ vapor (1 atm), según se puede comprobar, si lo desea, en el epígrafe 8.14 de la referencia (4).

18.3.3. Descenso del punto de congelación

Como consecuencia de la disminución de la presión de vapor de las disoluciones, con solutos no volátiles, el punto de congelación de la disolución es más bajo que el del disolvente puro, tal como puede observarse en la figura 18.4. En este caso se puede demostrar también fácilmente (igual que para Δt_e), que:

$$\Delta t_f = K_f m \quad [18.7]$$

esto es, que *el descenso del punto de congelación es proporcional a la molalidad de la disolución*. La constante K_f , llamada constante de des-

centro molar de la temperatura de congelación, es característica del disolvente y no depende de la naturaleza del soluto (siempre que éste sea no volátil y no reaccione con el disolvente).

Anticongelantes y mezclas frigoríficas

Los conocidos anticongelantes, tan habitualmente utilizados para evitar la congelación del agua de los radiadores de automóviles, se basan en lo anteriormente expuesto, esto es, en el descenso del punto de congelación de un disolvente al agregarle un soluto. Los anticongelantes, además de fácilmente solubles en agua, para que sean competitivos en el mercado, han de ser no corrosivos y lo más barato posibles. Uno de los más utilizados para automóviles es el etilenglicol ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$). A veces se emplea también la glicerina ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$), aunque resulta menos económica, ya que se ha de poner más cantidad para conseguir un mismo descenso de temperatura, por ser mayor su peso molecular, y además cuesta más por kg.

Las mezclas frigoríficas, utilizadas para obtener temperaturas inferiores a cero grados, se basan también en el descenso del punto de congelación de las disoluciones con respecto al disolvente puro. Una de las más utilizadas por su bajo coste es la de hielo y sal común, no sólo empleada para derretir la nieve, sino también, a veces, para conservar alimentos, y para fabricar helados, cuando no se dispone de máquinas frigoríficas.

18.3.4. Determinación de pesos moleculares

Las ecuaciones [18.5], [18.6] y [18.7], proporcionan un medio muy sencillo para estimar el peso molecular de una sustancia sólida desconocida. Las presiones de vapor no son fáciles de obtener con un cierto grado de precisión, por lo que este método, basado en la ecuación [18.5], apenas suele emplearse. En cambio, es relativamente sencillo medir la temperatura de ebullición o la temperatura de fusión. El principio de estos métodos es el siguiente: el descenso del punto de congelación, o la elevación del punto de ebullición, es medido en primer lugar para una disolución de fracción molar conocida, formada por el disolvente que se vaya a utilizar y un soluto conocido. A continua-

ción se pesa una cantidad de la sustancia desconocida y se disuelve en un número de moles fijo del disolvente. La fracción molar del sólido en esta disolución se determina comparando la elevación del punto de ebullición, o el descenso del punto de congelación, con el obtenido en el primer experimento, y a partir de ella el peso molecular de la sustancia. Recuerde la expresión de la fracción molar dada en la pregunta 17.3 del Tema anterior.

Si se conocen previamente los valores de las constantes K respectivas del disolvente, y se determina Δt_e o bien Δt_f para la disolución de la sustancia desconocida, mediante la ecuación [18.6] o [18.7], se puede calcular la molalidad de la disolución, y a partir de ella calcularse el peso molecular de la sustancia disuelta. (Si es necesario, vea de nuevo el modo en que se expresan las concentraciones molales, en la pregunta 17.3, anteriormente citada.)

Al método para la determinación del peso molecular mediante la medida de Δt_e se le llama **ebulloscopia**, y al que se basa en el descenso del punto de congelación, **crioscopia**. En la práctica se utiliza mucho más este último, ya que es más fácil de medir con precisión los puntos de congelación que las temperaturas de ebullición. Los especialistas en Química Orgánica utilizan a menudo la crioscopia para verificar la pureza de un producto sólido que han preparado en el laboratorio. Comparando el punto de fusión de la muestra obtenida, con el del compuesto puro, se puede obtener, mediante un sencillo cálculo, la cantidad aproximada de impureza existente.

Los pesos moleculares se consiguen con mayor precisión con disolventes con valores grandes de K , ya que para una misma disolución, Δt será mayor, y por ello, menor el error relativo de la medida. Esta es otra de las razones por la que se utiliza más la crioscopia que la ebulloscopia, ya que K_f es mayor que K_e para un disolvente dado (véase la tabla 18-1), y por la que en crioscopia, en vez de agua como disolvente, suele emplearse el ciclohexano, o mejor aún el alcanfor, aunque su elevado punto de fusión, 178,5° C, dificulta la medida de la temperatura. No obstante, como se utilizan disoluciones diluidas, las variaciones del punto de congelación suelen ser muy pequeñas en la mayoría de los disolventes, por lo que para obtener pesos moleculares con un relativo grado de precisión, se emplean termómetros, como los llamados de Beckman, que permiten apreciar 0,001° C.

TABLA 18.1

Valores de las constantes crioscópicas y ebulloscópicas, en °C mol⁻¹ kg, para algunos disolventes

Disolvente	Constante crioscópica	Constante ebulloscópica (p=1 atm)
Agua	1,86	0,512
Ácido acético	3,9	3,07
Benceno	4,9	2,53
Ciclohexano	20,2	2,79
Tetracloruro de carbono	31,8	5,03
Alcanfor	39,7	5,95

Pesos moleculares mucho más exactos se obtienen con ayuda de instrumentos tales como el espectrómetro de masas que se describió en el Tema 4, pero la diferencia en el costo entre ambos aparatos (\approx 10.000 veces más costoso el espectrómetro) hace que en la mayoría de los laboratorios, para trabajos de no alta precisión, se continúe utilizando la crioscopia.

18.3.5. Purificación de sustancias por destilación

A menudo, en las industrias y en los laboratorios químicos, se necesita separar los componentes de una disolución y purificarlos. Esto es muy frecuente, por ejemplo, en la industria del petróleo, en la que se han de extraer del crudo, que es una mezcla de cientos y a veces de miles de compuestos, distintas fracciones para su aprovechamiento en diferentes usos. Los métodos actuales de separación y purificación de las sustancias que forman una disolución, son muy complejos y variados, pero su fundamento puede entenderse estudiando la aplicación de la ley de Raoult a una disolución binaria. Esto es lo que vamos a hacer a continuación.

Cuando una disolución se somete a ebullición, el vapor que escapa de la fase líquida tiene una composición diferente a la de ésta, según hemos indicado en el apartado 18.2, y obtenido para un ejem-

pleno en el ejercicio de autocomprobación número 18.6. Debido a ello, se pueden separar los componentes de una disolución, por **destilación**, que es un proceso consistente en hacer hervir la disolución, y condensar después, por enfriamiento, los vapores que se han producido. De esta manera, obtendremos dos partes diferenciadas: el vapor condensado, que es más rico en el componente más volátil, y el residuo que queda sin destilar y que es más rico en el componente menos volátil.

Cuando se hierve una disolución cuyo soluto es una sustancia no volátil, el vapor producido es sólo de disolvente. Si condensamos dicho vapor y lo recogemos en otro recipiente, tal como se muestra en la figura 18.5, obtendremos el disolvente puro, mientras que como residuo, en la vasija inicial, quedarán las sustancias no volátiles. Este es el procedimiento utilizado, por ejemplo, para conseguir agua pura a partir de disoluciones acuosas que contienen como impurezas sales inorgánicas.

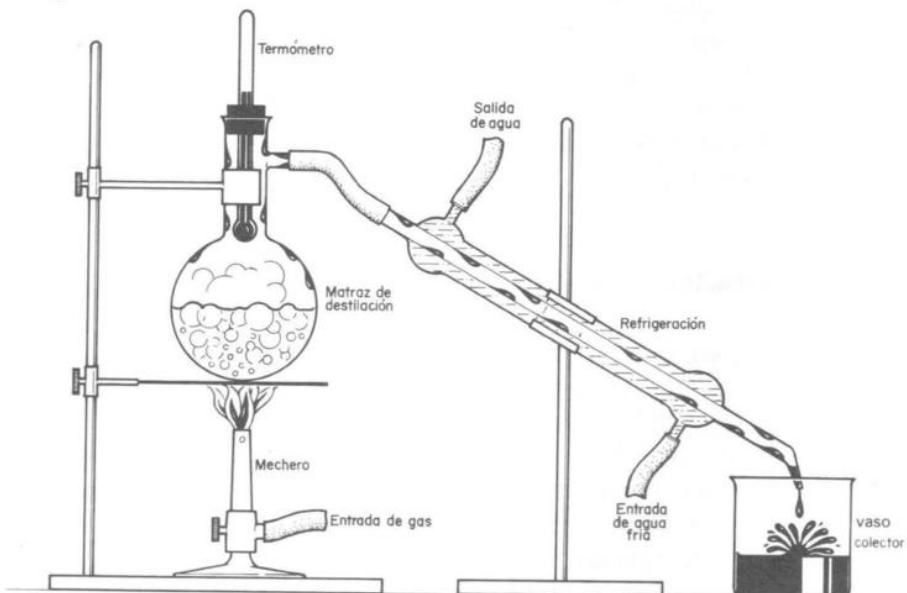
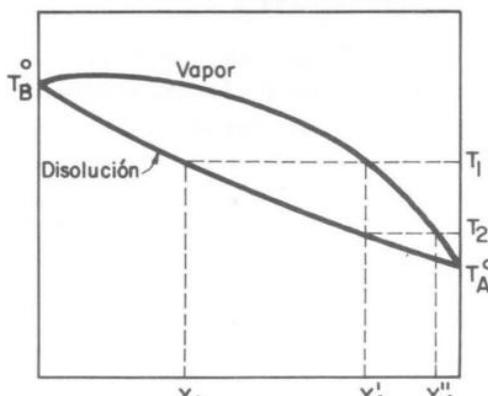


Fig. 18.5. Aparato de destilación simple.

Si los dos componentes de la disolución, a los que llamaremos A y B, son volátiles, el método de destilación ya no es tan sencillo, puesto que en el vapor existirán partículas de ambos, si bien se encontrarán en mayor proporción las correspondientes al componente más

volátil. Si este vapor se enfriá hasta que se condense, el nuevo líquido obtenido será más rico en el componente más volátil, que la disolución de partida, pero todavía tendrá parte del componente menos volátil. Es decir, que en una sola operación de destilación no se pueden obtener las sustancias A y B puras. Para ello es necesario repetir el proceso de ebullición y condensación varias veces. Veamos esto un poco más detenidamente.

Cuando una mezcla de dos líquidos más o menos miscibles se destila, cambia continuamente la composición de la fase líquida, la de la fase vapor, y el punto de ebullición de la disolución. En las figuras 18.1, 18.2 y 18.3, vimos cómo variaba, a temperatura constante, la presión de vapor en función de la composición de la mezcla, en una disolución ideal y en dos tipos de disoluciones reales, respectivamente. En la práctica, es más conveniente realizar las destilaciones a presión constante, en vez de a temperatura constante. Por ello, un método alternativo de representar las propiedades de la disolución consiste en construir un diagrama, similar a los de las figuras antes citadas, pero en el que se indique cómo varía la temperatura de ebullición de la disolución en función de la composición, a presión constante. En la figura 18.6 se muestra dicha variación para una disolución ideal de los líquidos A y B.



Fracción molar del componente A

Fig. 18.6. Diagrama del punto de ebullición para una mezcla A+B que obedece la ley de Raoult.

Las dos curvas del diagrama nos dan la composición, a una temperatura determinada, de la disolución, y del vapor en equilibrio con ésta. Consideremos una disolución cuya fracción molar en el componente más volátil, A, sea x_A . Si se calienta, hervirá a la temperatura T_1 , y el vapor en equilibrio con la disolución tendrá una composición x'_A . Si una pequeña cantidad de este vapor se extrae y se enfriá hasta que se condense en forma de líquido, este nuevo líquido tendrá una composición en A igual a x'_A . Fíjese que $x'_A > x_A$, es decir, que el condensado es más rico en el componente más volátil, A, que la disolución original, según ya hemos indicado repetidas veces, y consecuentemente, el residuo es más rico en el componente menos volátil, B. Si calentamos ahora el líquido obtenido, de composición x'_A , hervirá a la temperatura T_2 , originando un vapor de composición x''_A . Compruebe que $x''_A > x'_A > x_A$. Repitiendo varias veces el proceso de ebullición y condensación, idealmente, en el límite, el condensado será el compuesto A puro, y el residuo el compuesto B.

Es importante observar que mientras cada nueva fracción condensada tiene un punto de ebullición más bajo que la disolución de la que precede, el residuo, que va siendo progresivamente más rico en el componente menos volátil, B, tiene un punto de ebullición más alto en las sucesivas fracciones. Esto es, el residuo hierve a una temperatura cada vez más próxima a T_B° (temperatura de ebullición del componente B puro), mientras que el condensado hierve a una temperatura sucesivamente más cercana a T_A° .

Al proceso descrito se le conoce como **destilación fraccionada**. En la industria se lleva a cabo, de forma continua, en las llamadas columnas de fraccionamiento. En los laboratorios, la disolución y su vapor se mantienen a reflujo continuo, mediante las columnas de destilación fraccionada.

En algunos casos, no se pueden separar completamente dos sustancias por destilación. Cuando las curvas de presión de vapor de un par de sustancias se desvían de modo apreciable de la ley de Raoult, según hemos mostrado en las figuras 18.2 y 18.3, se forma una mezcla, llamada **azeotrópica**, de punto de ebullición constante, cuyo vapor tiene la misma composición que la fase líquida. Esto puede comprobarse en los diagramas de temperatura de ebullición, frente a composición, que se dan en las figuras 18.7 y 18.8, y que se corresponden con las figuras 18.2 y 18.3, respectivamente.

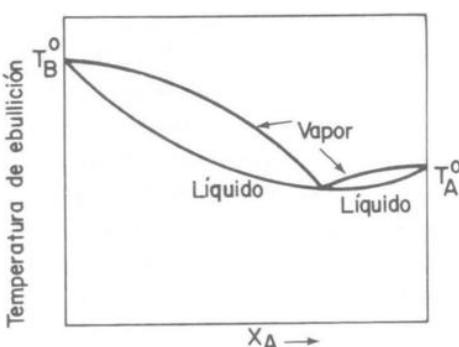


Fig. 18.7. Diagrama del punto de ebullición para una mezcla que presenta desviación positiva respecto de la ley de Raoult.

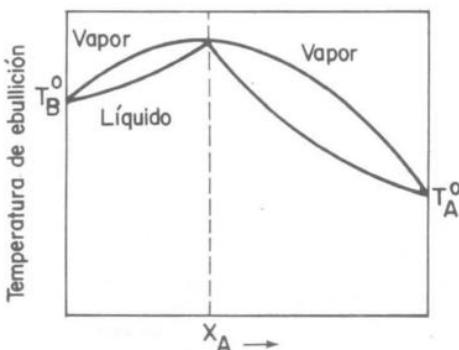


Fig. 18.8. Diagrama del punto de ebullición para una mezcla que presenta desviación negativa respecto de la ley de Raoult.

En la figura 18.7 se observa que a la izquierda del mínimo, el vapor en equilibrio con la disolución, para una composición dada, es más rico que la disolución en el componente A, mientras que a la derecha del mínimo, es más rico en el componente B. En el mínimo coinciden las curvas (composición-temperatura de ebullición) de la disolución y del vapor, y por tanto, a la temperatura correspondiente a dicho mínimo, destilará la mezcla como si se tratase de un solo componente. Una argumentación similar conduce en la figura 18.8 a justificar que la mezcla destile conjuntamente a una temperatura máxima, en este caso.

La formación de azeotropos en una mezcla de dos sustancias, dificulta, como acabamos de ver, la separación por destilación de los compuestos A y B, ya que como resultado de la destilación fraccio-

nada siempre se obtendrá uno de los componentes de la disolución más el azeotropo. Una de las mezclas azeotrópicas más conocidas e importantes es la formada por etanol y agua, que tiene una composición del 95,6 % de etanol y una temperatura de ebullición de 78,15° C. Lo que se vende normalmente en los comercios o en las farmacias como alcohol «puro» es precisamente el azeotropo. Para obtener alcohol verdaderamente puro (se le suele conocer como alcohol absoluto) hay que destilar la mezcla azeotrópica sobre alguna sustancia desecante, como, por ejemplo, el óxido de calcio o el sodio en hilos.

18.4. OSMOSIS Y PRESION OSMOTICA

Otra propiedad coligativa de las disoluciones es la presión osmótica, cuya existencia se puede poner fácilmente de manifiesto mediante un sencillo experimento, según se muestra esquemáticamente en la figura 18.9. Una célula osmótica, cerrada en su base por una

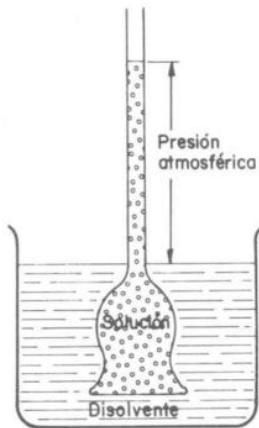


Fig. 18.9. Esquema del experimento para poner de manifiesto la ósmosis y la existencia de la presión osmótica.

membrana semipermeable, se llena de una disolución, y se introduce en un recipiente que contiene el disolvente puro. La membrana semipermeable permite el paso de las moléculas pequeñas del disolvente a través de sus poros, pero no el de las moléculas más grandes de la sustancia disuelta. Se observa que parte del disolvente pasa a tra-

vés de la membrana desde el recipiente hacia la disolución, esto es, el disolvente se transfiere espontáneamente de la zona en la cual su presión de vapor es más alta (disolvente puro), a la célula en la que su presión de vapor es más baja (disolución). Este proceso recibe el nombre de **ósmosis**, y se detiene cuando el nivel de líquido en el capilar de la célula osmótica alcanza una determinada altura, esto es, cuando la presión hidrostática ejercida por la columna de líquido equilibra la tendencia del disolvente a atravesar la membrana. A esta presión externa, que compensa exactamente el proceso de ósmosis, es a la que se le llama **presión osmótica** de la disolución, y puede calcularse multiplicando la altura que alcanza la disolución en el capilar por su densidad y por la aceleración debida a la gravedad. La condición de equilibrio que hemos indicado anteriormente es difícil de alcanzar, excepto en el caso de disoluciones diluidas.

En los primeros estudios de presión osmótica se empleaban membranas animales y vegetales que tenían poros de tamaño variable, por lo que los resultados obtenidos eran muy dispersos, pero al lograr Traube en 1867 preparar membranas artificialmente, depositando un coloide en las paredes de un vaso poroso, se tuvo la posibilidad de investigar con más precisión los efectos osmóticos. El botánico William Pfeffer utilizó dichas membranas artificiales, comprobando que *la presión osmótica dependía de la concentración de la disolución, y aumentaba con la temperatura*.

Nota: Observe que las conclusiones de Pfeffer son acordes con los factores de que depende la presión de vapor de una disolución, como ya hemos visto.

Los estudios de Pfeffer atrajeron la atención de Vant Hoff, quien en 1885 realizó una contribución fundamental al estudio de la ósmosis, al darse cuenta, de que las leyes que se habían deducido para la presión gaseosa de los gases ideales, eran aplicables también a las sustancias en disoluciones diluidas. Esto es:

$$\pi V = nRT$$

[18.8]

en donde π es la presión osmótica, n el número de moles de soluto contenidos en un volumen V de disolución, T la temperatura absoluta de la disolución y R la constante universal de los gases. Van't Hoff comprobó que cuando la dilución era infinita, las disoluciones se

comportaban como los gases ideales, pero si la concentración aumentaba, había que aplicar las mismas correcciones que en el caso de los gases reales. Sus primeras notas sobre estos hechos no tuvieron trascendencia al aparecer en revistas de escasa importancia, pero, después de su publicación en alemán, en el año 1887, su labor acabó por ser conocida, y se aceptaron sus conclusiones.

La ecuación [18.8] permite la determinación de los pesos moleculares de sustancias desconocidas disueltas. Es éste un buen método para el caso de solutos de pesos moleculares muy grandes, y por lo tanto, tiene una importante aplicación en el campo de las macromoléculas.

La ósmosis desempeña un papel vital en muchos procesos biológicos. Las sustancias de nutrición, al igual que las de desecho, son transportadas por ósmosis a través de las paredes celulares de los tejidos animales que se comportan como membranas semipermeables, ya que presentan distinto grado de permeabilidad a diferentes solutos. Así, por ejemplo, permiten el paso de agua y de algunas moléculas e iones sencillos, pero impiden que salgan las moléculas de proteínas y de otros compuestos que se forman en las células.

Un ejemplo notable de un proceso de ósmosis natural es el comportamiento de las células de la sangre en agua pura, que puede observarse a través de un microscopio. El agua pasa a través de las paredes celulares para diluir la solución del interior de la célula, que se hincha y finalmente estalla, liberando su pigmento rojo. Si las células sanguíneas se colocan, en cambio, en una disolución concentrada de azúcar, ocurre el proceso inverso; las células se contraen y se arrugan al salir agua de ellas hacia la disolución de azúcar. Para evitar efectos como éstos, las disoluciones usadas en alimentación intravenosa han de ajustarse en concentración con mucho cuidado, para que tengan la misma presión osmótica que la solución en el interior de las células.

Nota: La ecuación [18.8] puede obtenerse también empleando métodos termodinámicos. Si tiene tiempo y le interesa puede consultar la pregunta 8.13 de la referencia (4).

18.5. PROPIEDADES DE LAS DISOLUCIONES ELECTROLITICAS

En el apartado 17.2 del Tema anterior, clasificamos las disoluciones de acuerdo con el estado de agregación de sus componentes, sin tener en cuenta la naturaleza química de éstos, y por tanto, las posibles modificaciones del soluto y/o disolvente derivadas del proceso de disolución. Sin embargo, se comprobó que las leyes de la presión osmótica deducidas por Van't Hoff, al igual que las investigaciones de Raoult, conservaban su validez cuando el soluto era una sustancia orgánica, tal como el azúcar, pero no podían aplicarse correctamente a disoluciones acuosas de sustancias que se encuadraban como ácidos, bases y sales. Estas disoluciones se comportaban siempre «como si estuviesen más concentradas de lo que en realidad lo estaban». Por otra parte, estas disoluciones que no cumplían las leyes establecidas hasta entonces, eran capaces de conducir la corriente eléctrica. Por ello, se les llamó **electrolíticas**. Atendiendo a esta propiedad de ser conductoras o no, las disoluciones pueden clasificarse en dos grandes grupos: **disoluciones electrolíticas o no electrolíticas**, y los solutos como **electrolitos o no electrolitos**.

No fue fácil en el siglo XIX encontrar una teoría satisfactoria que explicase el comportamiento «anormal» de los electrolitos. El genio de Van't Hoff no pudo lograrlo; únicamente introdujo en las leyes referentes a las propiedades coligativas un factor de corrección, *i*, llamado en su nombre **factor de Van't Hoff**, para que éstas pudieran ser aplicadas a cualquier tipo de disolución. Así, por ejemplo, la ecuación [18.8] se transforma en:

$$\pi V = i n R T \quad [18.9]$$

y las [18.6] y [18.7] en:

$$\Delta t_e = i K_e m \quad \text{y} \quad \Delta t_f = i K_f m \quad [18.10]$$

respectivamente.

El factor de Van't Hoff puede medirse fácilmente, ya que, como puede observar, comparando las ecuaciones [18.6], [18.7] y [18.8] con las [18.10] y [18.9], *i* no es otra cosa que la relación entre el

valor experimental de una propiedad coligativa, y el valor calculado suponiendo comportamiento ideal. Por ejemplo:

$$i = \frac{\Delta t_f \text{ (experimental)}}{\Delta t_f \text{ (calculado)}} \quad [18.11]$$

Con nuestros conocimientos actuales acerca de la estructura y naturaleza eléctrica de la materia, se puede considerar que la explicación cualitativa de la conductividad de las disoluciones electrolíticas no es un problema tan complicado, y que verdaderamente los científicos de finales del siglo pasado (Van't Hoff, Faraday, etc.) estuvieron un tanto desafortunados al no encontrar una explicación satisfactoria. Tenga, sin embargo, en cuenta que en aquella época aún no se había admitido la existencia de los iones, y que a Arrhenius le costó algunos años y muchos esfuerzos conseguir que sus colegas la aceptasen, y sobre todo que admitiesen que los iones tenían propiedades distintas a los átomos de que procedían; esto es, que las propiedades del Na^+ , por ejemplo, eran distintas a las de los átomos de Na.

Hoy conocemos que los compuestos iónicos en estado sólido están formados por iones positivos y negativos y que al disolverse se separan éstos, por lo que el número de partículas que existen en la disolución, para una misma concentración, es mayor que en el caso de las sustancias que no se disocian; por ello, ejercerán mayor efecto sobre las propiedades coligativas, ya que éstas, como sabemos, dependen del número de partículas disueltas. Así, por ejemplo, si en un litro de agua se disuelve un mol de cloruro sódico, en la disolución no existen moléculas de ClNa , sino iones Cl^- y Na^+ . Todos los compuestos iónicos formarán disoluciones electrolíticas.

En los compuestos covalentes en estado sólido no existen iones y, sin embargo, algunos de estos compuestos, como, por ejemplo, el cloruro de hidrógeno (ClH), el ácido acético (CH_3COOH) y el amoniaco (NH_3), que en estado puro apenas son conductores, en disolución acuosa se comportan como electrolitos. Como es obvio, la justificación de la conductividad, por simple disociación de los iones ya existentes en la red sólida, no es válida para estos compuestos. Se explica, admitiendo que se produce una reacción química entre el sóluto y el disolvente que da lugar a la formación de iones. Así, por

ejemplo, al disolverse en agua los compuestos covalentes anteriormente citados tienen lugar las siguientes reacciones:



Como puede comprobar en los tres casos, en la disolución se producen iones, y éstos son los responsables de la conductividad de las disoluciones. Puede, por tanto, esperarse que todos aquellos compuestos covalentes que sean capaces de producir iones al reaccionar con un determinado disolvente, darán lugar a disoluciones electrolíticas.

Fíjese bien en que en los compuestos iónicos los iones ya existían en la red del sólido, mientras que en los compuestos covalentes se originan durante el proceso de disolución, como consecuencia de la reacción química que se produce entre ellos y el disolvente.

Se ha comprobado experimentalmente que para una misma concentración, no todos los electrolitos tienen igual conductividad. Así, por ejemplo, una disolución 0,10 M de ClNa es bastante más conductora que una disolución de igual concentración de ácido acético (CH_3COOH), es decir, que parece que el número de iones que hay en la disolución es mucho mayor para el cloruro sódico que para el ácido acético. De acuerdo con esto, pueden clasificarse los electrolitos en **fuertes y débiles**, si bien, como ocurre en la mayoría de las clasificaciones muy generales, la delimitación entre ambas categorías de electrolitos no está perfectamente definida. En el ejemplo expuesto, la diferencia de conductividad puede justificarse teniendo en cuenta que el cloruro sódico, cuando se disuelve en agua, se disocia completamente, mientras que la constante del equilibrio químico indicado por la reacción [18.13] es muy pequeña, esto es, que el ácido acético en disolución está en gran parte en forma de moléculas de CH_3COOH . En los electrolitos débiles, sólo una fracción del total de las moléculas disueltas están disociadas en iones; esta fracción se llama grado de disociación y se representa por la letra griega α .

El **grado de disociación** suele determinarse a partir de medidas de conductividad, si bien pueden emplearse también cualquiera de

las propiedades coligativas que hemos estudiado en este capítulo. Veamos cómo:

Supongamos una disolución electrolítica de molalidad m . Si no se disociase ninguna molécula, esto es, si $\alpha=0$, el número total de partículas en la disolución sería igual a m . Si suponemos que ocurre disociación y que el grado de disociación es α , en la disolución habrá $m\alpha$ moléculas disociadas y $m(1-\alpha)$ moléculas sin disociar. Cada molécula que se disocia produce v iones, luego el número total de iones en la disolución será igual a $m\alpha v$. Por tanto, el número total de partículas en la disolución será igual a:

$$\text{Número total de partículas} = m\alpha v + m(1-\alpha)$$

La relación entre el número de partículas que realmente existen y las que teóricamente habría en la disolución si no existiese disociación, es igual al factor de Van't Hoff, que ya hemos definido anteriormente, es decir:

$$i = \frac{m\alpha v + m(1-\alpha)}{m} = \alpha v + 1 - \alpha = 1 + \alpha(v-1)$$

$$\alpha = \frac{i-1}{v-1} \quad [18.15]$$

Por tanto, el valor de α puede calcularse a partir del número de iones, v , que se producen al disociarse una molécula del soluto, y del factor de Van't Hoff, que se mide fácilmente según indicamos en [18.11], por ejemplo.

Resulta más difícil de justificar el hecho experimental de que una disolución 0,10 M de ClNa sea menos conductora que una disolución de igual concentración de BrNa, o de INa, por ejemplo, ya que los tres compuestos son iónicos, y por tanto, en principio, habrá igual número de iones en disolución en los tres casos.

Se ha comprobado también que la conductividad relativa de las disoluciones de un electrolito dado, por ejemplo, ClNa, varía con la concentración. Podríamos esperar que la conductividad fuera directamente proporcional a la concentración, si consideramos que los iones actúan como partículas independientes entre sí. Así, al duplicar la concentración de cloruro sódico en una disolución, se duplica el nú-

mero de iones por unidad de volumen y, por tanto, la conductividad también debería hacerse doble. En la práctica, esta relación sólo se cumple a concentraciones muy bajas; a medida que aumenta la concentración, la variación de la conductividad es menor que el valor calculado. Por otra parte, la desviación respecto al efecto esperado es mayor a medida que aumenta la carga de los iones en los compuestos iónicos, esto es, es mayor para el SO_4Na_2 que para el ClNa .

Diversos autores, entre otros, Arrhenius, Debye y Huckel, Onsager y Bjerrum, han propuesto distintas teorías para explicar el comportamiento de las disoluciones electrolíticas, pero por desgracia, ninguna de ellas ha logrado justificar cuantitativamente de modo totalmente satisfactorio dicho comportamiento, para concentraciones superiores a 0,1 M. Por otra parte, parece como si el conocimiento de la estructura de las disoluciones de electrolitos estuviese atravesando el período de espera necesario en todo buen proceso de cristalización. Actualmente se conocen los factores que deben tomarse en cuenta para desarrollar una teoría adecuada, pero en los últimos veinticinco años nadie ha logrado reunirlos y coordinarlos, de modo que den lugar a una teoría más completa y adecuada que las propuestas por los anteriores autores.

*Lista de términos significativos, conceptos y principios
utilizados en este Tema*

<i>Introducidos en temas anteriores</i>	<i>Introducidos en este Tema</i>
<ul style="list-style-type: none"> — Disolución. — Presión de vapor. — Disolución ideal. — Disolución binaria. — Temperatura normal de ebullición. — Temperatura normal de congelación. 	<ul style="list-style-type: none"> — Propiedades coligativas. — Líquidos miscibles. — Líquidos inmiscibles. — Ley de Raoult. — Descenso de la presión de vapor. — Elevación del punto de ebullición. — Descenso del punto de congelación. — Constante de elevación molal del punto de ebullición. — Constante de descenso molal del punto de congelación. — Anticongelantes. — Mezclas frigoríficas. — Ebulloscopia. — Crioscopia. — Destilación. — Destilado. — Residuo. — Destilación fraccionada. — Mezcla azeotrópica. — Presión osmótica. — Osmosis. — Membrana semipermeable. — Disoluciones electrolíticas. — Disoluciones no electrolíticas. — Factor de van't Hoff. — Grado de disociación.

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 18.1. De las siguientes proposiciones, señale las que considere correctas. En una disolución ideal, las propiedades coligativas:
- Dependen del número de partículas disueltas.
 - No dependen del número de partículas disueltas.
 - Para una misma concentración molar de un compuesto no-electrolito, el descenso del punto de congelación es independiente del peso molecular del soluto disuelto.
 - Para una misma concentración molar de un compuesto no-electrolito, el descenso del punto de congelación es independiente de la naturaleza química del soluto.
- 18.2. De las siguientes proposiciones, señale las que considere correctas. La presión de vapor de una disolución de sal común en agua, a una temperatura dada, es:
- Igual a la presión de vapor del agua a esa temperatura.
 - Menor que la presión de vapor del agua a esa temperatura.
 - Proporcional al punto de fusión del cloruro sódico.
 - Proporcional a la presión de vapor del cloruro sódico a esa temperatura.
- 18.3. A uno y otro lado de una membrana semipermeable se colocan sendas disoluciones acuosas. Una contiene 20 gramos de NO_3K en 100 cm^3 de disolución, la otra contiene igual peso de NO_3Na disuelto asimismo en 100 cm^3 de disolución. De las siguientes proposiciones, señale las que considere correctas:
- Ambas disoluciones tienen igual presión osmótica, puesto que en el mismo volumen de disolución hay igual cantidad de soluto.
 - La disolución de NO_3K tiene mayor presión osmótica.
 - Pasará agua de la disolución de NO_3K a la de NO_3Na .
 - Pasará agua de la disolución de NO_3Na a la de NO_3K .
 - No habrá paso de agua de una a otra disolución.

- 18.4. Dadas tres disoluciones 0,1 M de ácido acético ($C_2O_2H_4$), ácido sulfúrico (SO_4H_2) y glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en agua, de las siguientes proposiciones, señale las que considere correctas:
- Las tres disoluciones pueden ser consideradas como disoluciones ideales, sin grave error.
 - Las disoluciones de sulfúrico y acético son disoluciones electrolíticas.
 - Las tres disoluciones siguen la ley de Raoult.
 - Las disoluciones de sulfúrico y acético no siguen la ley de Raoult.
 - Las tres disoluciones congelarán a la misma temperatura.
 - La temperatura de congelación más baja corresponderá a la disolución de sulfúrico.
 - La temperatura de congelación más alta corresponderá a la disolución de glucosa.
- 18.5. Cuando se disuelve ácido acético en agua, se disocia en iones acetato y protones (hidratados). De las siguientes proposiciones, señale las que considere correctas:
- El grado de disociación del ácido acético es independiente de la temperatura, para una concentración dada.
 - A una temperatura dada, la cantidad de iones acetato existente en una disolución 2 M de acético en agua es mayor que la existente en una disolución 1 M.
 - A una temperatura dada, el grado de disociación de una disolución 2 M de acético es igual al grado de disociación de una disolución 1 M.
 - A una temperatura dada, el grado de disociación de una disolución 2 M de acético es menor que el grado de disociación de una disolución 1 M.
- 18.6. Dada una disolución de benceno y tolueno de composición inicial: fracción molar de benceno = 0,25; fracción molar de tolueno = 0,75, y conociendo que sus respectivas presiones parciales

a 20°C son, respectivamente, $p_{\text{benceno}}^o = 75 \text{ mmHg}$ y $p_{\text{tolueno}}^o = 22 \text{ mmHg}$, calcúlese, a dicha temperatura:

- a) La presión parcial de vapor de cada uno de los componentes de la disolución.
 - b) La presión total de vapor de la disolución.
 - c) La composición del vapor expresada en fracciones molares.
- 18.7. a) Una disolución de 4,60 g de anilina en 100 g de benceno, disminuye el punto de congelación de éste en $2,56^\circ\text{C}$. Calcúlese el peso molecular de la anilina, sabiendo que la constante crioscópica del benceno es de $5,12^\circ\text{C}$.
- b) Calcular el peso molecular exacto de la anilina, a partir de su fórmula, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, y compararlo con el resultado experimental obtenido en el apartado a).

ACTIVIDADES COMPLEMENTARIAS RECOMENDADAS

Si tiene suficiente tiempo, puede intentar contestar a las siguientes cuestiones:

- a) En algunas ciudades, cuando nieva, se esparce sal común sobre la capa de nieve para que ésta se derrita más deprisa. Explicar por qué.
- b) Como es sabido, en invierno se añade un anticongelante (que suele ser glicerina o etilenglicol) al agua del radiador de los coches, para que ésta no se hiele. Explicar por qué se hace esto y cómo actúa el anticongelante. ¿Qué cantidad de etilenglicol habría que añadir a un radiador de 5 litros para que no se helase el agua hasta -10°C ?
- c) Una disolución 0,1 molal de FH en agua congela a $-0,198^\circ\text{C}$. Calcular el grado de disociación del ácido fluorhídrico.

La crioscopia es un método muy utilizado para la determinación de pesos moleculares. Por ello, es conveniente que resuelva los problemas 2, 4, 12 y 24 del capítulo V de la referencia (9).

SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

- 18.1. Respuestas correctas: a), c) y d). La respuesta b) es incorrecta. Se llaman propiedades coligativas precisamente a las que dependen del número de partículas disueltas, sin importar, en cambio, el tamaño de estas partículas, o de qué sustancia química se trate (siempre que sea no-electrolito).
- 18.2. Respuesta correcta: b). Las respuestas a), c) y d) son incorrectas. Al tener el agua (disolvente) y el cloruro sódico (sólido) temperaturas de ebullición muy diferentes (sólido no volátil), disminuye la presión de vapor, que no depende ni de la temperatura de fusión ni de la presión de vapor del sólido, sino sólo de la cantidad disuelta.
- 18.3. Respuesta correcta: c). La respuesta a) es incorrecta, ya que, como hemos visto repetidas veces, las propiedades coligativas dependen del número de partículas disueltas, función del número de moles, y no sólo de la masa de sólido. Por ello, la presión osmótica será mayor en la disolución de NO_3Na , ya que, por tener menor peso molecular, existe mayor número de partículas disueltas. Las respuestas b), d) y e) son incorrectas.
- 18.4. Respuestas correctas: b), d), f) y g). Las disoluciones de sulfúrico y acético son disoluciones electrolíticas. La disolución de glucosa puede considerarse como una disolución ideal. Al ser igual la concentración, existe el mismo número de moléculas de sólido en las tres disoluciones, pero el número de partículas es mayor en la disolución de SO_4H_2 (electrolito fuerte), a continuación en la de acético (electrolito débil) y menor en la de glucosa (no-electrolito). El descenso crioscópico será, por tanto, mayor en la disolución de sulfúrico y menor en la de glucosa.
- 18.5. Respuestas correctas: b) y d). Las respuestas a) y c) son incorrectas, ya que el grado de disociación de un electrolito depende de la temperatura a que se encuentra la disolución, y de la concentración. En general, aumenta ligeramente con la temperatura y disminuye con la concentración.

18.6. Respuesta:

- a) Según la ecuación [18.1]:

$$p_{\text{benceno}} = 75 \cdot 0,25 = 18,75 \text{ mmHg}$$

$$p_{\text{tolueno}} = 22 \cdot 0,75 = 16,5 \text{ mmHg}$$

- b) Según la expresión [18.2]:

$$p_{\text{disolución}} = p_{\text{benceno}} + p_{\text{tolueno}} = 18,75 + 16,5 = 35,25 \text{ mmHg}$$

- c) La composición del vapor se obtiene aplicando la ley de Dalton, estudiada en el Tema 3. Teniendo en cuenta que la presión total es igual a 35,25 mmHg, y que la presión ejercida por el benceno es igual a 18,75 mmHg, la fracción molar de éste en estado de vapor será:

$$x_{\text{benceno}} = \frac{18,75}{35,25} = 0,53$$

De modo semejante:

$$x_{\text{tolueno}} = \frac{16,5}{35,25} = 0,47$$

Fíjese que el vapor es casi dos veces más rico en benceno (que es el componente más volátil), que la disolución.

18.7. Respuestas:

- a) Peso molecular por crioscopia, $M=92$:

$$M = 5,12 \frac{4,60 \cdot 1.000}{100 \cdot 2,56} = 92$$

- b) Peso molecular teórico = 93. La concordancia es satisfactoria.

ÍNDICE

Pág.

Prólogo	3
---------------	---

UNIDAD DIDACTICA 1

TEMA I.- INTRODUCCION: LA QUIMICA Y LA TEORIA ATOMICA.....	11
1.1. Objetivos de la Química	15
1.2. La Química como ciencia: el método científico	15
1.3. La materia: sus clases y transformaciones	18
1.4. Teoría atómica de Dalton	21
1.5. Hipótesis de Avogadro.....	25
1.6. Conclusiones.....	26
TEMA II.- LENGUAJE DE LA QUIMICA	33
2.1. Pesos atómicos y moleculares	37
2.2. Número de Avogadro y concepto de mol	39
2.3. Peso equivalente y equivalente-gramo	40
2.4. Volumen molar	41
2.5. Fórmulas químicas: su significado y sus tipos.....	42
2.6. Formulación y nomenclatura	44
2.7. El mol y el ajuste de ecuaciones: estequiometría.....	49
TEMA III: LOS GASES Y LA ESTRUCTURA DE LA MATERIA.....	61
3.1. Introducción al Tema	65
3.2. Estados de agregación: sólidos, líquidos y gases	65
3.3. Estado gaseoso	68
3.4. Tratamiento fenomenológico de los gases: leyes experimentales	68
3.5. Teoría cinético-molecular de los gases.....	74
3.6. Gases reales	82
3.7. Conclusiones	84

581

TEMA IV.- ESTRUCTURA ATOMICA (I)	95
4.1. Estructura de la materia: evolución en su conocimiento	97
4.2. Partículas fundamentales.....	97
4.3. Disposición en el átomo de sus constituyentes: primeros modelos atómicos	101
4.4. Modelo atómico de Bohr.....	104
TEMA V.- ESTRUCTURA ATOMICA (II)	121
5.1. Insuficiencia del modelo atómico de Bohr.....	125
5.2. Orígenes de la teoría mecano-cuántica	125
5.3. Modelo mecano-cuántico del átomo: ecuación de Schrödinger.....	128
5.4. Significado “físico” de los orbitales	132
5.5. Modelo orbital y modelo de distribución de la probabilidad ..	135
5.6. Niveles de energía	135
5.7. Atomos polielectrónicos	136
5.8. Conclusiones.....	137
TEMA VI.- CLASIFICACION PERIODICA, CONFIGURACION ELECTRONICA Y PROPIEDADES DE LOS ELEMENTOS.	145
6.1. Clasificaciones de los elementos: sistemas periódicos	147
6.2. Distribución de los electrones en los átomos	149
6.3. Configuración electrónica y situación en el Sistema Periódico.....	152
6.4. Propiedades periódicas	155

UNIDAD DIDACTICA 2

TEMA VII.- ENLACE IONICO	175
7.1. Introducción	177
7.2. Consideraciones energéticas del enlace químico	178
7.3. Tipos de enlaces	179
7.4. Enlace iónico.....	180
TEMA VIII.- ENLACE COVALENTE (I)	199
8.1. Enlace covalente: teoría de Lewis	203
8.2. Características del enlace covalente: parámetros moleculares	206
8.3. Valencia covalente.....	213
8.4. Nuevas teorías del enlace covalente: métodos mecano-cuánticos	215

	<u>Pág.</u>
TEMA IX.- ENLACE COVALENTE (II)	225
9.1. Teoría de orbitales moleculares.	229
9.2. Tipos de orbitales moleculares.	231
9.3. Configuración electrónica de moléculas diatómicas.	233
9.4. Orden de enlace.	240
9.5. Conclusiones	241
TEMA X.- GEOMETRIA MOLECULAR	249
10.1. Justificación de la geometría molecular.	253
10.2. Hibridación de orbitales	256
10.3. Teoría de la repulsión de los pares electrónicos externos. . .	261
10.4. Enlaces múltiples en moléculas poliatómicas.	261
10.5. Resonancia	264
TEMA XI.- OTROS TIPOS DE ENLACE	279
11.1. Enlace covalente coordinado.	283
11.2. Compuestos de coordinación.	284
11.3. Enlace metálico.	289
11.4. Fuerzas intermoleculares.	292
11.5. Enlace de hidrógeno	294
TEMA XII.- PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS Y TIPO DE ENLACE	307
12.1. Introducción	311
12.2. Tipos de sólidos cristalinos	311
12.3. Propiedades físico-químicas de los cuatro tipos de sólidos .	314
12.4. Tipo de sólido cristalino, configuración electrónica y Sistema Periódico	317
12.5. Gradación del enlace iónico al covalente	320
12.6. Variación de algunas propiedades físico-químicas con el tipo de enlace iónico o covalente.	322
12.7. Carácter ácido y básico	326
 UNIDAD DIDACTICA 3	
TEMA XIII.- TERMODINÁMICA QUIMICA	339
13.1. Introducción	343
13.2. El lenguaje de la termodinámica: Sistemas, estados y funciones de estado.	344
13.3. La primera ley de la termodinámica	346
	583

13.4. Aplicaciones de la primera ley de la termodinámica a las reacciones químicas.....	348
13.5. Criterio para un cambio espontáneo	363
TEMA XIV.- EQUILIBRIO QUIMICO	385
14.1. Introducción	389
14.2. Naturaleza del equilibrio químico	390
14.3. Constante de equilibrio	395
14.4. Equilibrios heterogéneos	399
14.5. Predicción de la dirección de la reacción	400
14.6. Calculando constantes de equilibrio	401
14.7. Variación de la constante de equilibrio con la temperatura	404
14.8. Alterando las condiciones de equilibrio: El principio de Le Chatelier.....	406
14.9. Cálculos en equilibrios químicos; algunos ejemplos.....	410
TEMA XV.- CINETOQUIMICA	429
15.1. Introducción	433
15.2. Velocidad de las reacciones químicas: Expresión y unidades.....	434
15.3. ¿Cómo medir experimentalmente la velocidad de la reacción?	436
15.4. Factores que afectan a la velocidad de reacción.....	438
15.5. Teorías acerca de las velocidades de reacción	452
15.6. Mecanismos de reacción	462
15.7. Catálisis.....	465
TEMA XVI.- ESTADO LIQUIDO: CAMBIOS DE ESTADO.....	483
16.1. Introducción	487
16.2. Estado líquido: Estructura de los líquidos y propiedades ..	487
16.3. Cambios de estado.....	492
16.4. Diagrama de fases	506
TEMA XVII.- DISOLUCIONES	515
17.1. Introducción: Importancia de las disoluciones	519
17.2. Naturaleza y tipo de disoluciones	520
17.3. Concentración de las disoluciones	522
17.4. Solubilidad: factores internos	527
17.5. Equilibrio de solubilidad	531
17.6. Efecto de la temperatura sobre el equilibrio de solubilidad ..	532
17.7. Efecto de la presión sobre la solubilidad	535
17.8. Distribución de un soluto entre dos disolventes.....	537

TEMA XVIII.- PROPIEDADES DE LAS DISOLUCIONES	547
18.1. Introducción	551
18.2. Presión de vapor: Ley de Raoult	551
18.3. Aplicación de la ley de Raoult a las disoluciones diluidas	555
18.4. Osmosis y presión osmótica.	566
18.5. Propiedades de las disoluciones electrolíticas	569

ISBN 84-362-1857-4

A standard linear barcode representing the ISBN number 84-362-1857-4.

07134

9 788436 218572

Descargado por Fco Javier Navas Gómez (fjnavasgomez@gmail.com)



07134

09134