



# La química es fácil

## OPCIÓN A

### **Tema 1. El enlace metálico. Propiedades de los metales**

Entre los átomos de los metales se da otra forma de enlace que se denomina **enlace metálico**.

El 75% de los elementos de la tabla periódica se catalogan como metales. También son sólidos metálicos las aleaciones

### **TEORÍA DEL ELECTRÓN LIBRE**

En los metales los átomos pierden sus electrones de valencia y se convierten en iones positivos. Los electrones que se han perdido forman una nube de electrones que puede desplazarse a través de los huecos disponibles entre los átomos. Todo el conjunto de los iones positivos del metal queda unido mediante la nube de electrones que los envuelve. A los electrones deslocalizados que forman la nube electrónica se le denomina *mar de electrones* o *mar de Fermi*. Este modelo explica las propiedades y características de los metales.

Por ejemplo, en el caso del sodio el orbital 3s de un átomo de sodio se superpone con los orbitales 3s de todos los átomos vecinos con los que está en contacto. Como resultado, los electrones de valencia se extienden por todos los átomos del sodio, formando una nube electrónica que se desplaza a través de toda la red cristalina.

Lo mismo ocurre, por ejemplo, en el caso del aluminio. En este caso el número de electrones que contribuyen al enlace metálico es tres por cada átomo. Esto explica que el enlace sea más fuerte en el aluminio que en el sodio.

### **Estructura de los metales**

Los restos positivos se colocan de una forma ordenada y periódica en las tres dimensiones del espacio. Existe, por tanto, una estructura cristalina (cristal metálico). Se repite una unidad llamada celda unidad, que puede ser de una forma u otra. Los átomos metálicos tienen un elevado número de coordinación.

### **Ductilidad y maleabilidad**

El metal se puede deformar manteniendo intactas sus propiedades microscópicas.

### **Conductividad térmica y eléctrica**

Los electrones del mar de Fermi tienen una cierta movilidad, lo que se asocia directamente a la conductividad eléctrica.

La conductividad térmica consiste en que la sustancia vibra con una fuerza superior al aumento de temperatura. Si calentamos el extremo del metal, las partículas se agitan, y como tienen movilidad, transmiten esa agitación a todo el cristal metálico.



# La química es fácil

## Brillo metálico

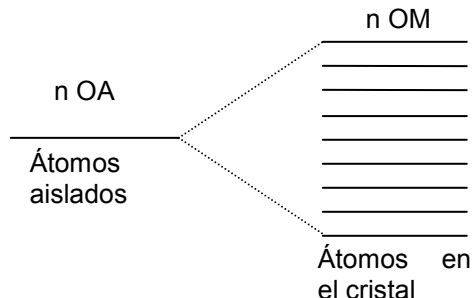
Se debe a que la nube electrónica tiene un comportamiento ondulatorio y la luz es otra onda. Al chocar las dos se produce una interferencia constructiva, que da lugar a que los electrones absorban toda la radiación que les llega e inmediatamente la irradian con la misma frecuencia que la captaron.

## TEORÍA DE BANDAS

El modelo de nube electrónica, muy utilizado por su sencillez, da una imagen demasiado simplificada del enlace metálico.

Más riguroso es el *modelo de bandas* que procede de la aplicación de la TOM a los metales. Siguiendo sus directrices, si por ejemplo se unen para formar un cristal metálico  $n$  átomos de Na aislados, con un total de  $n$  OA  $3s$ , se formarán  $n$  OM deslocalizados, extendidos por todo el cristal. Aunque la energía de todos los OA  $3s$  de los átomos aislados es la misma, los OM procedentes de ellos poseen distintas energías, debido a la interacción de unos átomos con otros.

Al ser tan grande el número de OM y tan pequeña su diferencia energética, el diagrama de energía muestra una banda de líneas muy cercanas.



Igualmente se produce una banda a partir de los orbitales de valencia vacíos  $3p$ . Esta banda se encuentra solapada con la anterior.

Como cada nivel de energía u OM que forma una banda puede albergar dos electrones, los electrones de valencia ( $3s^1$ ) del sodio ocuparán la mitad (de menor energía) de la banda correspondiente, llamada *banda de valencia*. La banda vacía inmediatamente superior se llama *banda de conducción*.

La conducción metálica requiere niveles vacíos por donde puedan moverse electrones solitarios. Así pues, la gran conductividad del sodio se explica por la fácil promoción de electrones a los niveles vacíos, no sólo de su banda de valencia, sino también de su banda de conducción, solapada con la primera.

El elemento que sigue al Na, el Mg, con dos electrones externos ( $3s^2$ ), posee una banda de valencia totalmente llena. Pero la conductividad, algo inferior a la del Na,



# La química es fácil

se produce gracias a la posibilidad de los electrones de la banda de valencia, de desplazarse a la banda de conducción.

Los metales de transición se caracterizan por tener las bandas d semillenas, entonces presentan movimiento en la banda d y, por tanto, son conductores. En el caso  $d^0$  y  $d^{10}$  la conductividad se interpreta como en los alcalinos.

## Conductores, semiconductores y aisladores

La teoría de bandas puede aplicarse igualmente a dos tipos importantes de sólidos como los semiconductores y los aisladores.

Ya se ha dicho que la conducción se produce en los metales a causa principalmente o de una banda de valencia parcialmente desocupada, o de una banda de conducción solapada con la primera, que permiten en uno u otro caso acoger electrones, promocionados de la banda de valencia.

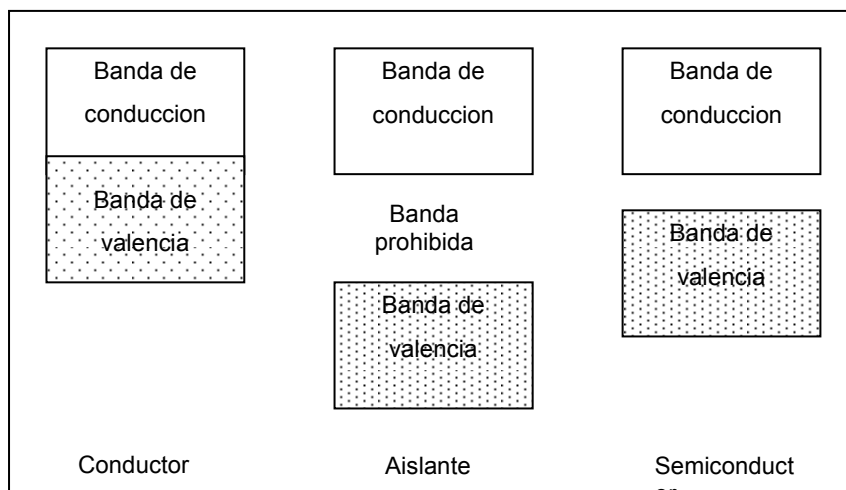
En un aislante puede considerarse, del mismo modo, una banda de valencia y una banda de conducción. La primera está totalmente ocupada, pero la diferencia esencial es que ambas están muy separadas energéticamente (por ejemplo  $\text{SiO}_2$ , diamante). Esta separación energética constituye lo que se llama *banda prohibida* o *GAP*. Los electrones de la banda de valencia no pueden pasar fácilmente en las condiciones habituales ni a las tensiones ordinarias aplicadas, a la banda de conducción. El material es, pues, aislante.

Muchos sólidos presentan una conductividad pequeña en condiciones ordinarias, que aumenta al elevarse la temperatura. Son los semiconductores. Un semiconductor, lo mismo que un aislante, posee una banda de valencia totalmente completa. Sin embargo, la diferencia energética con la banda de conducción no es elevada (Si, Ge). Ello permite que la misma energía térmica a temperatura ambiente sea capaz de promocionar algunos electrones a la banda de conducción, lo que explica la pequeña conductividad que muestran estos materiales. El mismo mecanismo también explica que, en los semiconductores, contrariamente a los metales, la conductividad aumente con la temperatura (mayor temperatura, mayor promoción de electrones).



# La química es fácil

Por otra parte, al abandonar un electrón la banda de valencia deja en su lugar un defecto de carga negativa llamado *hueco* que se comporta como una carga positiva de igual cuantía. Los huecos positivos de la banda de valencia contribuyen también a la conducción eléctrica, ya que pueden moverse en sentido contrario al de los electrones cuando se aplica una tensión eléctrica.



## Semiconductores

### Semiconductores intrínsecos

La conducción eléctrica está condicionada exclusivamente por la estructura electrónica del semiconductor. (Si, Ge)

### Semiconductores extrínsecos

El fenómeno de la conducción eléctrica está condicionado por impurezas expresamente añadidas. El proceso de adición de impurezas recibe el nombre de DOPADO.

Las impurezas introducen un exceso de electrones o de huecos.

#### Semiconductor extrínseco de tipo n

Se añade una impureza del grupo VA (N, P, As, Sb, Bi), que son impurezas de carácter donador. El P crea un nivel próximo a la BC del Si, por lo que aumenta la densidad de electrones. Las propiedades del Si están condicionadas por los electrones, proporcional al número de átomos de P y por la movilidad electrónica.

#### Semiconductor extrínseco de tipo p

Se añade una impureza del grupo IIIA (B, Al, Ga, In, Tl), que son impurezas de carácter aceptor. El B se incorpora a la red pero uno de los enlaces no lo establece, porque le falta un electrón. Lo que ocurre es que un electrón de la red se incorpora al B y establece el enlace, generándose un hueco (capaz de transportar carga). Aparece un nivel cerca de la BV del Si. La energía necesaria para excitar el hueco



# La química es fácil

es muy pequeña. La conducción está condicionada por la densidad de huecos y su movilidad.

Si comparamos P-Si y B-Si en el mismo nivel, tiene más conductividad el P-Si porque la movilidad de los electrones es mayor que la de los huecos.

## PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS METÁLICOS

- \* Alta opacidad, típica de estructuras compactas.
- \* Brillo metálico.
- \* Sólidos a temperatura ambiente, excepto el mercurio.
- \* Punto de fusión muy variado, generalmente alto.
- \* Fundidos se disuelven en otros metales formando aleaciones.
- \* Conducen la electricidad en estado sólido.
- \* Son buenos conductores del calor.
- \* Dúctiles.

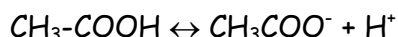
## Tema 2. Concepto de ácido y base según las teorías de Arrhenius y de Bronsted - Lowry

### TEORÍA DE ARRHENIUS DE ÁCIDOS Y BASES

Las disoluciones ácidas tienen mayor cantidad de iones  $H^+$  que de  $OH^-$ ; en las básicas ocurre lo contrario. Esos iones proceden de la reacción de disociación de una especie ácida, de la de una especie básica, de la reacción de una de éstas con el disolvente y de la propia disociación del disolvente. Según esto:

- Un ácido es una especie capaz de disociarse dando iones  $H^+$ , o de reaccionar con el agua de modo que queden libres iones  $H^+$ .
- Una base es la que puede dar iones  $OH^-$  por disociación o por reacción con el agua.

El ácido acético puede dar, por disociación, protones libres ( $H^+$ ) o asociados a las moléculas de agua ( $H_3O^+$ ):



El ión acetato puede reaccionar con el agua liberando iones  $OH^-$ :



El ácido acético se comporta como un ácido; el ion acetato, como una base. Como base puede captar un protón, dejando los iones  $OH^-$  en exceso, o generar iones  $OH^-$  por reacción con el agua; el resultado es el mismo.

Este razonamiento nos lleva a una definición alternativa de ácido y base.



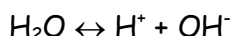
# La química es fácil

## CONCEPTO DE ÁCIDO Y BASE SEGÚN BRONSTED - LOWRY

Ácido es la especie capaz de ceder protones y base la que es capaz de tomarlos.

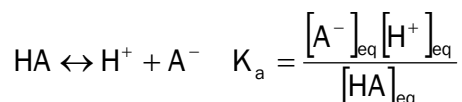
Al tomar un protón, la base se convierte en ácido; al ceder un protón el ácido se convierte en base. A cada ácido le corresponde una base conjugada y viceversa. El ión acetato es la base conjugada del ácido acético.

El disolvente, agua, también es capaz de disociarse y de actuar indistintamente como dador o como aceptor de iones  $H^+$ , como ácido y como base. En agua pura las concentraciones de  $H^+$  y  $OH^-$  son iguales.

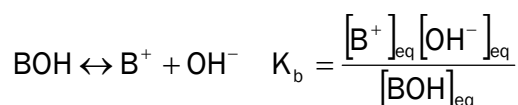


Todas estas reacciones suelen ser rápidas en alcanzar el equilibrio. Las concentraciones en equilibrio cumplen las relaciones habituales de los equilibrios químicos.

Para la disociación de un ácido cualquiera HA:



Para la disociación de una base cualquiera BOH:



Para la reacción de autoionización del agua:



Las constantes de equilibrio reciben nombres específicos:  $K_a$  es la constante de disociación del ácido HA,  $K_b$  es la de disociación de la base BOH y  $K_w$  es el producto iónico del agua.

Al alcanzar el equilibrio se cumplen todas esas relaciones simultáneamente. El mayor o menor grado de conversión conseguido al alcanzar el equilibrio se suele expresar mediante un índice denominado grado de disociación ( $\alpha$ ) de un ácido o de una base, que representa la relación entre el número de moléculas que han participado en la reacción y el número de moléculas totales.

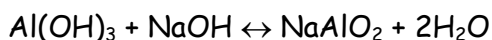
Los ácidos fuertes presentan un grado de disociación próximo a la unidad (100%) mientras que los débiles no suelen pasar de 0.1 (10%)

Las especies que pueden actuar como ácidos o como bases, dependiendo de las circunstancias, se denominan anfóteros. Un ejemplo típico de especie anfótera es el hidróxido de aluminio  $Al(OH)_3$ .

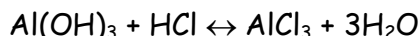


# La química es fácil

- Frente a bases fuertes, como NaOH, se comporta como ácido, dando aluminatos:



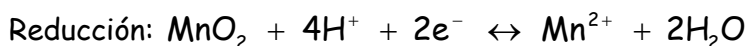
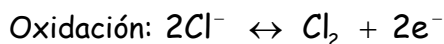
- Frente a ácidos fuertes, como HCl, se comporta como base:



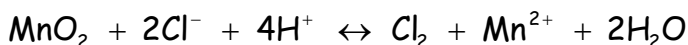
**Problema.** La obtención de cloro ( $\text{Cl}_2$ ) se puede llevar a cabo en el laboratorio por reacción de  $\text{MnO}_2$  con ácido clorhídrico (HCl), formándose también  $\text{MnCl}_2$  y agua.

## A) formular y justar la reacción

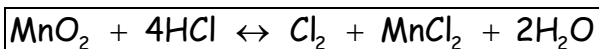
Se trata de una reacción redox, en la que el manganeso se reduce, ya que pasa de estado de oxidación +4 a estado de oxidación +2, y el cloro se oxida, pasando de estado de oxidación -1 a estado de oxidación 0.



Si sumamos estas dos reacciones obtenemos la reacción iónica ajustada:



Y la reacción molecular será:



**B) Calcular el volumen de disolución de HCl del 38% en peso y densidad 1.2 g/ml necesario para obtener un litro de  $\text{Cl}_2$  (g) medido a 25° C de temperatura y 760 mm de Hg de presión**

**Datos:**  $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; masas atómicas:  $\text{H} = 1$ ,  $\text{Cl} = 35.5$

Veamos cuántos moles hay en un litro de  $\text{Cl}_2$ , que son los moles que necesitamos obtener, teniendo en cuenta que 760 mm de Hg son 1 atmósfera:

$$PV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}} = 0.04 \text{ moles}$$

Ahora calculamos el volumen de disolución de HCl necesario para obtener 0.04 moles de  $\text{Cl}_2$ , según la estequiometría de la reacción ajustada en el apartado anterior:

$$\frac{4 \text{ moles HCl}}{1 \text{ mol } \text{Cl}_2} \times \frac{36.5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \times \frac{1 \text{ mL Dis.}}{1.2 \text{ g Dis.}} \times \frac{100 \text{ g Dis.}}{38 \text{ g HCl}} \times 0.04 \text{ moles } \text{Cl}_2 =$$

$$\boxed{12.8 \text{ ml disolución HCl}}$$



# La química es fácil

## OPCIÓN B

### **Tema 1. Propiedades periódicas: volumen atómico, energía de ionización y afinidad electrónica.**

Las propiedades de los elementos son funciones periódicas de su número atómico. La tabla periódica se basa en la ordenación de los elementos en orden creciente de sus números atómicos.

#### **Tamaño (radio atómico)**

A lo largo de un grupo crece conforme bajamos, debido a que a igualdad de configuración electrónica aumenta el número de capas.

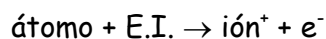
A lo largo de un periodo disminuye con Z, debido a que la carga nuclear aumenta progresivamente, por lo que atrae cada vez más a los electrones.

Normalmente los aniones son mayores que los átomos neutros porque aumenta la repulsión electrónica.

El radio del catión es menor que el del átomo neutro, ya que pierden electrones de la capa externa.

#### **Energía de ionización (E.I.)**

Es la energía necesaria para arrancar un electrón a un átomo. Cuanto más fácil sea la operación menor será la E.I.



En un grupo disminuye al aumentar Z (hacia abajo), puesto que los electrones periféricos, al estar más alejados del núcleo, sienten más débilmente su atracción.

En un periodo aumenta con Z (hacia la derecha), debido a la creciente carga nuclear. La máxima energía de ionización corresponde a los gases nobles y la mínima a los alcalinos.

Si se arranca un segundo electrón, se habla de segunda energía de ionización, y así sucesivamente. El análisis de las sucesivas energías de ionización de un elemento prueba claramente la existencia de los niveles energéticos en el átomo.

Ionización	E. I. (eV)	E/nº electrones
1ª	14.54	14.54
2ª	29.6	14.8
3ª	47.4	15.8
4ª	77.5	19.4
5ª	97.8	19.6
6ª	552	92

Por ejemplo las energías de ionización del nitrógeno, y el resultado de dividirlos por el número de electrones arrancados se muestra en la siguiente tabla:

Los 5 primeros valores de la columna de la derecha son prácticamente iguales, mientras que el sexto es muy diferente. En efecto, el nitrógeno dispone de 5 de



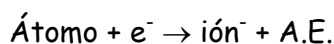


# La química es fácil

sus 7 electrones en el nivel  $n = 2$  y de los otros dos en el nivel  $n = 1$

## Afinidad electrónica (A.E.)

Es la energía desprendida cuando un átomo capta un electrón:



Esta tendencia la manifiestan especialmente los átomos con el nivel externo casi completo. En un periodo aumenta hacia la derecha y en una familia hacia arriba (disminuye el radio), ya que así el núcleo manifiesta con mayor poder su fuerza atractiva.

## Tema 2. Espontaneidad de las reacciones químicas.

### Segundo principio de la termodinámica: entropía

Hay muchas reacciones químicas, en particular las de combustión y las explosivas, que siempre se realizan en una dirección y nunca en la contraria. Estudiando todos estos procesos espontáneos desde un punto de vista microscópico o molecular se ha llegado a la siguiente conclusión: *En un proceso espontáneo el desorden total del sistema y sus alrededores siempre aumenta.*

Esta es una forma particular de enunciar el segundo principio de la termodinámica. Sin embargo, la termodinámica trata sólo de las propiedades macroscópicas de los sistemas. Por tanto, para expresar de forma cuantitativa el enunciado anterior se necesita una magnitud macroscópica que constituya una medida del desorden de las partículas de un sistema.

Dicha magnitud se denomina entropía  $S$ . Las variaciones de entropía solo dependen de los estados inicial y final del sistema. Es decir, que la entropía es una función de estado. Esto es lo que establece el segundo principio de la termodinámica: *"La entropía es una función de estado. En cualquier proceso espontáneo la entropía total del sistema y sus alrededores aumenta".*

Sin embargo, una variación de entropía sólo puede medirse en los llamados procesos reversibles. Un proceso es termodinámicamente reversible cuando, en cualquier momento de su evolución, se puede invertir el sentido del mismo, modificando infinitesimalmente las condiciones externas. Para ello es necesario que todas las funciones de estado que rigen el proceso, varíen de forma infinitamente lenta, de tal manera que el sistema se encuentre en todo momento de su evolución en un estado de equilibrio. Los procesos reales (espontáneos) son siempre irreversibles, tanto más cuanto más deprisa ocurran.

En los procesos reversibles, a temperatura constante, la variación de entropía es igual al calor absorbido por el sistema dividido por la temperatura absoluta

$$\Delta S = q/T$$



# La química es fácil

En los procesos irreversibles la variación de entropía es siempre mayor que el cociente anterior

$$\Delta S > q/T$$

## Sentido espontáneo de evolución

La energía libre de Gibbs es una combinación de la entalpía y la entropía, en la forma  $G = H - TS$ .

Todo sistema que evoluciona a presión y temperatura constantes lo hace en el sentido en que disminuye la energía libre de Gibbs; es decir, en que  $\Delta G < 0$ . Por tanto la entalpía tiende a disminuir ( $\Delta H < 0$ ) y la entropía a aumentar ( $\Delta S > 0$ ). En otras palabras, la reacción es espontánea cuando  $\Delta G < 0$ .

Para una reacción química  $\Delta G = \Sigma G(\text{productos}) - \Sigma G(\text{reactivos})$ . El valor de  $\Delta G$  es una medida de la fuerza impulsora o afinidad de la reacción. A una temperatura concreta:

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

y justifica, en esta forma, que también tengan lugar reacciones endotérmicas ( $\Delta H > 0$ ), pues ocurre que  $T\Delta S > \Delta H$  y  $\Delta G < 0$ .

Al principio de una reacción,  $\Delta G$  toma valores muy negativos indicando una gran tendencia a reaccionar; más tarde disminuye en valor absoluto, y cuando se hace cero, se detiene la evolución del sistema. Se llega a un **equilibrio químico**.

Los valores de  $\Delta G$  son distintos a cada presión y temperatura. Cambiando las condiciones se puede cambiar el sentido de evolución.

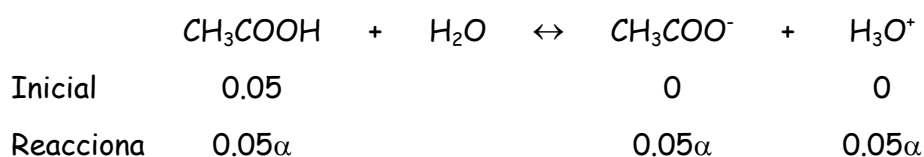
**Problema. Se disuelven 6 g de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) en agua hasta un volumen de 2000 ml de disolución.**

**A) Calcular el grado de disociación del ácido acético.**

El primer paso es calcular la concentración de la disolución de ácido acético que se obtiene al disolver los 6 gramos de ácido en los 2000 ml de agua:

$$\frac{6 \text{ g } \text{CH}_3\text{COOH}}{2000 \text{ ml}} \times \frac{1 \text{ mol } \text{CH}_3\text{COOH}}{60 \text{ g } \text{CH}_3\text{COOH}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} = 0.05 \text{ M}$$

El ácido acético reacciona con el agua de la disolución y se disocia según el equilibrio:





# La química es fácil

Equilibrio    0.05 (1- $\alpha$ )

0.05 $\alpha$

0.05 $\alpha$

De la expresión de la constante de acidez despejamos el grado de disociación,  $\alpha$ .

$$K_a = 1.8 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{0.05\alpha \cdot 0.05\alpha}{0.05(1 - \alpha)}$$

Al ser la constante de acidez del orden de  $10^{-5}$ , podemos despreciar el  $\alpha$  del denominador, ya que éste será muy pequeño y el paréntesis será aproximadamente 1. Haciendo esta aproximación obtenemos:

$$1.8 \cdot 10^{-5} = 0.05\alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{1.8 \cdot 10^{-5}}{0.05}} \Rightarrow \boxed{\alpha = 0.02}$$

## B) Calcular el pH de la disolución ácida

**Datos:**  $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$ . Masas atómicas: H = 1, O = 16, C = 12.

El pH de la disolución viene dado por:

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

La concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  en el equilibrio es  $0.05\alpha$  y como  $\alpha$  es 0.02, ya podemos calcular el pH de la disolución.

$$\text{pH} = -\log(0.05 \cdot 0.02) = -\log(0.001) \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 3}$$