



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR

GUÍA PARA EL EXAMEN EXTRAORDINARIO
QUÍMICA INORGÁNICA I
(clave 1310)



AL ESTUDIANTE:

EN ESTA GUÍA PARA EL EXAMEN EXTRAORDINARIO DE LA ASIGNATURA QUÍMICA INORGÁNICA I, CLAVE 1310, ENCONTRARÁS EJERCICIOS RESUELTOS QUE CORRESPONDEN A LOS CONTENIDOS TEMÁTICOS DEL PROGRAMA DE ESTUDIOS VIGENTE.

EN CADA SECCIÓN APARECERÁ UNA BREVE EXPOSICIÓN ACOMPAÑADA DE CONSEJOS PARA RESOLVER DIVERSOS EJERCICIOS. TAMBIÉN TE PROPONEMOS EJERCICIOS ADICIONALES PARA QUE PRACTIQUES.

ESTA GUÍA NO PRETENDE SUSTITUIR LOS CURSOS A LOS QUE PUEDES ASISTIR NI MUCHO MENOS LA LITERATURA MENCIONADA EN EL PROGRAMA DE LA ASIGNATURA, YA QUE AQUÍ NO SE PROFUNDIZA EN LOS CONCEPTOS, MODELOS O TEORÍAS QUE DEBES CONOCER Y ENTENDER.

ESTA GUÍA, EN CAMBIO, TE MUESTRA CUÁLES SON LOS TEMAS QUE SE CONSIDERAN FUNDAMENTALES, ILUSTRANDO COMO SE RESUELVEN LOS CASOS Y EJERCICIOS MÁS CARACTERÍSTICOS DE LA ASIGNATURA Y CONTIENE EXPLICACIONES BREVES QUE TE PERMITIRÁN SEGUIR LA SOLUCIÓN A EJERCICIOS NUMÉRICOS Y CONCEPTUALES, PERO TE RECOMENDAMOS QUE ACOMPAÑES ESTA GUÍA CON EL MATERIAL DE APOYO QUE TE SUGERIMOS EN CADA SECCIÓN.



Material de apoyo para todas las unidades:

La página AMyD: <https://amyd.quimica.unam.mx/course/index.php?categoryid=2>

<https://amyd.quimica.unam.mx/course/view.php?id=252>

Aquí podrás encontrar material audiovisual específico para cada unidad desarrollado por integrantes del departamento de Química Inorgánica y Nuclear de la Facultad de Química

UNIDAD 1. LOS ELEMENTOS QUÍMICOS.

En esta unidad se presentan los elementos químicos. Su representación simbólica, sus atributos principales, sus isótopos, la teoría de su creación y sus abundancias. Se presentan también las reacciones nucleares apoyadas en un modelo atómico simple.

Requisitos: El alumno debe tener las nociones de elemento, átomo, núcleo, isótopo, molécula y retículo.

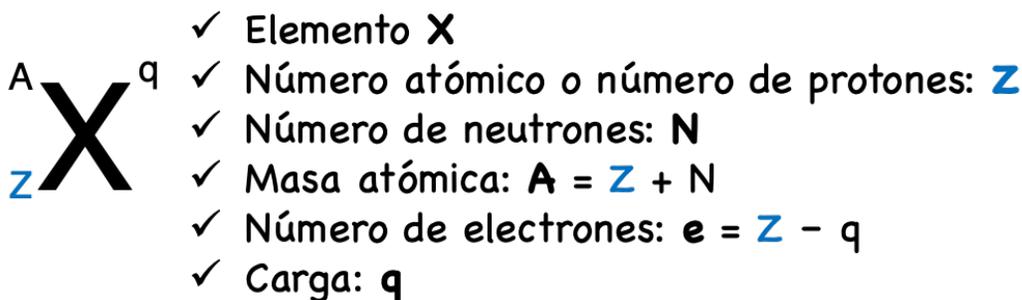
Material de apoyo para esta unidad.

- Reina, M.; This, H.; Reina, A. Improving the Understanding of Chemistry by Using the Right Words: A Clear-Cut Strategy to Avoid Misconceptions When Talking about Elements, Atoms, and Molecules. *J. Chem. Educ.*, 2022, 99(8), 2999-3006.
- Reina, M.; This, H.; Reina, A. Reply to "Using the Right Words in the Right Way: Atom, Molecule, Element, and Compound". *J. Chem. Educ.*, 2023, 100(1), 7-9.
- "El origen de los elementos y los diversos mecanismos de nucleosíntesis" *Educación Química*, 23(1), 62-68, 2012, ISSN 0187-893-X. <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2012.1>

El núcleo atómico (masa atómica, estabilidad e isótopos).

El átomo está constituido por un núcleo, con protones y neutrones y, alrededor del núcleo, los electrones que se mueven en la periferia.

Cualquier entidad química, sea átomo, ion o núcleo puede identificarse de la siguiente forma:



La **masa atómica** o **número de masa** corresponde a la suma de protones y neutrones, por lo que se expresa siempre en números enteros.

Ejemplo

A partir de la representación anterior de una entidad química, completa la siguiente tabla:



GUÍA PARA EL EXAMEN EXTRAORDINARIO
Química Inorgánica I (clave 1310)



Especie química	protones (Z)	neutrones (N)	electrones (e)	masa atómica (A)
$^{19}\text{F}^-$				
Ca^{2+}		20		
$^{16}\text{O}^{2-}$				
Fe^{2+}		30		
$^{56}\text{Fe}^{3+}$				

Estrategia: Para cada caso, apóyate en el diagrama que aparece arriba. Asigna los números Z, N y e que correspondan, haz la suma $Z + N$ para obtener el valor A y llena la tabla. Recuerda que el número de protones te indica de qué elemento se trata y viceversa.

Respuesta:

Especie química	protones	neutrones	electrones	masa atómica
$^{19}\text{F}^-$	9	10	10	19
Ca^{2+}	20	20	18	40
$^{16}\text{O}^{2-}$	8	8	10	16
Fe^{2+}	26	30	24	56
$^{56}\text{Fe}^{3+}$	26	30	23	56

Aunque la masa atómica siempre es un número entero, notarás que en la tabla periódica aparecen las **masas molares** que no son enteras sino fraccionarias. Esto se debe a la existencia de **isótopos**, que explicaremos más adelante en esta guía.

Reacciones nucleares.

Una reacción nuclear es un proceso en el que interactúan dos o más partículas que da como resultado núcleos diferentes a los que participaron inicialmente. Este tipo de reacciones dieron origen a los elementos en el Universo actual. Ocurrieron en diferentes ambientes y momentos en el universo primigenio, en las estrellas y en el espacio interestelar. Muchas de estas siguen ocurriendo actualmente.

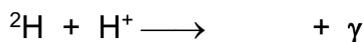
Es importante notar que las **energías involucradas en las reacciones nucleares** son muy superiores a las de las reacciones químicas. Una reacción nuclear implica cambios en la estructura de los núcleos atómicos mientras que en una reacción química los cambios son a nivel de la estructura electrónica. Por eso sus energías son tan diferentes.

Aunque las reacciones se escriban de forma parecida son de naturaleza muy diferente.

En todas las reacciones nucleares se cumplen dos condiciones fundamentales: **la conservación del número de masa y la conservación de la carga eléctrica.**

Ejemplo.

Completa la siguiente reacción de nucleosíntesis que ocurre en las estrellas de poca masa como El Sol.





Estrategia:

Para resolver este problema calculemos primero el número de masa total en los núcleos del lado izquierdo de la reacción nuclear, es decir, los reactivos: $2 + 1 = 3$
Calculemos también la carga eléctrica total de los núcleos en los reactivos: $1 + 1 = 2$

Analizamos ahora los productos del lado derecho de la reacción nuclear. Recordemos que un fotón gamma no tiene masa ni carga. Entonces, para cumplir con las leyes de conservación nos hace falta encontrar un núcleo o partícula que tenga número de masa = 3 y carga = 2. El núcleo que posee tales características es el ^3He el cual está formado por 2 protones y un neutrón. Por lo tanto, la reacción completa queda de la forma siguiente:

Respuesta:



Isótopos y la tabla periódica

Isótopo: un isótopo es una entidad química con el mismo número de protones que otra, pero con diferente masa atómica, es decir con diferente número de neutrones. Por ello es que en la tabla periódica se colocan en el mismo lugar todos los isótopos del mismo elemento. También por lo anterior, en la tabla periódica aparecen las **masas molares** en lugar de los números de masa. Las masas molares ya no son números enteros pues son los promedios de los números de masa de los diferentes isótopos ponderados por la abundancia relativa entre éstos. Observa el siguiente fragmento de la tabla periódica.

1 H hydrogen 1.008 [1.0078, 1.0082]				
3 Li lithium 6.94 [6.938, 6.997]	4 Be beryllium 9.0122			
11 Na sodium 22.990	12 Mg magnesium 24.305 [24.304, 24.307]	3	4	5

IUPAC Periodic Table of the Elements

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 28 November 2016. Copyright © 2016 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.



Los isótopos del hidrógeno son los únicos que tienen nombres propios. El más abundante es el **protio** cuyo núcleo es sólo un protón. El **deuterio** posee un núcleo con un protón y un neutrón y por lo tanto masa atómica igual a 2. El **tritio** contiene un núcleo con un protón y dos neutrones y su masa atómica es igual a 3. En todos los demás casos los isótopos reciben el nombre del elemento seguido de su masa atómica. Así, los isótopos más comunes del carbono son el carbono-12, carbono-13 y el carbono-14. Cada isótopo de un mismo elemento tiene una cierta abundancia relativa. En el caso del cloro, el isótopo cloro-35 representa el 75.77%, mientras que el cloro-37 tiene una abundancia relativa de 24.23%. Esto significa que en cualquier muestra que contenga núcleos de cloro habrá 75.77% de núcleos con 18 neutrones, y 24.23% de núcleos con 20 neutrones.

Ejemplo.

Determina la masa molar (M.M.) del litio sabiendo que sus dos isótopos estables son el litio-6, cuya abundancia es de 7.59%, y el litio-7, cuya abundancia es de 92.41%.

Respuesta:

$$\text{M. M.} = \left(6 \times \frac{7.59}{100}\right) + \left(7 \times \frac{92.41}{100}\right) = 6.924 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

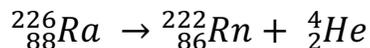
La masa molar del litio es 6.924 g/mol.

Sin embargo, cuando uno revisa la masa molar del litio en la tabla periódica, no encuentra el valor calculado aquí sino uno muy parecido (M.M. = 6.94 g/mol). La diferencia entre estos dos valores se debe a la presencia de isótopos inestables o isótopos **radiactivos**.

La radiactividad o **decaimiento radiactivo** es un proceso espontáneo en el que un núcleo atómico inestable emite partículas o energía para transformarse en un núcleo más estable. Para darse una idea, de los aproximadamente 2500 núcleos conocidos, solamente 300 son estables, todos los demás sufrirán decaimientos radiactivos. Existen tres tipos principales de desintegración o decaimiento radiactivos, los **decaimientos alfa** (α), **beta** (β) y **gama** (γ).

Reacciones nucleares, reacciones químicas y energía.

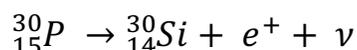
El **decaimiento alfa** ocurre para núcleos de masa atómica grande ($A > 200$ uma). En este proceso el núcleo radiactivo emite una partícula alfa (α), es decir un núcleo de helio-4 (${}^4_2\text{He}$). Al emitir esta partícula, el núcleo pierde dos protones y dos neutrones, por lo que su masa atómica disminuye en 4 unidades. Por ejemplo, el radio-226 es radiactivo. Puesto que su masa atómica es mayor a 200 uma, emite una partícula alfa. Como resultado, pierde dos protones, generando un nuevo núcleo que tiene 86 protones. Al mirar en la tabla periódica podemos constatar que el número atómico 86 corresponde a un núcleo del elemento radón (Rn).



La expresión anterior representa una reacción nuclear. A diferencia de las reacciones químicas, en este caso el balanceo se logra contando el número de partículas subatómicas. De ambos lados de la ecuación hay 88 protones y 138 neutrones. Se conservó la carga eléctrica total, así como el número de masa total.

En el **decaimiento beta**, ocurre una emisión de electrones o de positrones que se nombran genéricamente como partículas beta (β). Existen, por lo tanto, dos tipos de decaimiento β , el decaimiento β^+ y β^- .

En el decaimiento β^+ , un protón puede desintegrarse espontáneamente y formar un neutrón, un **positrón** (e^+ ó β^+) y un **neutrino** (ν). El número atómico disminuye en una unidad:

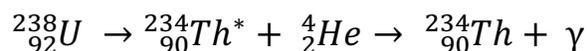


En el decaimiento β^- , un neutrón puede desintegrarse espontáneamente y formar un protón, un electrón (e^- ó β^-) y un **antineutrino** ($\bar{\nu}$). El número atómico aumenta en una unidad:

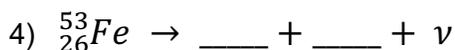
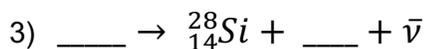
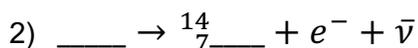
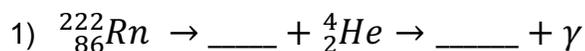


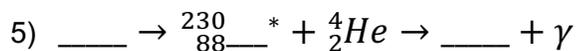
Los neutrinos y antineutrinos son partículas subatómicas de carga 0 y de masa despreciable.

Finalmente, en el **decaimiento gama** γ , se produce la emisión de radiación electromagnética de alta energía en forma de un fotón gama (γ). Este proceso suele ocurrir tras un decaimiento α , en el que se genera un núcleo excitado de torio el cual se denota con un asterisco (Th^*):



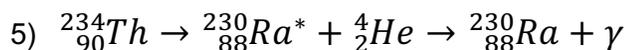
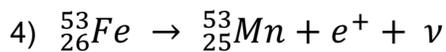
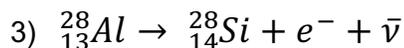
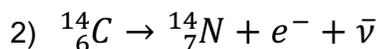
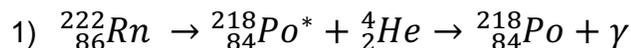
Ejercicio: Completa las siguientes reacciones nucleares antes de ver las respuestas.
Recuerda aplicar las ideas de conservación de carga y de número de masa.
Llena los espacios sobre las líneas en blanco _____





Estrategia: Para responder, recuerda que en las reacciones nucleares se debe conservar la carga eléctrica y el número de masa.

Respuesta:



Nucleosíntesis primigenia, estelar, interestelar y artificial.

El alumno debe tener una noción de la historia del Universo. Asimismo, debe conocer las tres evidencias experimentales que sostienen la teoría del **Big Bang**:

- Las galaxias se están alejando. El corrimiento por *efecto Doppler* de los espectros de absorción de estrellas de galaxias lejanas hacia el rojo (mayores longitudes de onda) comparado al espectro de absorción del Sol, está asociado a que las galaxias se están alejando. Si las galaxias se están alejando, en el pasado estuvieron más cerca, y en un pasado muy remoto debieron estar en el mismo punto.
- La radiación cósmica de fondo. En cualquier dirección que se observe el Universo desde la Tierra, se observa una radiación de baja energía. Esta corresponde a la remanencia del instante en que se desacoplaron fotones y electrones, cuando el Universo se vio inundado de luz. Esto ocurrió unos 400,000 años después del *Big Bang*.
- La abundancia relativa de los elementos en el Universo. Hidrógeno y helio son los elementos más abundantes pues se crearon instantes después del *Big Bang*. Debido a los mecanismos de formación de los núcleos, los elementos con número atómico par son más abundantes que los que tienen número atómico impar. Los elementos más pesados que el hierro son menos abundantes puesto que se forman únicamente durante implosiones de Supernova. Los elementos litio, berilio y boro son poco abundantes porque se forman en el medio interestelar.

De igual manera, el alumno debe conocer los diferentes procesos mediante los cuales se explica la formación de los núcleos de los distintos elementos.



- Nucleosíntesis primigenia: Instantes después del *Big Bang*, aparecen las primeras partículas: protones, neutrones, electrones, neutrinos, antineutrinos y fotones. Los protones son núcleos de hidrógeno. En esta etapa de nucleosíntesis primigenia, las primeras reacciones de fusión dieron origen a núcleos de helio.
- Nucleosíntesis estelar: En las estrellas de baja masa, se va agotando el hidrógeno y acumulando helio. La fusión exotérmica de núcleos de helio da origen a núcleos de oxígeno y carbono. Al agotarse el helio en las estrellas de masa grande, la contracción gravitatoria incrementa la temperatura suficientemente para que ocurran reacciones de fusión exotérmica de carbono y oxígeno, dando origen a todos los núcleos de elementos hasta el ^{56}Fe y el ^{56}Ni . Estos últimos son los núcleos más pesados que se forman mediante fusiones exotérmicas porque a partir de esos núcleos, las reacciones de fusión son endotérmicas y no se llevan a cabo.
- Nucleosíntesis de supernova: El resto de los núcleos más pesados, hasta el uranio, se forman por captura rápida de neutrones durante la implosión de estrellas muy masivas en las llamadas **supernovas**.
- Nucleosíntesis interestelar: Litio, boro y berilio se forman por astillamiento de rayos cósmicos (protones o partículas alfa) con núcleos de carbono en el medio interestelar.

La abundancia de los elementos en el Universo y la Tierra.

También se estudia la distribución actual de los elementos en el Universo, en nuestro planeta, en su corteza y más específicamente en los minerales disponibles en México.

Derivado de los procesos de nucleosíntesis, el alumno debe entender que hay elementos más abundantes que otros. Hidrógeno y helio son los elementos más abundantes pues se crearon instantes después del *Big Bang*. Los elementos con número atómico par son más abundantes que los que tienen número atómico impar. Los elementos más pesados que el hierro son menos abundantes puesto que se forman únicamente durante implosiones de supernova. Los elementos litio, berilio y boro son poco abundantes porque se forman en el medio interestelar.

Para entender la abundancia de los elementos en la Tierra es importante saber cómo se formó la Tierra. En el disco de acreción de una estrella, hay núcleos pesados provenientes de los residuos de otras estrellas en forma de meteoritos. Por efecto gravitatorio, estos meteoritos colisionan y forman planetas. La Tierra está formada por los residuos de muchas estrellas y por ese motivo, se encuentran en la Tierra núcleos de hierro, plata, oro y otros elementos más pesados. La Tierra primitiva era una gran bola de lava debido a la colisión de meteoritos. Cuando cesan estas colisiones, la temperatura baja y los elementos más densos empiezan a concentrarse en el centro. En la Tierra, el núcleo está formado principalmente por hierro y algo de azufre, el manto y la corteza por carbono y silicio y la atmósfera por oxígeno y nitrógeno.



Es importante que el estudiante se dé cuenta que la abundancia de tan sólo 8 elementos representa el 99% de los elementos presentes en la Tierra (O, Al, Si, Fe, Ca, Na, Mg y K).

Carbono, oxígeno, nitrógeno e hidrógeno representan 96.3% de los elementos presentes en el cuerpo humano.

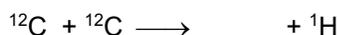
Contexto y relevancia: elementos sintéticos, elementos estratégicos, elementos en México, importancia, extracción y metalurgia, tecnología, aspectos biológicos, isótopos y medicina, etc.

Como alumno es importante que conozcas los principales minerales que se producen en México: plata, fluorita, celestita, bismuto, wollastonita, molibdeno, zinc, plomo, cadmio, oro, cobre, diatomita, sal de mesa, yeso y barita. Que sepas en dónde se encuentran en México y en el mundo estos minerales, qué impacto tienen en la economía nacional con respecto al PIB, y algunas aplicaciones de estos minerales. Debes tener claro que las propiedades físicas y químicas de un material son claves para proponer una aplicación.

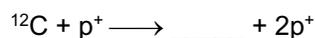
Con estas ideas en mente trata de responder los siguientes ejercicios.

Ejercicios para resolver.

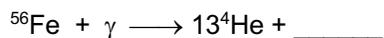
- 1) Completa la siguiente reacción de nucleosíntesis que ocurre en las estrellas de masa 10 veces la del Sol.



- 2) Completa la siguiente reacción de nucleosíntesis que ocurre fuera de las estrellas por fragmentación por rayos cósmicos.



- 3) Completa la siguiente reacción de nucleosíntesis que ocurre cuando se forma explosivamente una supernova a partir de una estrella muy masiva.



- 4) Investiga en el material de apoyo de esta guía cuáles son los 5 elementos más abundantes en cada uno de los siguientes 4 ambientes:
- En todo el Universo
 - En el sistema solar
 - En toda la Tierra
 - En la corteza terrestre

Respuestas.





- 4) Investiga en el material de apoyo de esta guía cuáles son los 5 elementos más abundantes en cada uno de los siguientes 4 ambientes:
- En todo el Universo: H y He
 - En el sistema solar: H y He
 - En toda la Tierra: O, Si y Al
 - En la corteza terrestre: O, Si y Al

UNIDAD 2. ENLACE QUÍMICO.

En esta unidad, se revisan conceptos básicos del **enlace covalente** mediante los modelos TRPECV, TEV y TOM, del **enlace iónico** mediante la ecuación de Born-Landé y los ciclos de Born-Haber y del **enlace metálico** mediante el modelo de teoría de bandas.

Parámetros de enlace: direccionalidad, energía y distancia de enlace.

¿Cómo saber qué es un enlace y qué no lo es?

Linus Pauling definió el enlace de la siguiente forma: “Se establece un enlace químico entre dos átomos o grupos de átomos cuando las fuerzas que actúan entre ellos son de índole tal que conducen a la formación de un agregado con suficiente estabilidad que es conveniente para el químico considerarlo como una especie molecular independiente.”

Lo que distingue a las interacciones **intermoleculares** de las **intramoleculares** son los parámetros de enlace: la energía del enlace y la distancia del enlace. Estos parámetros de enlace son propiedades experimentales independientes de los modelos que usemos para explicarlos.

Energía de enlace.

La entalpía de enlace es la cantidad de energía necesaria para romper un enlace. Mientras mayor sea el valor de la entalpía de enlace, más difícil es romper el enlace químico, y por lo tanto es más estable.

Por ejemplo, la entalpía de un enlace C-C es 347 kJ/mol, mientras que la energía de un enlace C=C es 620 kJ/mol.

Cuando medimos la entalpía de una molécula, es la suma de las entalpías de sus enlaces.

Ejercicio: Determina la energía de enlace del metano (CH₄) sabiendo que la entalpía del enlace C-H es 414 kJ/mol.

Respuesta:

$$\Delta H^0(\text{CH}_4) = 4 \times \Delta H^0(\text{C-H}) = 4 \times \Delta H^0(414)$$

$$\Delta H^0(\text{C-H}) = 1656 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Distancia de enlace:

En general cuanto mayor sea la energía del enlace menor será la distancia entre los átomos. La distancia O-H en una molécula de agua es 96 pm (con una energía de 930 kJ/mol) mientras que la distancia O-H entre dos moléculas de agua es 250 pm (con una energía de 41 kJ/mol).

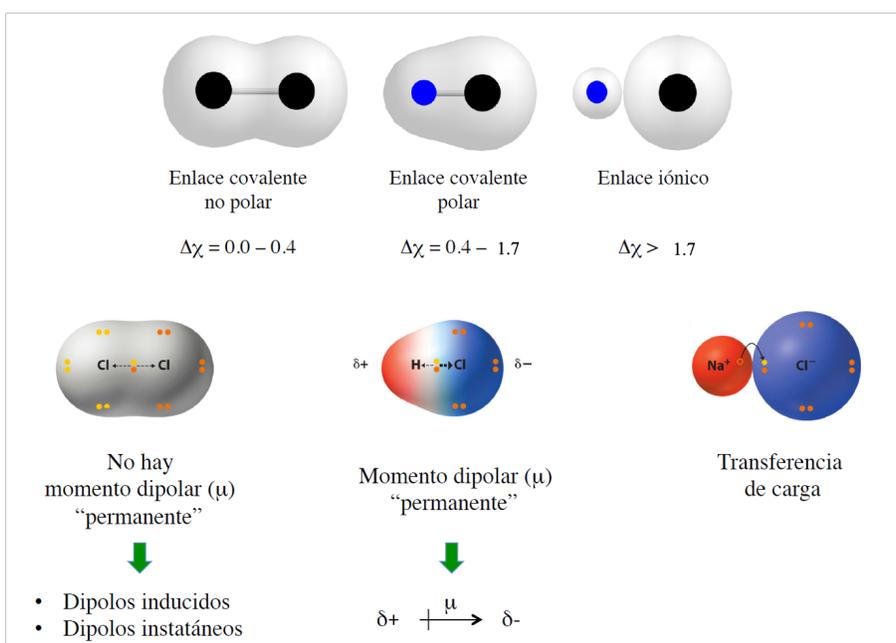


Polaridad del enlace y electronegatividad.

Cuando dos átomos forman un enlace, los electrones que comparten estarán más desplazados en el espacio hacia el átomo más electronegativo. Esto produce un importante efecto llamado **polaridad** del enlace. En la figura se muestra que los electrones están más cerca del cloro que del hidrógeno provocando que la carga eléctrica no esté uniformemente repartida en el enlace. La polaridad puede medirse y calcularse cuantitativamente por la magnitud del vector de momento dipolar (en rojo).



Cuando los dos átomos enlazados son iguales, la densidad electrónica se reparte simétricamente y no ocurre la polarización. En la figura siguiente se presentan 3 ejemplos representativos.



Geometría y polaridad moleculares.

¿Cómo saber si una molécula tiene polaridad?

Una molécula polar, es decir, con un momento dipolar permanente distinto de cero, es aquella en la que la distribución de densidad de carga eléctrica es asimétrica. En moléculas diatómicas ya se explicó que esto se debe a que está formada por átomos de distinta electronegatividad. Mientras HCl es polar, H₂ es no polar.

¿Qué sucede con moléculas con 3 o más átomos? Las propiedades físicas y químicas de una sustancia están íntimamente relacionadas a la geometría de sus moléculas. Las estructuras de Lewis son planas, pero las moléculas no necesariamente lo son.

Si dibujamos las estructuras de Lewis de la molécula del agua y de la molécula de dióxido de



carbono, no tenemos ninguna información acerca de su geometría en el espacio tridimensional. Por lo tanto, no podemos concluir nada acerca de su polaridad. Por eso es importante conocer la geometría tridimensional de las moléculas.



Estructuras de Lewis de una molécula de agua y de una molécula de dióxido de carbono.

Geometrías moleculares con TRPECV.

Para poder determinar la geometría de una molécula se utiliza la Teoría de Repulsión de los Pares Electrónicos de la Capa de Valencia (TRPECV). Sus fundamentos son los siguientes:

- Los pares electrónicos se repelen entre sí, ya sea que formen enlaces o que sean pares libres.
- Los pares electrónicos se distribuyen alrededor del átomo central para minimizar las repulsiones.
- La geometría molecular sólo toma en cuenta la distribución de los átomos en la molécula.

Para poder aplicar esta teoría el alumno debe:

- Dibujar correctamente la estructura de Lewis de la molécula.
- Determinar el número de átomos y de pares electrónicos alrededor del átomo central.
- Determinar la disposición electrónica y la geometría molecular.
- Determinar la polaridad de la molécula.



Entidades en torno a E	0 pares libres	1 par libre	2 pares libres	3 pares libres	4 pares libres
2	 180 ° Lineal				
3	 120 ° Plana trigonal	 < 120 ° Angular			
4	 109 ° Tetraédrica	 < 109 ° Pirámide trigonal	 << 109 ° Angular		
5	 90 ° 120 ° Bipirámide trigonal	 < 90 ° < 120 ° Balancín	 < 90 ° Forma de T	 180 ° Lineal	
6	 90 ° Octaédrica	 < 90 ° Pirámide de base cuadrada	 90 ° Cuadrada plana	 < 90 ° Forma de T	 180 ° Lineal

Tabla de Teoría de Repulsión de Pares Electrónicos de la Capa de Valencia.

Utilizando esta tabla, la molécula de agua (estructura de Lewis dibujada anteriormente), tiene 4 pares de electrones alrededor del átomo de oxígeno central (dos pares de enlace y dos pares electrónicos libres). Nos fijamos entonces en la cuarta fila de la tabla. Al tener dos pares electrónicos libres, podemos deducir la geometría: angular.

Ejercicio: Determina la geometría molecular de CO_2 , SF_6 y SeF_4 .

Respuestas:

CO_2 : lineal

SF_6 : octaédrica

SeF_4 : balancín

Este modelo es válido para moléculas formadas por átomos de elementos representativos. Esto se debe a las limitaciones propias del modelo de estructuras de Lewis. Por ejemplo, CrO_3 no es plana trigonal sino pirámide trigonal.

Geometría y momento dipolar.

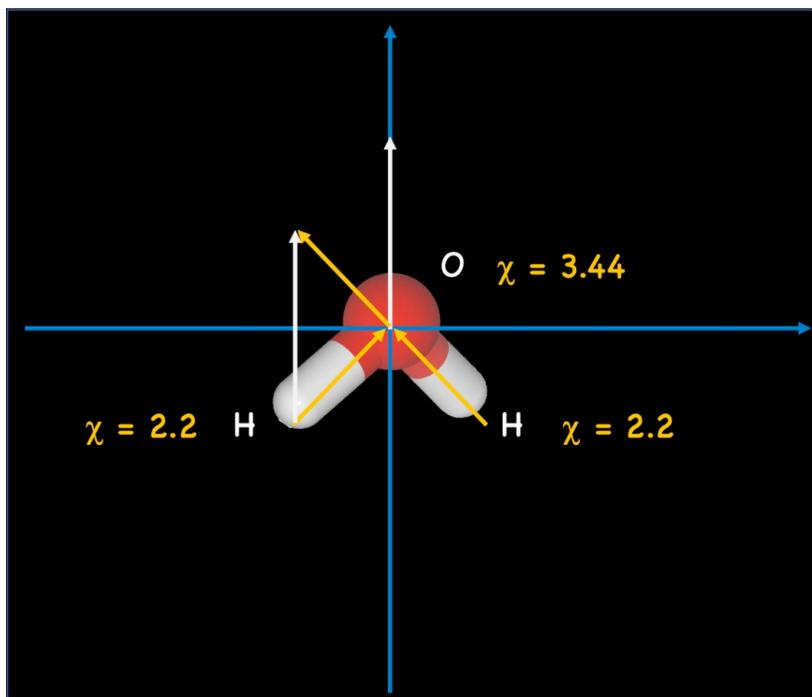
Una vez que se conoce la geometría molecular se puede analizar la polaridad de la molécula. Retomemos el ejemplo de la molécula de agua, cuya geometría es angular.

Si colocamos la molécula en un plano cartesiano en el que el átomo central (O) se encuentre en el origen, podemos representar mediante vectores las diferencias de electronegatividad en los enlaces. De esta manera, y sabiendo que la electronegatividad de oxígeno es mayor que la de hidrógeno,



existen dos vectores de H a O que representan la atracción electrónica por parte del oxígeno. La suma vectorial de esos dos vectores da como resultante un momento dipolar diferente de cero. Por lo tanto, la molécula es polar.

Aunque útil y muy riguroso, el análisis vectorial no es imprescindible para determinar la polaridad de la molécula. Este análisis se puede hacer de manera cualitativa. En general, si hay pares electrónicos libres y/o la molécula no es simétrica, entonces la densidad de carga estará distribuida heterogéneamente y la molécula será polar.

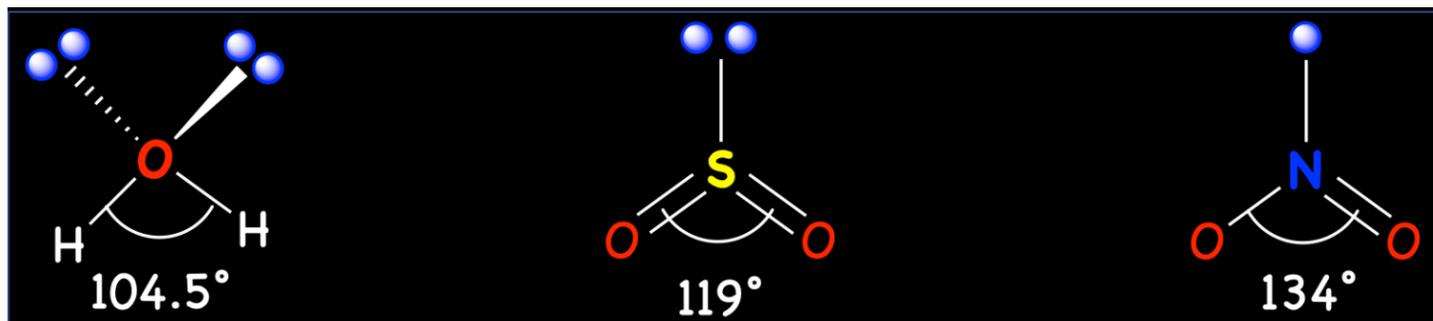


Análisis vectorial de la polaridad de una molécula de agua.

Ejercicio: Determina la geometría molecular para las siguientes moléculas. Indica si son polares o no polares: BCl_3 AsF_5 NH_3 XeO_4 O_3 .

Respuestas:

BCl_3	AsF_5	NH_3	XeO_4	O_3
Plana trigonal	Bipirámide trigonal	Pirámide trigonal	Tetraédrica	Angular
No polar	No polar	Polar	No polar	Polar





Si comparamos las geometrías de H_2O , SO_2 y NO_2 , todas son angulares, pero los ángulos de enlace son distintos. Esto se debe a que la repulsión electrónica es de diferente magnitud cuando se da entre pares electrónicos libres, entre pares libres y pares enlazados, o entre pares enlazados.

Efecto de la repulsión electrónica en el ángulo de enlace.

Enlace covalente.

Material de apoyo para esta sección:

El *Orbitrón*. <https://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/index.html>

Teoría de enlace valencia (TEV) cualitativa. Orbitales híbridos, ejemplos.

El enlace covalente se caracteriza por la compartición de electrones entre dos átomos en un enlace direccional. Generalmente este tipo de enlaces ocurre entre dos átomos con pequeñas diferencias de electronegatividades.

Las estructuras de Lewis no permiten explicar la geometría de las moléculas, para ello hace falta utilizar TRPECV. Sin embargo, en TRPECV el enlace es igual para todas las moléculas. Es decir que un doble enlace en un alqueno es igual que el enlace entre dos átomos de hidrógeno en la molécula de H_2 , a pesar de que tengan parámetros de enlace distintos: distancia y entalpía de enlace.

En este punto es necesario utilizar nociones de mecánica cuántica para poder explicar las diferencias en los enlaces. Para ello, vale la pena revisar qué es la función de onda y qué son los orbitales atómicos.

La función de onda tiene algunas características que es importante recordar:

- ψ se obtiene como solución a la ecuación de Schrödinger y contiene toda la información física que de un sistema puede conocerse.
- ψ es una función matemática de una región en el espacio que puede ser ocupada por dos electrones: un **orbital**.
- La expresión matemática de ψ incluye **números cuánticos** relacionados con la energía, la forma y la orientación del **orbital atómico**.
- Mientras que ψ no tiene significado físico, ψ^2 es la densidad de probabilidad, es un valor real y positivo proporcional a la probabilidad de encontrar al electrón en una zona del espacio.

Símbolo	Nombre	Valores posibles	Descripción
n	Principal	1,2,3,...	Tamaño y energía del orbital.
l	Momento angular	0,...,n-1	Describe la forma del orbital.
m_l	Magnético	-l,...,l	Describe la orientación del orbital.
m_s	Espín	$\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	Describe el espín del electrón en el orbital.

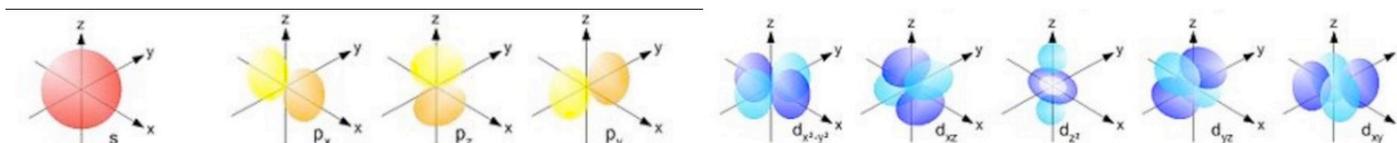
Los cuatro números cuánticos que describen la función de onda son:



Valor de l	Clasificación	Valores de m_l	Número de orbitales
0	Orbital s	0	1
1	Orbital p	-1, 0, 1	3
2	Orbital d	-2, -1, 0, 1, 2	5

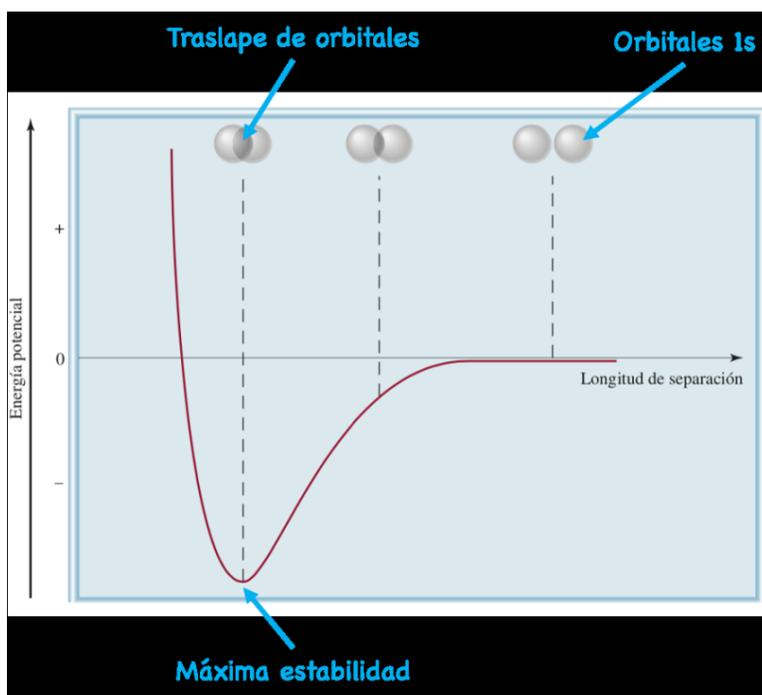
Los números cuánticos l y m_l permiten saber la clasificación y el número de orbitales:

La forma y orientación de los orbitales atómicos es muy importante.



Representación de los orbitales s, p y d.

El modelo de enlace covalente se apoya en la idea del traslape efectivo de dos orbitales de energías y simetrías compatibles. Por ejemplo, cuando dos átomos de hidrógeno se acercan, sus orbitales comienzan a interactuar y se forma un enlace covalente.



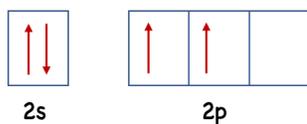
Representación del efecto del traslape de orbitales en la energía potencial en función de la distancia que separa dos núcleos.

Teoría de Enlace Valencia (TEV).

Esta es una teoría basada en la mecánica cuántica que describe el enlace covalente con las ideas del traslape orbital ya comentado. Veamos cómo lo hace. Si nos fijamos en la molécula de metano (CH_4), sabemos por datos experimentales que la geometría es tetraédrica y que hay cuatro átomos



de hidrógeno en los vértices y que el carbono es el átomo central de la molécula. La configuración electrónica de C: $[\text{He}] 2s^2 2p^2$

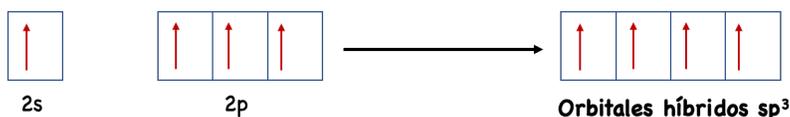


El átomo de carbono tiene 2 electrones en orbitales 2p que podrían traslaparse con 2 orbitales 1s de dos hidrógenos y formar 2 enlaces. Pero necesitamos explicar 4 enlaces. Entonces lo que se propone es promover uno de los electrones en 2s a un orbital 2p como se muestra a continuación:



De esta manera el carbono puede ahora sí formar 4 enlaces con los hidrógenos. Sin embargo, esto implicaría que hay tres enlaces C-H equivalentes y uno cuarto distinto, pero experimentalmente se sabe que todos los enlaces de CH₄ son equivalentes y están separados por 109.5°.

Para resolver este problema se propone combinar matemáticamente el orbital 2s con los orbitales 2p y formar un nuevo conjunto que llamamos híbrido ya que es resultado de una combinación lineal de orbitales. Como resultado de lo anterior tenemos que, a partir de n orbitales atómicos, se generan n orbitales híbridos. En el caso particular del metano, al combinar un orbital 2s y tres orbitales 2p obtenemos cuatro nuevos orbitales equivalentes llamados híbridos sp³.



Cada uno de estos 4 orbitales híbridos sp³ equivalentes podrán traslaparse con los orbitales 1s de los 4 hidrógenos y formar 4 enlaces equivalentes en una geometría tetraédrica.

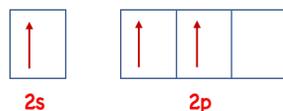
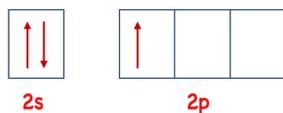
Ejercicio: Explica por qué los tres enlaces de la molécula de fluoruro de boro (BF₃) son equivalentes y por qué los seis enlaces de la molécula de fluoruro de azufre (SF₆) también son equivalentes.

Respuesta:

La hibridación que se proponga dependerá de la geometría de la molécula y viceversa.

Estudemos el caso de BF₃

B $[\text{He}] 2s^2 2p^1$



Promoción de un e⁻ del orbital 2s al 2p

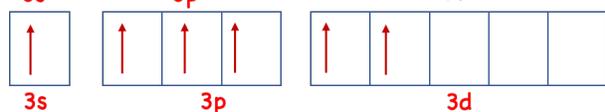


3 orbitales sp², 1 orbital 2p del B

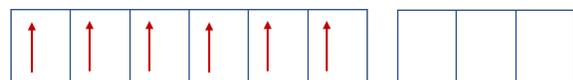


Estudieemos el caso de SF₆

S [Ne] 3s²3p⁴



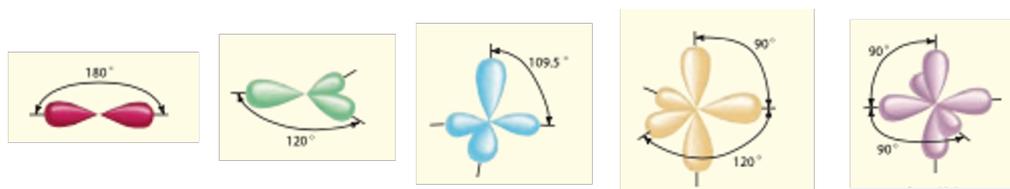
Promoción de dos e⁻ de los orbitales 3s y 3p a orbitales 3d



6 orbitales sp³d², 3 orbitales 3d vacíos del S

orbitales híbridos sp³d²

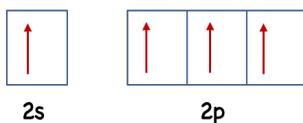
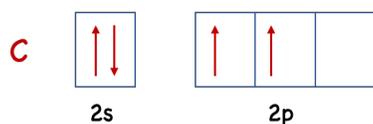
3d



Orbitales atómicos puros del átomo central	s, p	s, p, p	s, p, p, p	s, p, p, p, d	s, p, p, p, d, d
Hibridación del átomo central	sp	sp ²	sp ³	sp ³ d	sp ³ d ²
Número de orbitales híbridos	2	3	4	5	6
Disposición electrónica	Lineal	Plana trigonal	Tetraédrica	Bipirámide trigonal	Octaédrica
Ejemplo	BeCl ₂	BH ₃	CH ₄	PCl ₅	SF ₆

Tabla de la hibridación en función de la geometría molecular.

Una de las principales ventajas de la TEV es que permite explicar las diferencias entre enlaces sencillos, dobles y triples. Si nos fijamos en la molécula de eteno (C₂H₄), podemos determinar, a través de TRPECV, que se trata de una molécula plana trigonal. Esto corresponde a una hibridación sp². Por lo tanto, podemos proponer la siguiente promoción electrónica e hibridación:



Promoción de un e⁻ del orbital 2s al 2p

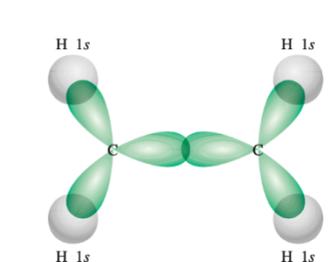


3 orbitales sp², 1 orbital 2p del C

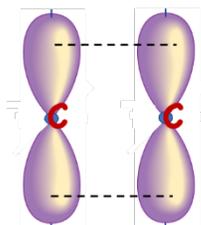
orbitales híbridos sp² 2p



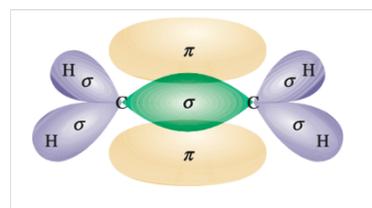
Esto implica, que habrá tres enlaces en los que participen los orbitales sp^2 de un carbono y un enlace distinto en el que participa un orbital $2p$ puro. De hecho, dos orbitales sp^2 del carbono interactúan con orbitales $1s$ de hidrógeno, mientras que el otro orbital sp^2 interactúa con un orbital sp^2 del otro átomo de carbono. Este tipo de enlaces, que se dan en el plano en el que se encuentran los núcleos, se denomina enlace **sigma** (σ). Los orbitales p puros, interactúan fuera de ese plano, lado a lado, y generan un enlace distinto que se denomina enlace **pi** (π).



Enlaces sp^2
Enlaces tipo σ



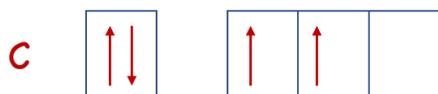
Orbitales $2p$
Enlaces tipo π



Representación del enlace
en la molécula C_2H_4

TEV explica correctamente porque en la molécula de C_2H_4 hay tres tipos de enlace diferentes.

Si nos fijamos ahora en el etino (C_2H_2), podemos hacer el mismo tipo de análisis. A partir de TRPECV, sabemos que la molécula es lineal, lo que corresponde a una hibridación sp .



2s

2p



2s

2p

Promoción de un e^- del orbital $2s$ al $2p$

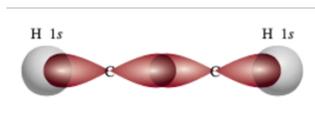


orbitales híbridos sp

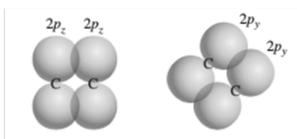
2p

2 orbitales sp , 2 orbitales $2p$ del **C**

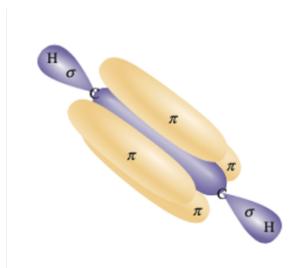
Esto implica, que habrá dos enlaces en los que participen los orbitales sp de un carbono y dos enlaces distintos en el que participan orbitales p puros. De hecho, un orbital sp del carbono interactúa con un orbital $1s$ de hidrógeno, mientras que el otro orbital sp interactúa con un orbital sp del otro átomo de carbono y forman enlaces tipo **sigma** (σ). Los orbitales p puros, interactúan fuera de ese plano, lado a lado, y generan dos enlaces tipo **pi** (π).



Enlaces sp
Enlaces tipo σ



Orbitales $2p_x$ y $2p_y$
Enlaces tipo π



Representación del enlace
en la molécula C_2H_2

TEV explica correctamente porque en C_2H_2 hay tres tipos de enlace diferentes.

La TEV se puede aplicar para describir el enlace covalente también en compuestos inorgánicos como los compuestos de coordinación.

Para recordar lo ya aprendido en Estructura de la Materia, busca más ejercicios resueltos en la plataforma AMyD: Ingresas y sigues estos menús:

- [Inicio](#)
- [Cursos](#)
- [Recursos por Profesor\(a\)](#)
- [Física y Química Teórica: Guías de estudio para exámenes extraordinarios](#)

O mejor ingresa directamente al siguiente enlace y busca en el documento la sección que te interesa:

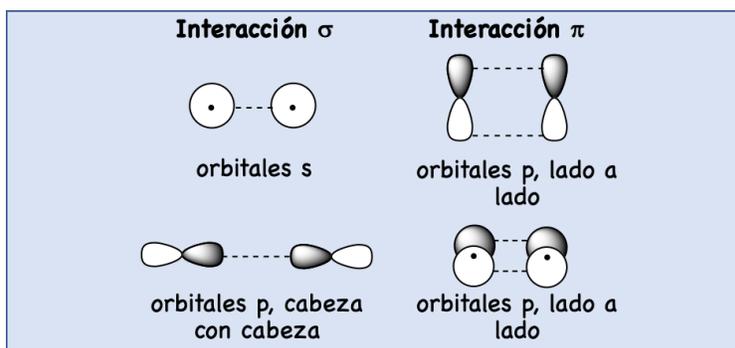
https://amyd.quimica.unam.mx/pluginfile.php/4981/mod_resource/content/4/Gu%C3%ADa%20examen%20extraordinario%20Estructura%20de%20la%20Materia.pdf

Teoría de orbitales moleculares (TOM).

Esta teoría, al igual que la TEV que acabamos de ver, también está basada en la mecánica cuántica y también combina linealmente orbitales para explicar los enlaces, pero lo hace de diferente forma. Veamos de forma simplificada cuáles son sus planteamientos.

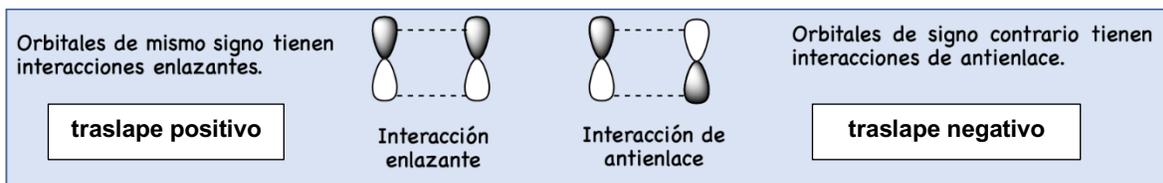
La interacción de dos **orbitales atómicos** de átomos vecinos puede darse si se cumplen dos condiciones:

- Los orbitales atómicos tienen la orientación apropiada y están lo suficientemente cerca. Deben tener **simetrías** similares.
- Para que la interacción sea apreciable deben además tener **energías** similares.

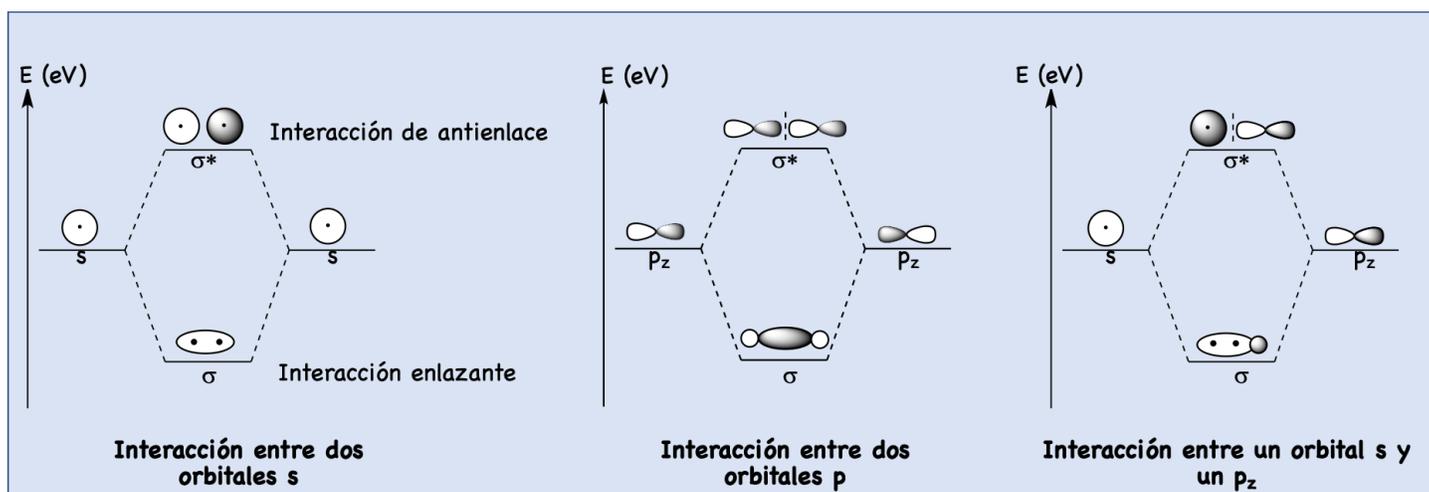




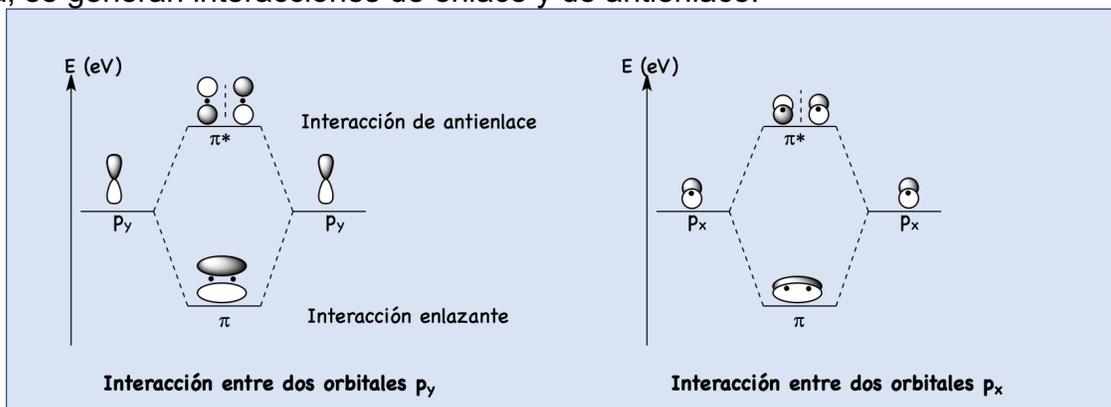
Como los orbitales son funciones matemáticas que forman parte de las soluciones de la ecuación de Schrödinger pueden sumarse o restarse. Si recuerdas tu curso de estructura de la materia, dependiendo de su orientación en el espacio, las funciones orbitales pueden sumarse, restarse o cancelarse dando origen a orbitales moleculares de enlace, de antienlace o de no-enlace respectivamente. Esto depende de si hay traslape positivo, negativo o nulo.



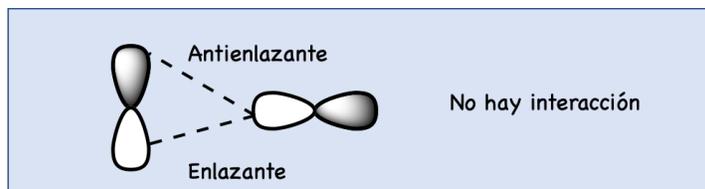
Los **orbitales moleculares (OMs)** son combinaciones lineales de orbitales atómicos (OAs): esto quiere decir que a partir de n OAs se formarán n OMs. En la interacción de tipo sigma dos OAs generan dos OMs, uno de enlace y uno de antienlace.



Los orbitales atómicos p paralelos en átomos vecinos pueden interactuar, se trata de una interacción de tipo pi (π). Las interacciones pi, no ocurren entre núcleos sino en las regiones a los costados. De igual forma, se generan interacciones de enlace y de antienlace.



Existen también interacciones llamadas no-enlazantes, en las que hay a la vez una interacción enlazante y una antienlazante.



Diagramas de orbitales moleculares.

Los diagramas de orbitales moleculares son herramientas que nos permiten extraer información importante acerca de una molécula. En este curso presentaremos solamente diagramas de orbitales moleculares para moléculas diatómicas, aunque pueden aplicarse a las moléculas poliatómicas en general.

Para construir estos diagramas se propone la siguiente metodología:

- 1) Escribir la configuración electrónica de cada átomo.
- 2) Dibujar una escala de energía.
- 3) Identificar los orbitales atómicos y revisar sus energías para colocarlos en la escala de energía.

Sólo nos enfocaremos en los orbitales de valencia.

- 4) Colocar los electrones en sus orbitales atómicos.
- 5) Generar los orbitales moleculares sabiendo que habrá tantos OM como haya OA.
- 6) Llenar con los electrones los diferentes OMs siguiendo el principio de construcción progresiva (Aufbau), el principio de exclusión de Pauli y la regla de máxima multiplicidad de Hund.

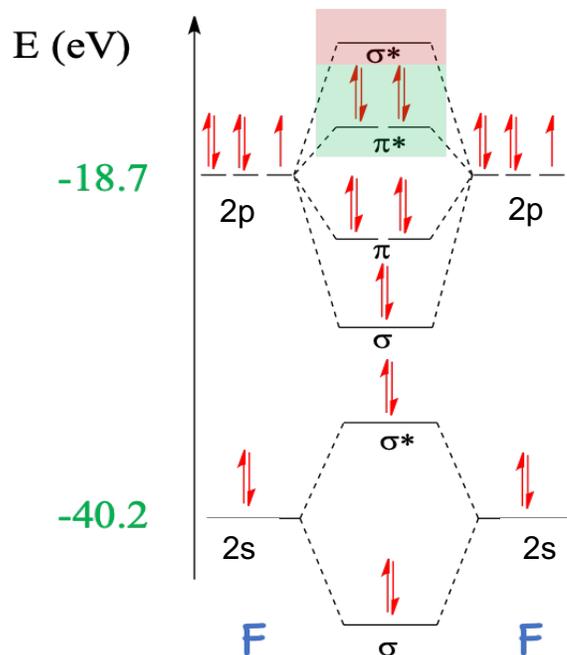
Veamos el caso de la molécula de flúor (F_2). La configuración electrónica del flúor es: $[He] 2s^2 2p^5$. Consideraremos solamente al orbital 2s y los 3 orbitales 2p ya que son estos los orbitales en los que se encuentran los electrones de valencia de los átomos de flúor.

En la siguiente tabla de valores de energía se resaltan los valores para los orbitales del flúor:

Número atómico	Elemento	Energía potencial orbital (eV)		
		1s	2s	2p
1	H	-13.6		
2	He	-24.6		
3	Li		-5.4	
4	Be		-9.3	
5	B		-14.0	-8.3
6	C		-19.4	-10.7
7	N		-25.6	-13.2
8	O		-32.4	-15.9
9	F		-40.2	-18.7
10	Ne		-48.5	-21.6

Tabla de la energía de orbitales atómicos.

Se construye entonces el diagrama de orbitales moleculares:



Como se puede observar, a partir de 8 orbitales atómicos, se generan 8 orbitales moleculares: 4 son orbitales de enlace y 4 son orbitales de antienlace. Los orbitales p de misma energía, se conocen como orbitales degenerados. Es importante resaltar que la interacción s es más estabilizante que la interacción p y por eso es de menor energía.

El llenado de los orbitales moleculares sigue el Principio de construcción progresiva, es decir que se llenan primero los orbitales de menor energía y luego se van llenando los orbitales por energía creciente. Un orbital se llena con dos electrones y estos cumplen el principio de exclusión de Pauli. El principio de exclusión de Pauli dice que, en un mismo átomo o molécula no puede haber dos electrones con los mismos 4 números cuánticos, por lo que dos electrones en el mismo orbital deben tener espines contrarios. En orbitales degenerados, los electrones cumplen la regla de máxima multiplicidad de Hund la cual implica que primero se acomodan los electrones en distintos orbitales degenerados quedando desapareados antes de aparearse en el mismo orbital.

De esta forma obtuvimos el diagrama de orbitales moleculares para la molécula de flúor, F_2 .

A partir de estos diagramas se puede obtener información valiosa de las moléculas. El orden de enlace permite conocer el número de enlaces que se forman entre los dos átomos y se calcula mediante la ecuación siguiente:

$$OE = \frac{n_{\text{electrones de enlace}} - n_{\text{electrones de antienlace}}}{2} = \frac{8 - 6}{2} = 1$$

Por lo que podemos concluir que la molécula de flúor tiene un enlace sencillo.

En la figura se resaltan dos orbitales de particular interés: los **orbitales frontera**. El **LUMO** (Lowest Unoccupied Molecular Orbital): el OM desocupado de más baja energía; y el **HOMO** (Highest Occupied Molecular Orbital): el OM ocupado de más alta energía. Estos orbitales, al igual que la diferencia de energía HOMO-LUMO, permiten predecir el tipo de reactividad que tendrá la molécula.



También, podemos determinar sus propiedades magnéticas: en este ejemplo del F_2 , al no haber electrones desapareados en el HOMO se trata de una molécula diamagnética.

El segundo caso de estudio es el de la molécula de nitrógeno (N_2). La metodología para la construcción del diagrama de orbitales moleculares es idéntica. Sin embargo, hay una diferencia fundamental.

Puesto que las energías entre los orbitales 2s y 2p del nitrógeno son mucho más pequeñas que en el caso del flúor, se da una interacción entre el orbital 2s y $2p_z$ situado en el eje internuclear. Son dos orbitales de simetría compatible y, en este caso, de energía compatible. La interacción entre los orbitales 2s y $2p_z$ desestabiliza el orbital molecular σ_{2p} haciendo que los orbitales moleculares p tengan menor energía. Se produce entonces una inversión en la energía de los orbitales. Como consecuencia, el diagrama de OM cambia:

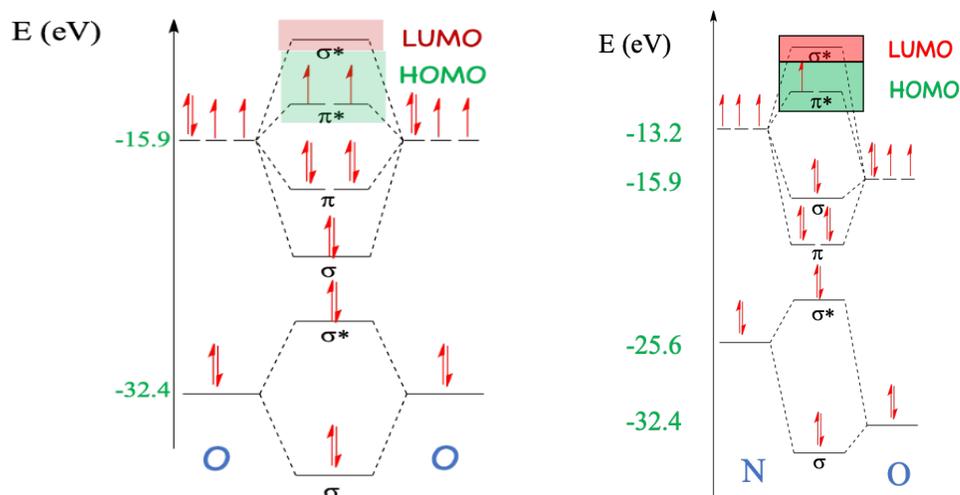
Esta inversión ocurre también para B, C y N. En el caso de O y F la diferencia de energía entre los orbitales 2s y $2p_z$ es demasiado grande y esta inversión no ocurre.

El llenado del diagrama de OM confirma que el enlace en la molécula de nitrógeno (N_2) es un triple enlace y que la molécula es diamagnética.

Ejercicio: Construye el diagrama de orbitales moleculares para las moléculas de O_2 y NO. Calcula cuál es el orden de enlace en cada caso y si son moléculas diamagnéticas o paramagnéticas.

Respuesta:

Ambas son moléculas paramagnéticas. Mientras que O_2 tiene un orden de enlace de 2, la molécula de NO tiene un orden de enlace 2.5, lo que se explica por la presencia de un radical.



Para construir diagramas de OM de moléculas heteronucleares, el procedimiento es el mismo, solamente hay que tener cuidado al acomodar los orbitales atómicos en la escala de acuerdo con su energía relativa. En los diagramas de OM de iones moleculares, debe tomarse en cuenta la carga para determinar el número de electrones totales.

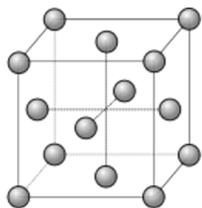
Enlace metálico.

Redes metálicas.

Los metales tienen una estructura cristalina simple en la que cada punto reticular lo ocupa un átomo



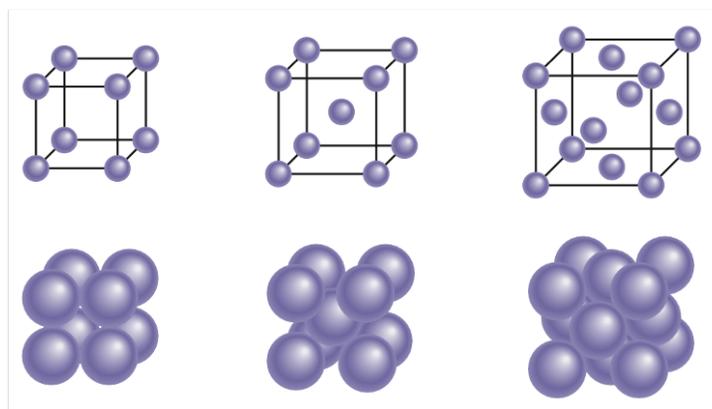
del mismo metal. La figura siguiente es un ejemplo.



Estructura metálica cristalina

Empaquetamiento de esferas:

El arreglo más eficiente de las esferas, llamado empaquetamiento compacto, sucede cuando se optimiza al máximo el espacio entre esferas. Por ejemplo, en la celda cúbica simple y cúbica centrada en el cuerpo, hay más espacio vacío que en la celda cúbica centrada en las caras.



Cúbica simple

Cúbica centrada
en el cuerpo

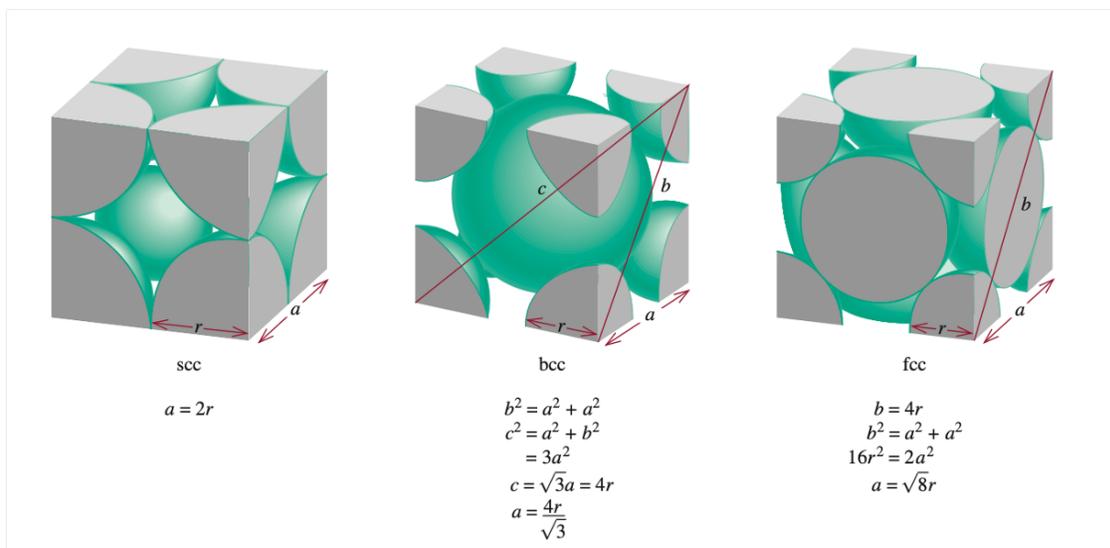
Cúbica centrada
en las caras

Representación cúbica del acomodo de esferas rígidas.

Dado que las celdas unitarias son adyacentes unas con otras, los átomos están compartidos entre varias celdas. El número de esferas por celda va a depender de la estructura de la celda. En una celda cúbica, las esferas de los vértices se comparten entre 8 celdas, las de las aristas entre 4 y las de las caras entre 2. De esta manera en una celda cúbica simple hay el equivalente de una esfera completa.

En la celda cúbica centrada en el cuerpo, hay el equivalente de dos esferas. Y, en la celda cúbica centrada en las caras, hay el equivalente de 4 esferas.

Según el tipo de empaquetamiento compacto de la celda, hay una relación específica entre la longitud de la arista de la celda y el radio de la esfera. A partir de conocer el tipo de estructura cristalina de un retículo, se puede determinar el radio atómico o iónico de las entidades que lo conforman.



Representación cúbica del acomodo de esferas rígidas y la relación de la arista de la celda con el radio de la esfera.

Si conocemos la estructura cristalina de un material y medimos experimentalmente su densidad, lo cual es bastante sencillo, podemos determinar el radio de las entidades que conforman el retículo. Supongamos que el oro metálico (Au) cristaliza en una estructura cúbica compacta, es decir cúbica centrada en las caras, y que tiene una densidad de 19.3 g/cm^3 .

Conocemos la relación que existe entre la longitud de la arista de la celda unitaria y el radio:

$$a = r\sqrt{8}$$

Para determinar la longitud de la arista de un cubo, basta con determinar el volumen, puesto que:

$$V = a^3 \text{ al despejar la variable } a \text{ queda } a = \sqrt[3]{V}$$

El volumen del cubo puede obtenerse a partir de la densidad y de la masa. La masa de una celda unitaria depende del número de átomos en la celda. Al tratarse de una celda cúbica centrada en las caras, hay 4 átomos de oro por celda unitaria. Puesto que conocemos la masa de un mol de átomos de oro y el número de átomos contenidos en un mol, la masa es:

$$m_{\text{celda unitaria}} = \frac{n_{\text{átomos por celda}} \times MM_{\text{Au}}}{N_A} = \frac{4 \times 197}{6.022 \times 10^{23}} = 1.31 \times 10^{-21} \text{ g/celda unitaria}$$

El volumen se obtiene entonces a partir del valor de densidad:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{1.31 \times 10^{-21}}{19.3} = 6.78 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$a = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{6.78 \times 10^{-23}} = 4.08 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$r = \frac{a}{\sqrt{8}} = \frac{4.08 \times 10^{-8}}{\sqrt{8}} = 1.44 \times 10^{-8} \text{ cm} = 144 \text{ pm}$$

Ejercicio: La plata cristaliza en una celda cúbica centrada en las caras. Si la longitud de la arista de la celda unitaria es 408.7 pm, ¿cuál es la densidad de la plata?



Resolución:

A partir de la longitud de la arista, se puede determinar el volumen de la celda unitaria:

$$V_{\text{celda unitaria}} = a^3 = (4.087 \times 10^{-8})^3 = 6.827 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

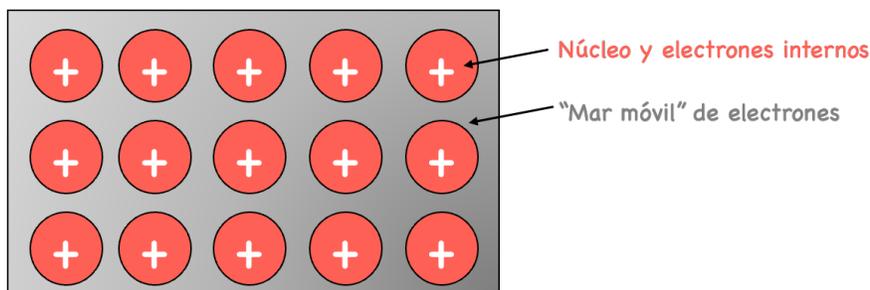
Dado que se trata de una celda cúbica centrada en las caras, hay cuatro átomos de plata por cada celda. La masa de la celda es entonces:

$$m_{\text{celda unitaria}} = \frac{n_{\text{átomos por celda}} \times MM_{\text{Ag}}}{N_a} = \frac{4 \times 107.87}{6.022 \times 10^{23}} = 7.16 \times 10^{-22} \text{ g/celda unitaria}$$

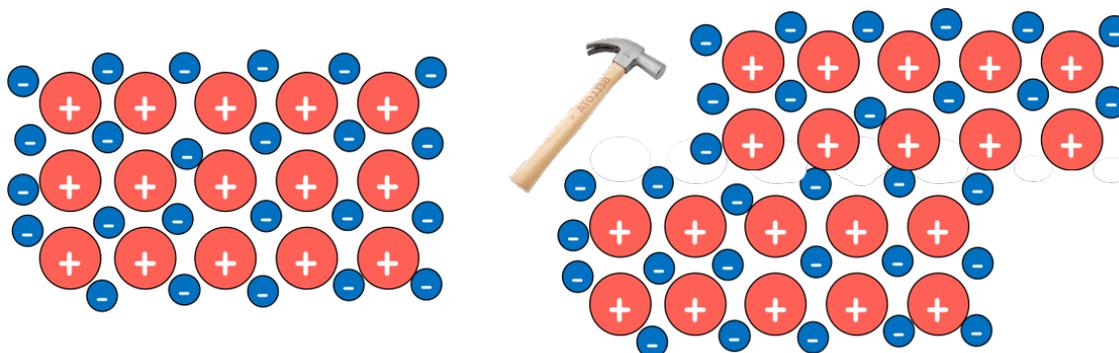
Finalmente, la densidad es:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{7.16 \times 10^{-22}}{6.827 \times 10^{-23}} = 10.5 \text{ g/cm}^3$$

Si realizáramos un corte transversal del metal, lo que tendríamos esencialmente es una serie de núcleos cargados positivamente y un mar de electrones alrededor:



Los electrones se encuentran deslocalizados en todo el cristal. Este libre movimiento de los electrones permite explicar algunas de las propiedades de los metales. La conductividad eléctrica y la conductividad térmica de los metales se explica porque los electrones pueden moverse libremente a través del material. Al golpear un trozo de metal, no cambia la atracción entre las placas de núcleos y electrones. El material puede entonces deformarse sin romperse ya que el **mar de electrones** se reorganiza a la nueva forma y mantiene la estabilidad. Esto explica que los metales sean dúctiles y maleables.



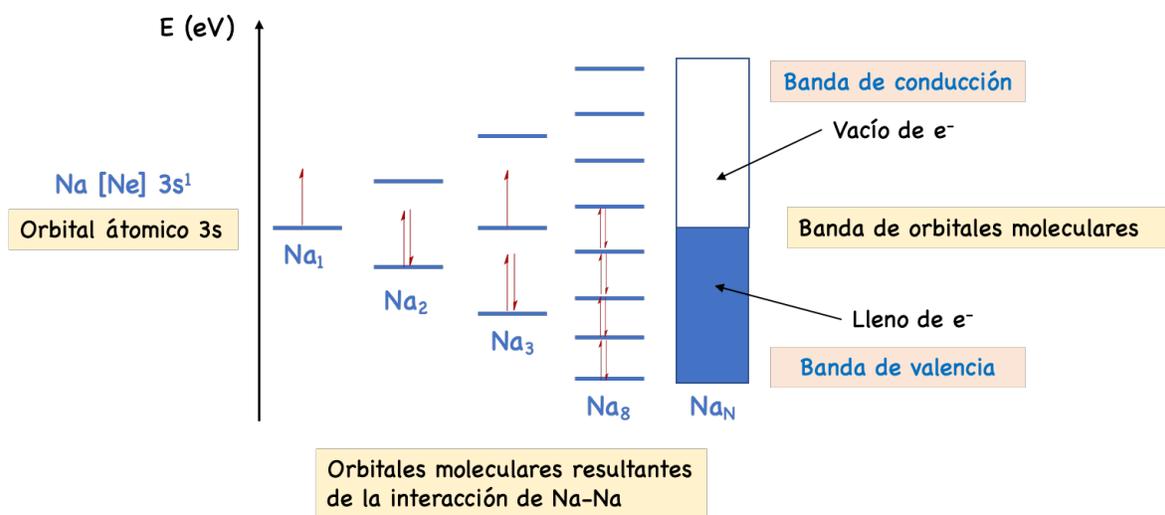
Representación del efecto de una deformación en un metal.



Este es un modelo relativamente sencillo y útil pero muy simplista, veamos otro modelo.

Introducción a la teoría de bandas cualitativa.

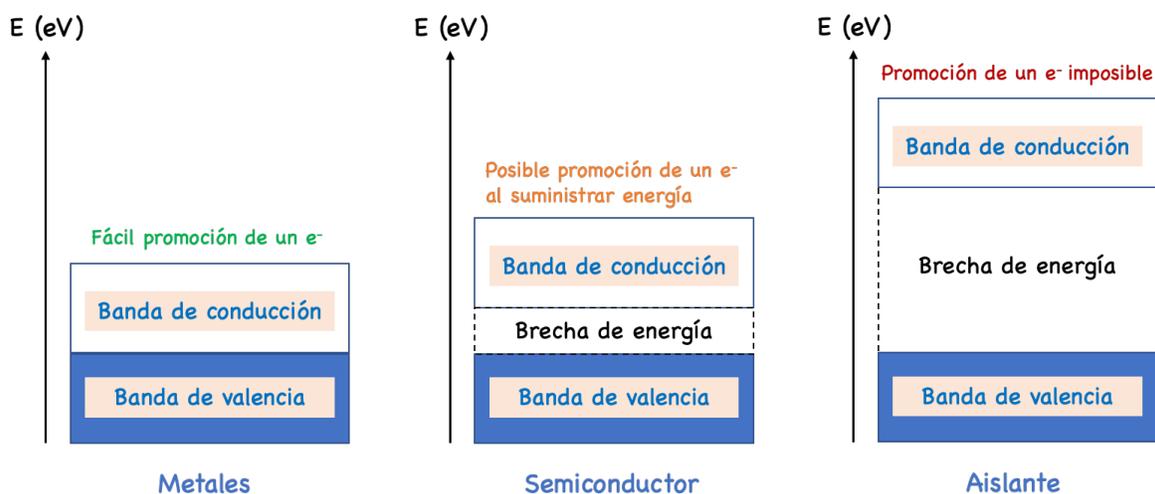
El diagrama de orbitales moleculares del Na_2 , permite mostrar que se forma un orbital molecular de enlace lleno y un orbital molecular de antienlace vacío. Sin embargo, la molécula de Na_2 no existe, se trata de muchos átomos de sodio unidos unos con otros. Si analizamos el enlace de n átomos de sodio, lo que tenemos es una banda de orbitales moleculares llenos de electrones y una banda de orbitales vacíos. Estas bandas de orbitales moleculares se llaman bandas de valencia (llena de electrones) y banda de conducción (vacía de electrones).



Representación de los orbitales moleculares para el sodio metálico.

En los metales, la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción es nula y se denomina nivel de Fermi. Esta diferencia energética insignificante permite que un electrón pueda pasar a la banda de conducción y regresar a la banda de valencia sin problemas. Lo que explica satisfactoriamente que los metales conduzcan bien la corriente eléctrica.

Cuando se comparan metales, semiconductores y aislantes, lo que cambia es la diferencia de energía entre las dos bandas. Mientras que en los metales hay una fácil promoción de electrones, en los semiconductores esta promoción puede ocurrir al suministrar una cierta cantidad de energía, y en los aislantes la promoción no es posible.



Representación de las bandas de valencia y conducción para diferentes materiales.

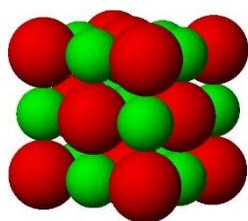
Este modelo explica satisfactoriamente si los materiales conducen o no la corriente eléctrica. No está limitado a metales.

Enlace iónico.

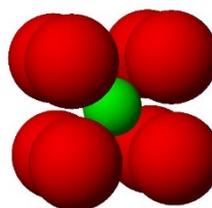
Redes iónicas: empaquetamiento, relación de radios y estabilidad.

Como se mencionó anteriormente, no todas las sustancias están formadas por moléculas. Los compuestos iónicos, por ejemplo, están formados por interacciones electrostáticas de cationes y aniones que generan una red cristalina tridimensional estable en la que se maximizan las atracciones y se minimizan las repulsiones mediante interacciones multidireccionales. El enlace iónico se presenta en átomos con baja energía de ionización que interactúan con átomos con altas afinidades electrónicas.

El modelo iónico supone que los iones de la red se comportan como esferas rígidas cargadas eléctricamente. Los compuestos iónicos acomodan geoméricamente estas esferas para formar una estructura tridimensional ordenada y estable llamada red cristalina iónica.



NaCl



CsCl

En las figuras anteriores se representan dos fragmentos de la red cristalina del cloruro de sodio y del cloruro de cesio. A diferencia del empaquetamiento metálico, el empaquetamiento iónico es afectado por tres factores importantes: la relación de tamaños entre cationes y aniones, las cargas eléctricas



que tienen y la polarización de los iones. Esto determinará cuál es el arreglo tridimensional en el que se logrará la máxima estabilidad de la red.

Energía de red (U_0). Modelo de Born-Landé y modelo de Kapustinskii.

La estabilidad de los compuestos iónicos se puede determinar a partir de la **energía reticular** o **energía de red** cristalina. Hay dos definiciones al respecto.

Definición 1. La mayoría de los autores en química la definen como la energía que se libera cuando se forma un mol de un cristal iónico a partir de sus iones en estado gaseoso. Cómo se forman enlaces es un proceso exotérmico y sus valores siempre son negativos (Huheey).

Definición 2. Otros autores la definen a la inversa, como la energía necesaria para separar por completo un mol de un compuesto iónico sólido en sus iones en estado gaseoso. Aquí los enlaces se rompen por lo que el proceso resulta endotérmico y siempre da valores positivos (Atkins).

En esta guía proponemos emplear el término **energía de red (U_0)** para referirse a la definición 1, y el término **energía reticular (E_{ret})** para referirse a la definición 2.

La energía de red no se puede determinar directamente, sin embargo, se puede calcular. Puesto que se trata de una interacción electrostática entre iones, esta energía se puede determinar a partir de la ley de Coulomb.

Modelo de Born-Landé

El modelo de Born-Landé está basado en dicha ley y toma en cuenta dos tipos de interacción: una interacción atractiva y una interacción repulsiva. La suma de ambas interacciones permite determinar la energía de red:

$$U_0 = \frac{ANQ_{catión}Q_{anión}e^2}{4\pi\epsilon_0d_0} \left(1 - \frac{1}{\bar{n}}\right)$$

Donde:

- U_0 es la energía de red expresada en kJ/mol.
- A es la constante de Madelung, un parámetro geométrico que se calcula tomando en cuenta las interacciones de atracción y repulsión de las cargas en función de la geometría del cristal.
- N es el número de Avogadro.
- Q es la carga, con su valor y signo correspondientes: positivo (catión), negativo (anión).
- e es la carga elemental, la carga que posee un electrón.
- ϵ_0 es la permitividad del vacío.
- d_0 es la suma de los radios iónicos del catión y del anión.
- \bar{n} es el promedio de los números de Born para el catión y el anión.

Al agrupar los valores de las constantes A , N , e y ϵ_0 se obtiene la ecuación siguiente en donde la distancia d_0 debe estar expresada en picómetros:

$$U_0 = \frac{139000 \cdot A \cdot Q_{catión} \cdot Q_{anión}}{d_0} \left(1 - \frac{1}{\bar{n}}\right)$$



GUÍA PARA EL EXAMEN EXTRAORDINARIO
Química Inorgánica I (clave 1310)



Configuración	Ión	n
[He]	Li ⁺ , H ⁻	5
[Ne]	Na ⁺ , Mg ²⁺ , Al ³⁺ , F ⁻ , O ²⁻	7
[Ar] o 3d ¹⁰	K ⁺ , Ca ²⁺ , Cl ⁻ , S ²⁻ , Cu ⁺	9
[Kr] o 4d ¹⁰	Rb ⁺ , Sr ²⁺ , Br ⁻ , Ag ⁺	10
[Xe] o 5d ¹⁰	Cs ⁺ , Ba ²⁺ , I ⁻ , Au ⁺	12

Números de Born (n) en función de la configuración electrónica de los iones.

Estructura tipo:	Empaquetamiento	Constante de Madelung
NaCl Sal de roca o sal gema	cúbico (ccp) NC= 6	1.74756
CsCl	cúbico (bcc) NC= 8	1.76267
ZnS Esfalerita ó blenda de zinc	cúbico (ccp) NC= 4	1.63806
ZnS Wurtzita	hexagonal (hcp) NC= 4	1.64132
CaF ₂ Fluorita	cúbico (ccp) NC= 8	2.51939
TiO ₂ Rutilo	hexagonal (hcp)	2.408
SiO ₂ Cristobalita	cúbico (ccp)	2.298
α-Al ₂ O ₃ Corundo	hexagonal (hcp)	4.1719

Constantes de Madelung (A) para algunos arreglos cristalinos.

Para determinar la **energía de red** del NaCl:

$$U_0 = \frac{(139000) \cdot (1.74756) \cdot (+1)_{\text{catión}} \cdot (-1)_{\text{anión}}}{98 + 181} \left(1 - \frac{1}{8}\right) = -761.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Este valor teórico es muy cercano al reportado con base en datos experimentales para el cloruro de sodio (-770 kJ/mol). El porcentaje de error es 1.06%. Este modelo es muy poderoso, tomando en cuenta que se basa en la ley de Coulomb y algunas simples consideraciones geométricas y no utiliza mecánica cuántica. Pero tiene limitaciones, una de ellas es que no siempre es posible conocer la constante de Madelung para todos los cristales. Más adelante veremos otras limitaciones de este modelo.

Modelo de Kapustinskii

Kapustinskii propuso reemplazar A y \bar{n} en el modelo de Born-Landé por un parámetro de empaquetamiento. Observó que los iones, dependiendo de su tamaño, se empaquetan de diferente manera. Y su tamaño está relacionado con el número de iones en la fórmula.



$$U_0 = \frac{120200 \cdot v \cdot Q_{\text{catión}} \cdot Q_{\text{anión}}}{d_0} \left(1 - \frac{34.5}{d_0}\right)$$

Donde:

- U_0 es la energía de red expresada en kJ/mol.
- Q es la carga, ya sea la carga del catión (positiva) o la del anión (negativa).
- v es el número de iones en la fórmula.
- d_0 es la suma de los radios iónicos expresada en picómetros.

Si determinamos la energía de red para NaCl:

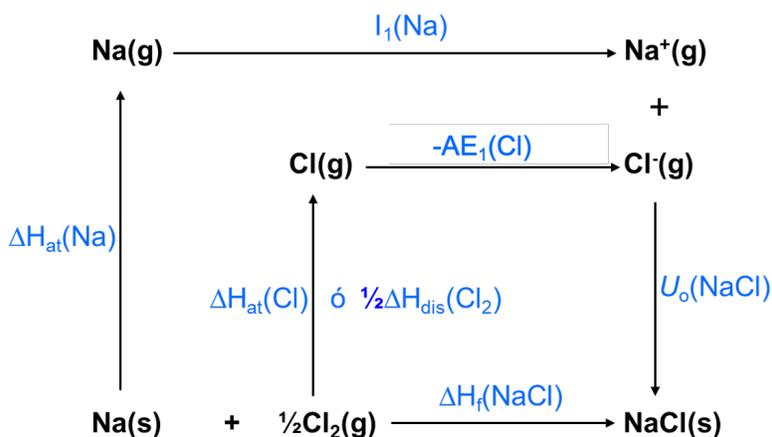
$$U_0 = \frac{(120200) \cdot (2) \cdot (+1)_{\text{catión}} \cdot (-1)_{\text{anión}}}{98 + 181} \left(1 - \frac{34.5}{98 + 181}\right) = -755.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Este modelo, aún más sencillo que el anterior, permite determinar la energía de red del cloruro de sodio con un error de 1.9% y no requiere conocer la constante de Madelung.

Sin embargo, ninguno de los dos modelos explica por qué unos compuestos se forman y otros no. Podemos determinar la energía de red del cloruro de litio(II) mediante el modelo de Kapustinskii, y obtenemos una energía de -1492 kJ/mol. A pesar de que esa energía de red es muy grande, el compuesto no existe.

Ciclos de Born-Haber y sus aplicaciones.

Un ciclo de Born-Haber relaciona parámetros termodinámicos de compuestos iónicos mediante la aplicación de la **Ley de Hess**. La cual establece que la energía involucrada para obtener un compuesto en su estado de referencia, es decir, su entalpía de formación (ΔH_f), es independiente de las rutas empleadas para su obtención.



$$\Delta H_f(\text{NaCl}) = \Delta H_{\text{at}}(\text{Na}) + \Delta H_{\text{at}}(\text{Cl}) + I_1(\text{Na}) - AE(\text{Cl}) + U_0(\text{NaCl})$$

La ley de Hess aplicada a la formación del cloruro de sodio.

En el ciclo anterior se pueden distinguir dos reacciones que llegan al mismo producto final. La reacción horizontal de hasta abajo se conoce como la reacción de formación puesto que los reactivos se encuentran en su estado estándar o de referencia. La reacción vertical del lado derecho también llega al cloruro de sodio sólido, pero a partir de los iones en estado gaseoso.



Obtener los iones en estado gaseoso requiere realizar previamente otros procesos como la atomización del sodio metálico, la disociación del cloro molecular y la ionización de ambos para tenerlos en el estado de oxidación requeridos. La ley de Hess garantiza que la energía total involucrada en este proceso, llamémoslo *proceso largo*, debe ser igual a la de la reacción de formación la cual se realiza en un solo paso.

Si ponemos los datos termodinámicos requeridos a partir de tablas de datos experimentales para el cloruro de sodio, la ecuación anterior queda:

$$\Delta H_f(\text{NaCl}) = \Delta H_{\text{at}}(\text{Na}) + \Delta H_{\text{at}}(\text{Cl}) + I_1(\text{Na}) - AE(\text{Cl}) + U_0(\text{NaCl})$$

$$\Delta H_f(\text{NaCl}) = 107 + 122 + 496 - 349 + (-761.8) = -385.8 \text{ kJ/mol}$$

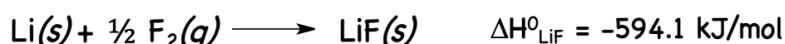
Este valor es cercano al valor experimental obtenido calorimétricamente que es de -410.9 kJ/mol. La diferencia se explica porque usamos una energía de red teórica, basada en el modelo de Born-Landé. Sin embargo, logramos obtener un valor que por su signo negativo y su magnitud es claramente exotérmico lo que nos indica que se libera energía cuando se forma el NaCl, es decir, su formación está energéticamente favorecida. Este criterio nos permite predecir la existencia o no existencia de un compuesto.

Los ciclos de Born-Haber también se pueden aplicar para obtener valores de energías de red experimentales y compararlas con las de nuestros dos modelos teóricos.

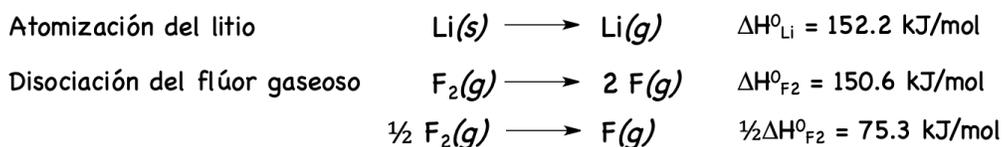
Veamos un ejemplo de la ley de Hess aplicada a la formación del fluoruro de litio: LiF.

Metodología para el cálculo de energía reticular utilizando el ciclo de Born-Haber:

1) Se escribe la reacción que da origen al compuesto iónico, y su energía que es ΔH_f

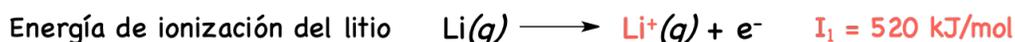


2) Se escriben las reacciones que permiten obtener los átomos en estado gaseoso, en su estado neutro, y se anotan sus energías.



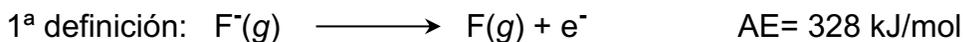
3) Se escriben las reacciones de ionización (I_n) del catión y se buscan en tablas sus respectivos valores. Recuerda que puede haber una o más ionizaciones sucesivas hasta obtener la carga del catión que se requiera en la fórmula.

En este ejemplo solamente se requiere la 1ª ionización del litio:



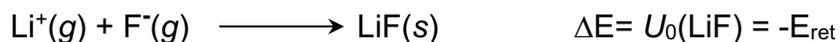


- 4) Se escriben las reacciones de ionización del anión (AE_n) y se buscan en tablas los valores de las afinidades electrónicas. También aquí puede requerirse más de una.
La afinidad electrónica, también llamada energía de ionización cero, se define, según la *IUPAC*, como la energía de ionización de un anión en fase gaseosa ($X^-(g) \rightarrow X(g) + e^-$, en general de signo positivo) aunque también puede definirse como la energía liberada cuando un átomo en fase gaseosa gana un electrón ($X(g) + e^- \rightarrow X^-(g)$, generalmente de signo negativo).
En esta guía usaremos la primera definición para la afinidad electrónica AE . Por ejemplo, para el flúor:

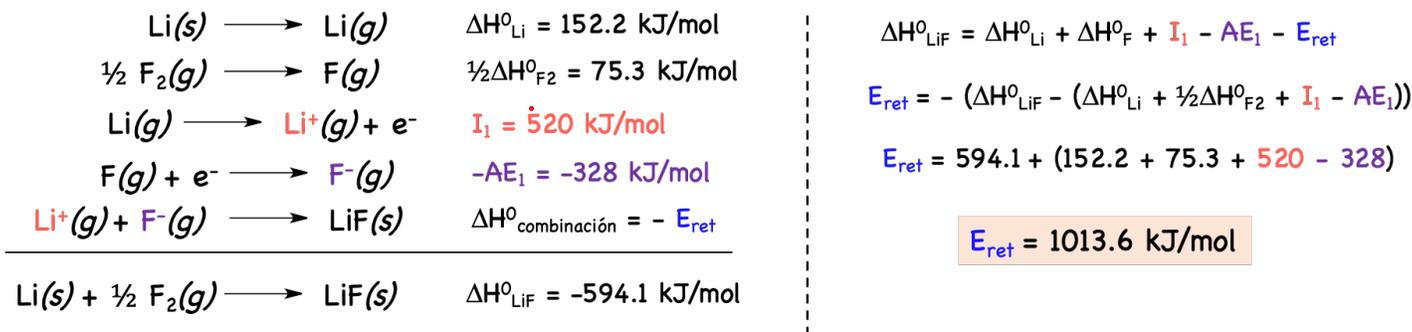


Algunos profesores prefieren la segunda definición y su uso implica cambiar los signos donde corresponda y así se obtienen exactamente los mismos resultados.

- 5) Se plantea la reacción de combinación del anión y del catión, su energía corresponde la energía de red U_0 , o lo que es lo mismo, al opuesto de la energía reticular, E_{ret} . (Recuerda la reacción vertical de la derecha en el diagrama del ciclo)



- 6) Se determina la energía reticular despejándola de la fórmula de la ley de Hess.



Ejercicio:

- 1) Determina la energía reticular de $NaCl_2$ utilizando el modelo de Kapustinskii y después determina su entalpía de formación utilizando el ciclo de Born Haber.
Datos: La energía de sublimación del sodio es 107 kJ/mol y sus primeras dos energías de ionización son 494 y 4562 kJ/mol. La energía de disociación del cloro gas es 240 kJ/mol, su primera y segunda afinidades electrónicas suman -698 kJ/mol. Busca los radios iónicos en picómetros en una tabla periódica.

Resolución:



GUÍA PARA EL EXAMEN EXTRAORDINARIO
Química Inorgánica I (clave 1310)

$$E_{\text{ret}} = - \frac{120200 \cdot v \cdot Q_{\text{catión}} \cdot Q_{\text{anión}}}{r_0} \left(1 - \frac{34.5}{r_0}\right)$$

Ecuación de Kapustinskii

v es el número de iones por fórmula:
{NaCl₂} v = 3

$$r_0 = 98 + 181 = 279 \text{ pm}$$

$$E_{\text{ret}} = - \frac{120200 (3) (2) (-1)}{279} \left(1 - \frac{34.5}{279}\right)$$

$$E_{\text{ret}} = 2265 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^{\circ}_{\text{NaCl}_2} = \Delta H^{\circ}_{\text{Na}} + \Delta H^{\circ}_{\text{Cl}_2} + I_1 + I_2 - 2AE_1 - E_{\text{ret}}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{NaCl}_2} = 107 + 240 + 494 + 4562 - 698 - 2265$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{NaCl}_2} = 2440 \text{ kJ/mol}$$

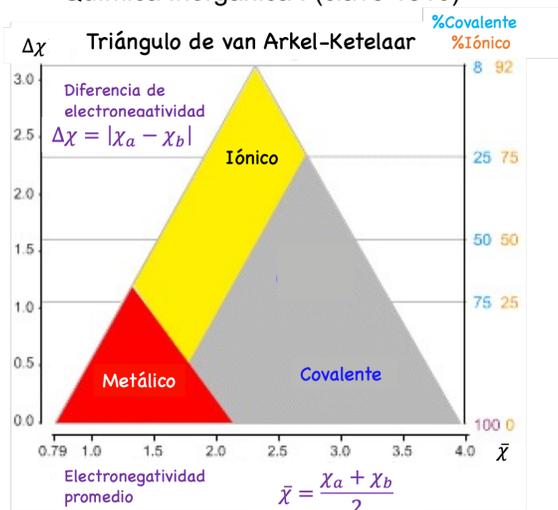
Si la entalpía de formación es positiva,
la reacción es endotérmica

Termodinámicamente imposible porque la entalpía de formación es mayor que la energía reticular.

Puesto que la entalpía de formación es mayor que la energía reticular, significa que se necesita más energía para formar el sólido iónico que la energía necesaria para descomponerlo por completo en sus iones. Por lo tanto, el dicloruro de sodio NaCl₂ no puede existir.

Carácter covalente del enlace iónico, los límites de un modelo.

La diferencia de electronegatividad aporta información acerca del carácter del enlace. En general si es mayor a 1.7, el compuesto se considera iónico, si es menor a 1.7 se considera covalente, y si es igual a 0 puede ser covalente o metálico. Pero ¿qué pasa con aquellos sistemas intermedios? Anton van Arkel y Jan Ketelaar junto a otros autores propusieron el uso de triángulos que permiten decir qué tan iónico, covalente o metálico es un compuesto. En el eje de las ordenadas se coloca la diferencia de electronegatividad y en las abscisas se coloca el promedio de electronegatividades. De esta manera, se puede situar al compuesto con un cierto porcentaje de carácter iónico, covalente y metálico.



Representación del triángulo de van Arkel-Ketelaar.

Ejercicio: Determina el carácter covalente y el carácter iónico del óxido de boro (B_2O_3).

Resolución: $\Delta\chi = |\chi_B - \chi_O| = |2 - 3.4| = 1.4$; $\bar{\chi} = \frac{\chi_B + \chi_O}{2} = \frac{2 + 3.4}{2} = 2.7$

Gráficamente, podemos ubicar el óxido de boro en el triángulo. El compuesto es mayoritariamente covalente, aunque tiene un carácter iónico de alrededor de 40%. Conviene aclarar aquí que este criterio es solamente una referencia no un indicador estricto.

En realidad, el que un compuesto no se manifieste como típicamente iónico o covalente es una evidencia de lo limitados de nuestros modelos. Sabemos que los iones no son pelotitas rígidas indeformables como supone el modelo iónico. Por lo tanto, un compuesto es más iónico mientras más se comporte de acuerdo con el simple modelo electrostático iónico que se ha presentado aquí. Es decir, mientras más se asemejen las entalpías de formación experimentales con las calculadas teóricamente, mayor será el carácter iónico del compuesto.

Enlace coordinado.

Enlace covalente coordinado. Aductos ácido-base de Lewis.

En un enlace covalente, cada átomo aporta un electrón para formar un enlace. En el enlace de coordinación, una sola especie aporta el par electrónico. El **ácido de Lewis**, generalmente un metal de transición, es una entidad deficiente de electrones que acepta un par electrónico. La base de Lewis es una entidad con electrones disponibles, que puede cederlos para generar un **aducto de Lewis** o compuesto de coordinación.

Compuestos de coordinación: número de coordinación, tipos de ligantes, nomenclatura básica, isomerías, efecto quelato.

Un compuesto de coordinación se da entonces entre un metal de transición M y un ligante L capaz de donar un par electrónico al metal. Existen diferentes tipos de ligantes, que se pueden clasificar



según su **denticidad**. La denticidad (dentis=diente) es el número de átomos de un ligante capaces de unirse al átomo metálico. Hay ligantes monodentados como el amoníaco (NH_3), el agua (H_2O) o los halogenuros (X^-), bidentados como la etilendiamina ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) y el oxalato ($^-\text{OOC}\text{COO}^-$), tridentados, tetradentados, etc. La formación del enlace M-L modifica las propiedades fisicoquímicas, así como las propiedades redox de los compuestos de coordinación.

Para la formulación de los compuestos de coordinación, se escribe primero el catión y después el anión. Entre corchetes rectangulares se escribe el aducto de Lewis. Primero se coloca el símbolo del catión metálico central y después los ligantes entre paréntesis indicando el número de ligantes enlazados al metal. Cuando la fórmula de un ligante es muy extensa se recurre a su abreviación, por ejemplo, etilendiamina se escribe (en) y oxalato (ox). De esta manera un compuesto de coordinación dicatiónico de hierro con ligantes etilendiamina (en), tiocianato y tres moléculas de agua, cuyo **contraion** es el cloruro, se escribiría:



Para determinar la carga del metal en un compuesto de coordinación, hace falta identificar la carga del contra ion y la carga de los ligantes. En este caso:

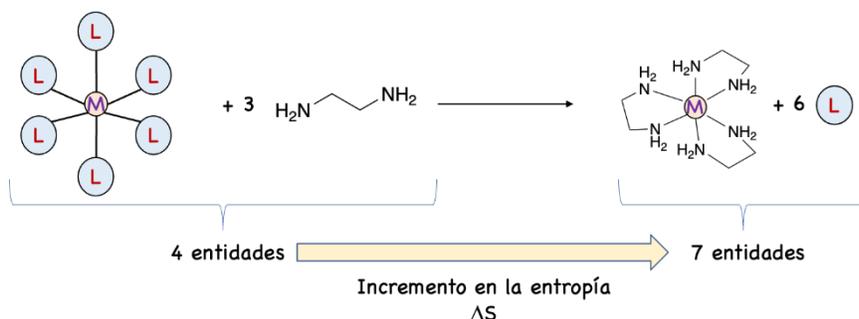
Carga del contra ion: hay dos cloruros Cl^- , la carga es -2, por lo que el complejo tiene carga +2.

Carga de los ligantes: la etilendiamina y el agua son ligantes neutros, mientras que el tiocianato es aniónico (SCN^-) por lo que su carga es de -1.

La carga del metal es entonces: $X - 1 = +2$, despejando la incógnita $X = +3$.

El **número de coordinación** se determina a partir del número de átomos unidos al metal, independientemente del número de ligantes que haya. Por ejemplo, cuando hay tres ligantes bidentados unidos al metal generan un compuesto con número de coordinación 6.

Un ligante **quelato** es un ligante polidentado que al unirse al metal forma un anillo con el centro metálico. Los anillos más estables son los de 5 y 6 miembros. El **efecto quelato** es un efecto de estabilización de compuestos metálicos, ya que hay un incremento en la entropía cuando se forman. Representación del efecto de estabilización entrópico de la coordinación de un ligante polidentado.



Ejercicios para resolver.

Determina el número de coordinación de $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. ¿Cuál es la carga del compuesto de coordinación?, ¿cuál es el estado de oxidación del níquel?

Respuesta.

NC: 4

Carga del compuesto de coordinación: +2

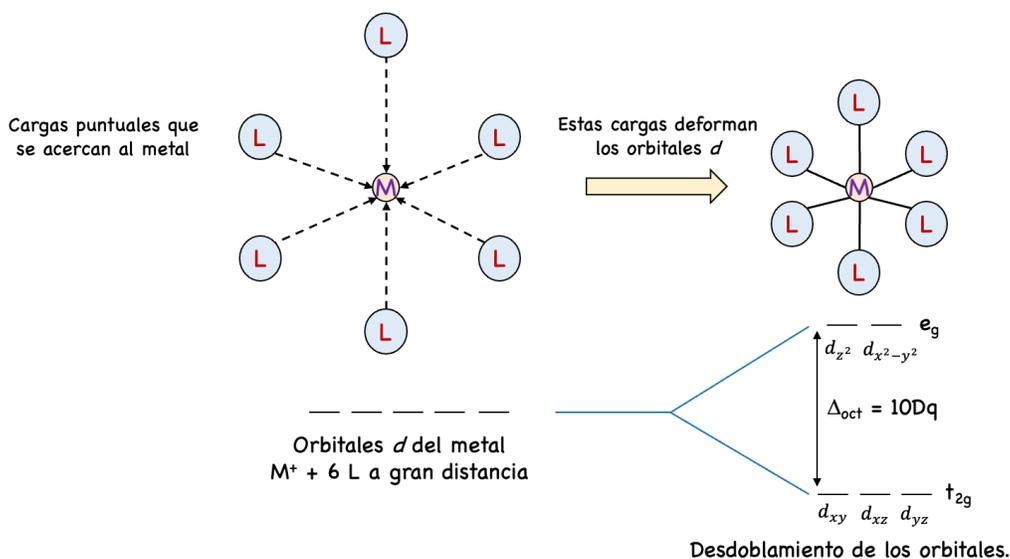
Estado de oxidación: Ni^{2+}



Teoría de Campo Cristalino

La teoría de campo cristalino (TCC) es un modelo utilizado para describir la interacción entre los cationes metálicos de transición y los ligantes que los rodean, en un compuesto de coordinación. Se enfoca en cómo el campo electrostático generado por los ligantes afecta la energía de los orbitales d del metal. Esto provoca un desdoblamiento de los orbitales en términos de energía. La magnitud de esta separación de energía, también conocida como $10Dq$, depende de factores como la geometría del compuesto, la naturaleza de los ligantes y la naturaleza del metal. Este modelo, permite predecir información importante acerca de los compuestos de coordinación, tales como su color y sus propiedades magnéticas.

En esta guía, nos enfocaremos en los compuestos de coordinación de geometría octaédrica. Conforme se acercan los ligantes al centro metálico, los orbitales d se perturban y se produce una separación o desdoblamiento de su energía en dos grupos: los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ (de mayor energía, conocidos como e_g) y los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} (de menor energía, conocidos como t_{2g}). Esta separación en niveles de energía se denomina *desdoblamiento del campo cristalino*.

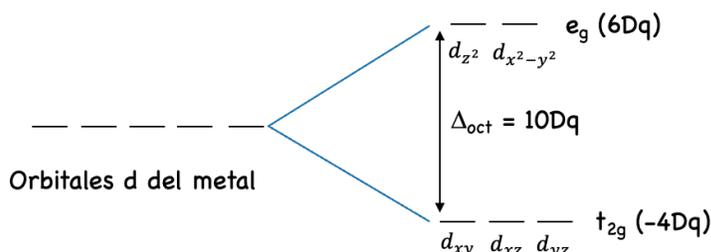


La diferencia de energía entre e_g y t_{2g} , llamada $10Dq$, está relacionada con el color del compuesto de coordinación. Cuando una sustancia emite un color, quiere decir que absorbe el resto de las longitudes de onda, es decir que absorbe el color complementario al emitido. Sabiendo que la energía y la longitud de onda son inversamente proporcionales:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$



Si conocemos el color de una sustancia formada por un compuesto de coordinación, podemos determinar la energía de su emisión y por lo tanto podemos determinar el $10Dq$. Puesto que esta diferencia de energía depende, sobre todo, de la naturaleza de los ligantes, se generó una lista de cómo los ligantes afectan el desdoblamiento del campo. Esta lista se denomina *Serie espectroquímica*. Los ligantes que generan un mayor desdoblamiento se conocen como ligantes de campo fuerte, mientras que los que producen un menor desdoblamiento se conocen como ligantes de campo débil.



Δ_{oct} va a depender del tipo de ligantes (Serie espectroquímica).

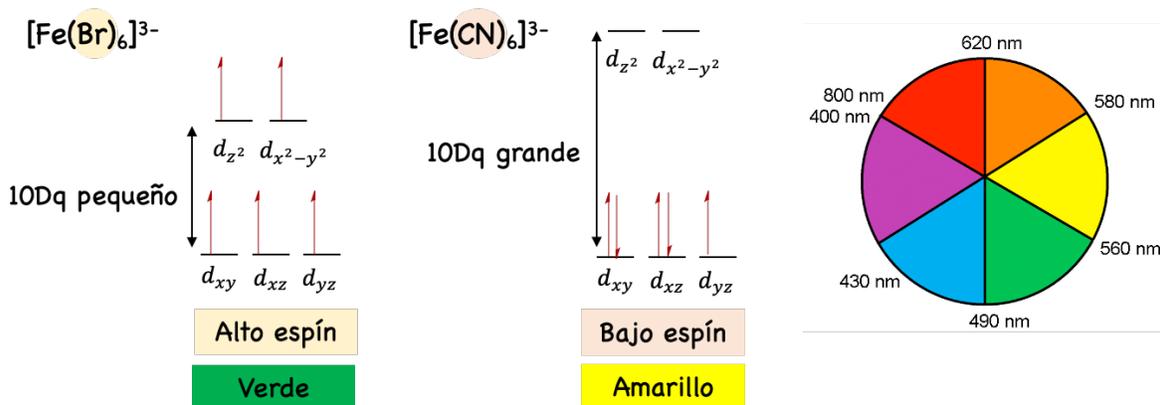


Campo débil $\xrightarrow{\text{Incrementa } 10Dq}$ Campo fuerte

Comparemos por ejemplo, $[Fe(Br)_6]^{3-}$ y $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Ambos compuestos de coordinación son compuestos octaédricos de hierro(III). En un caso, se tienen ligantes bromuro, de campo débil, por lo que el tendrá un $10Dq$ pequeño, y en el otro ligantes cianuro, de campo fuerte, por lo que tendrá un $10Dq$ grande. Fe^{3+} es un catión metálico que tiene configuración electrónica $[Ar]3d^5$, es decir que tiene 5 electrones de valencia. Esos 5 electrones se acomodan en los orbitales d de manera diferente.

Cuando $10Dq$ es pequeño, los electrones se acomodan como si los 5 orbitales d fueran degenerados. Es decir que primero se acomodan los electrones en los diferentes orbitales, sin aparearse en el mismo orbital. Estos compuestos se llaman compuestos de **alto espín**, pues su número de espín es grande (ver más adelante)

Cuando $10Dq$ es grande, los electrones se acomodan siguiendo el principio de construcción. Es decir que primero se acomodan los electrones en los orbitales de menor energía, y una vez llenos se acomodan en orbitales vacíos de mayor energía. Estos compuestos se llaman compuestos de **bajo espín**, pues su número de espín es pequeño (ver más adelante)





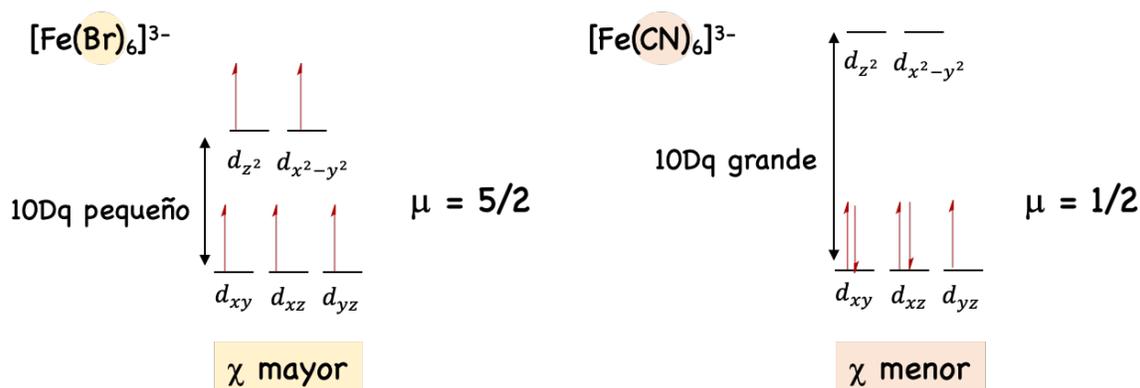
Si $10Dq$ es pequeño, la energía de absorción es pequeña. Por ende, la longitud de onda de absorción es grande, por ejemplo el **rojo**, y emite en el color complementario, el **verde**.

Si $10Dq$ es grande, la energía de absorción es grande. Por ende, la longitud de onda de absorción es pequeña, por ejemplo el **morado**, y emite en el color complementario, el **amarillo**.

Este modelo también permite predecir las propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación. Cuando hay electrones desapareados en los orbitales d , el compuesto es **paramagnético**. Cuando todos los electrones están apareados en los orbitales d , el compuesto es **diamagnético**.

La susceptibilidad magnética es una medida cuantitativa de las propiedades magnéticas de un material. Ésta puede medirse experimentalmente utilizando un instrumento que se llama Balanza de Gouy, entre otros métodos. En la Teoría de Campo Cristalino, se puede determinar el **número de espín**, que es la suma de todos los espines en los orbitales d . Este valor es directamente proporcional a la susceptibilidad magnética.

Regresando a nuestro ejemplo, $[\text{Fe}(\text{Br})_6]^{3-}$ tendría un número de espín de $5/2$, mientras que $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ tendría un número de espín de $1/2$. Por lo tanto, podemos asumir que $[\text{Fe}(\text{Br})_6]^{3-}$ tendrá una susceptibilidad magnética mayor. Ambos compuestos de coordinación son **paramagnéticos**.



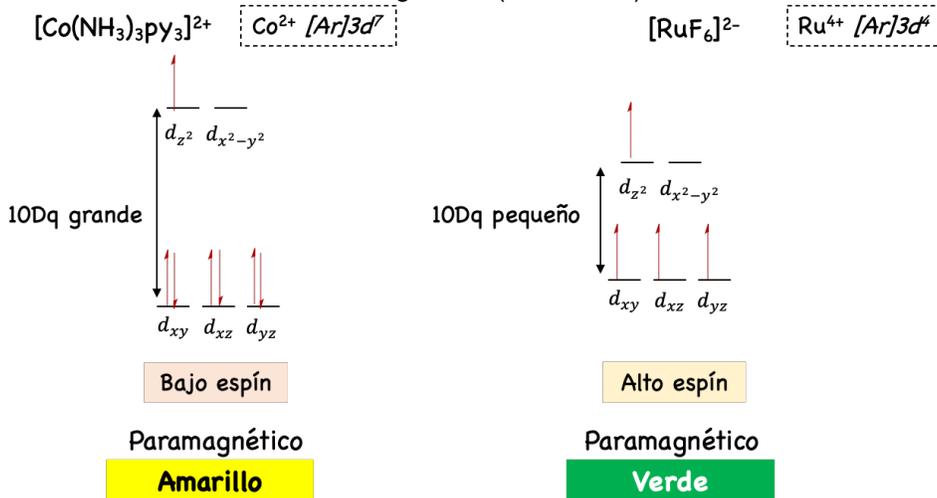
Ejercicios para resolver.

Completa el diagrama de Teoría de Campo Cristalino para los compuestos octaédricos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{py}_3]^{2+}$ y $[\text{RuF}_6]^{2-}$. Predice el color y las propiedades magnéticas de cada compuesto.

Respuesta.

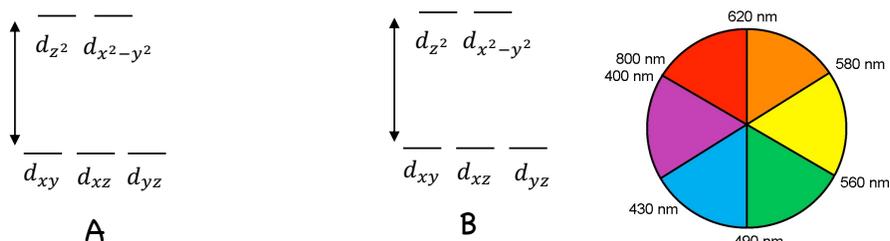


GUÍA PARA EL EXAMEN EXTRAORDINARIO
Química Inorgánica I (clave 1310)

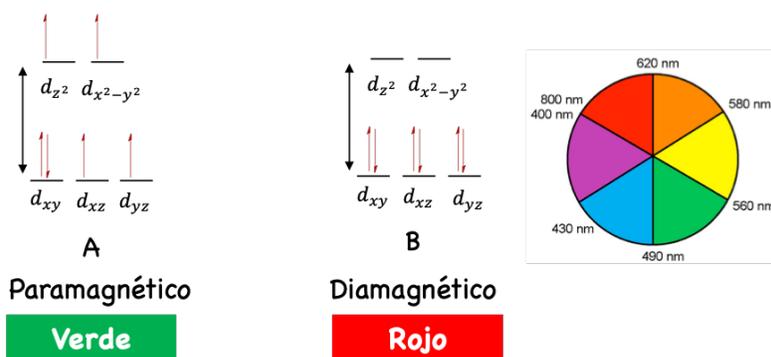


Ejercicios para resolver.

Se sintetizaron dos compuestos de coordinación en el laboratorio. Ambos son compuestos de cobalto(III), sin embargo mientras el compuesto A es de color verde, el compuesto B es de color rojo. A partir de esta información completa el siguiente esquema de Teoría de Campo Cristalino colocando los electrones. Determina si los ligantes que estabilizan cada compuesto son de campo débil o de campo fuerte, explica las propiedades observadas y predice las propiedades magnéticas.



Respuesta.



UNIDAD 3. INTERACCIONES QUÍMICAS.

En esta unidad, se revisan las características fundamentales de las interacciones químicas como la distancia de interacción, la energía, las geometrías moleculares, el momento dipolar y la polarizabilidad. Con estos parámetros se construye una jerarquía de las magnitudes relativas de las



interacciones químicas y su relación con propiedades experimentales macroscópicas como los estados de agregación, las temperaturas de fusión y ebullición, la solubilidad y la miscibilidad.

Propiedades periódicas de los átomos enlazados: radio covalente, iónico, metálico y de Van der Waals. Electronegatividad (Pauling, Mulliken). Polarizabilidad.

En este apartado se pueden retomar nociones de Química General I: la historia del descubrimiento de los elementos, la historia de la construcción de la Tabla Periódica, el origen de los nombres de los elementos y las diferentes representaciones de la Tabla Periódica.

Radio atómico: es la mitad de la distancia entre dos núcleos de dos átomos metálicos adyacentes o de una molécula diatómica.

En un mismo periodo, los átomos de los elementos de la izquierda, que tienen menor carga nuclear efectiva, provocan menor atracción hacia los electrones más externos, por lo que estos electrones están más dispersos y el radio aumenta. Para los átomos de los elementos de la derecha de la Tabla Periódica, la carga nuclear efectiva del último electrón es mayor, la atracción del núcleo a los electrones es más importante, y por lo tanto la nube electrónica se compacta provocando que el radio sea menor.

En el caso de los grupos se aplica otro razonamiento. En un grupo, los átomos de los elementos más pesados tendrán radios atómicos mayores, ya que hay más capas electrónicas entre el núcleo y el último electrón. Este efecto rebasa al del incremento de la carga nuclear efectiva, por lo que el tamaño aumenta.

Radio iónico:

Cuando un átomo pierde un electrón para formar un catión, hay menos electrones para el mismo número de protones en el núcleo. Esto provoca una mayor carga nuclear efectiva sobre los electrones y el radio disminuye.

Cuando un átomo gana un electrón para formar un anión, hay más electrones para el mismo número de protones en el núcleo. Al haber más apantallamiento la carga nuclear efectiva sobre los electrones es menor y el radio aumenta.

Ejercicio:

El carácter metálico se asocia con la facilidad con la que un elemento metálico pierde sus electrones de valencia. Explica la tendencia del carácter metálico en la Tabla Periódica utilizando el concepto de carga nuclear efectiva.

Resolución:

Cuanto menor sea la carga nuclear efectiva, menos atraídos estarán los electrones de valencia hacia el núcleo, y más fácil será removerlos. Por lo tanto, el carácter metálico aumenta de derecha a izquierda y de arriba hacia abajo en la Tabla Periódica.

Electronegatividad: es la capacidad que tiene un átomo para atraer hacia sí los electrones en un enlace.

Existen diferentes expresiones de la electronegatividad, aunque al final todas son equivalentes.

Electronegatividad de Mulliken

La electronegatividad de Mulliken está definida como el promedio de la energía de ionización y la afinidad electrónica en el estado de valencia del átomo, no en su estado basal:



$$\chi = \frac{EI(v) + AE(v)}{2}$$

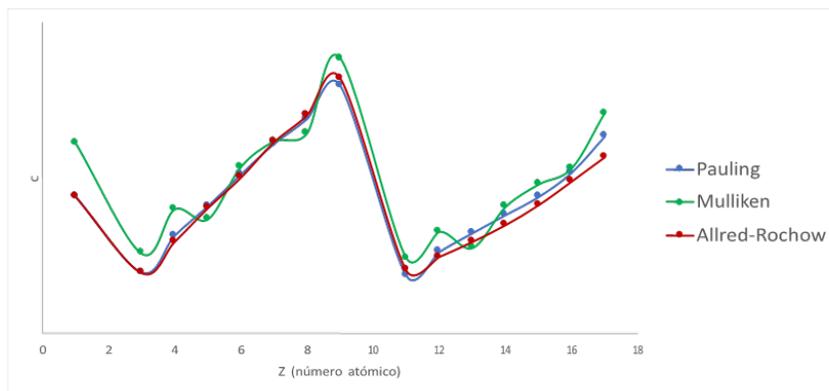
Es decir que un átomo que pierde difícilmente un electrón de valencia y que puede formar fácilmente un anión, tendrá una electronegatividad muy grande.

Electronegatividad de Pauling

La electronegatividad de Pauling está dada por una escala arbitraria basada en determinaciones experimentales, en la que el flúor tiene el valor más grande (4.0) y el cesio el valor más pequeño (0.7). Esta escala permite determinar rápidamente el tipo de enlace que puede darse entre dos átomos.

Cuando la diferencia de electronegatividad es menor a 1.7, se puede esperar que el enlace sea covalente, mientras que si la electronegatividad es mayor a 1.7, se puede esperar que el enlace sea iónico.

Las diferentes definiciones que se se han propuesto para la electronegatividad, además de la original de Pauling son equivalentes, aunque tengan valores distintos. La siguiente gráfica muestra el comportamiento de la electronegatividad de Mulliken, Pauling y Allred-Rochow:



Gráfica del comportamiento de la electronegatividad de Mulliken, Pauling y Allred-Rochow.

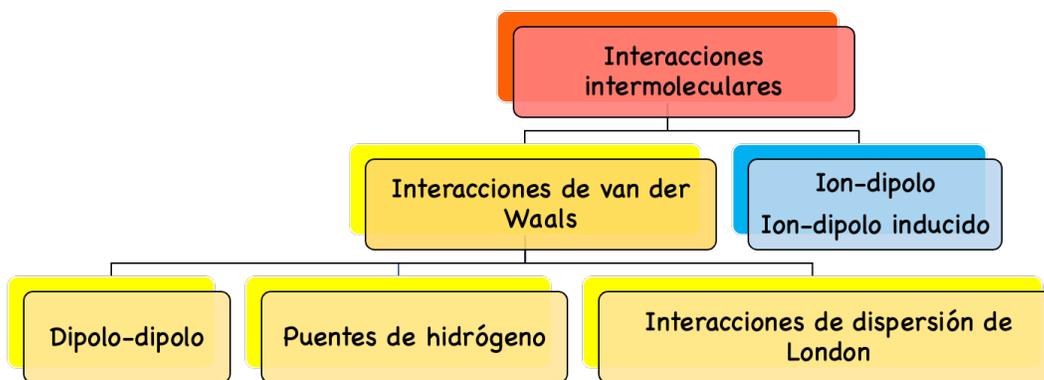
- Ejercicio:** a) S^{2-} , Cl^- y Ar son isoelectrónicos, predice cuál tendrá la menor energía de ionización.
b) Explica por qué la afinidad electrónica de los metales alcalinotérreos es casi 0.

Resolución:

- a) La entidad química con la menor energía de ionización será el ion sulfuro puesto que hay menos protones para atraer la misma cantidad de electrones.
b) Si nos fijamos en la energía de ionización de los aniones del grupo 2, por ejemplo, Be^- , el electrón suplementario se encuentra en una nueva subcapa (2p) por lo que está más apantallado, menos atraído por el núcleo y es más fácil removerlo. Como consecuencia su afinidad electrónica es baja.

Interacciones químicas: clasificación y energía.

Hay cuatro tipos de interacciones intermoleculares: las que involucran iones y son importantes en disolución acuosa, las que involucran dipolos, las interacciones por puentes de hidrógeno y las de dispersión de London. Las últimas tres se conocen también como fuerzas de van der Waals, y describen la interacción entre moléculas neutras.



Resumen de los diferentes tipos de interacciones intermoleculares.

Interacciones ion-dipolo:

Las interacciones ion-dipolo se caracterizan por la presencia de un ion (catión o anión) y de un dipolo.

Cualquier molécula polar (momento dipolar permanente distinto de 0) es un dipolo. En este tipo de interacciones las zonas ricas en densidad electrónica del dipolo se orientan hacia el catión, mientras que las zonas pobres en densidad electrónica se orientan hacia el anión.

Interacciones ion-dipolo inducido:

Las interacciones ion-dipolo inducido se caracterizan por la presencia de un ion (catión o anión) y de una molécula apolar. Una molécula apolar es aquella cuya densidad de carga está repartida homogéneamente. Cuando una especie cargada (un ion) se acerca, la nube electrónica de una molécula apolar se deforma generando un dipolo inducido.

Interacciones dipolo-dipolo:

Las interacciones dipolo-dipolo se caracterizan por la presencia de dos moléculas polares. Al igual que con las especies cargadas, los polos de signo opuesto se atraen y los de mismo signo se repelen.

Cuando dos moléculas de acetona interactúan, se orientan de tal forma que la interacción electrostática sea atractiva. Las interacciones dipolo-dipolo no sólo se restringen a moléculas del mismo tipo: la interacción entre acetona y formaldehído también es una interacción dipolo-dipolo.

Puentes de hidrógeno:

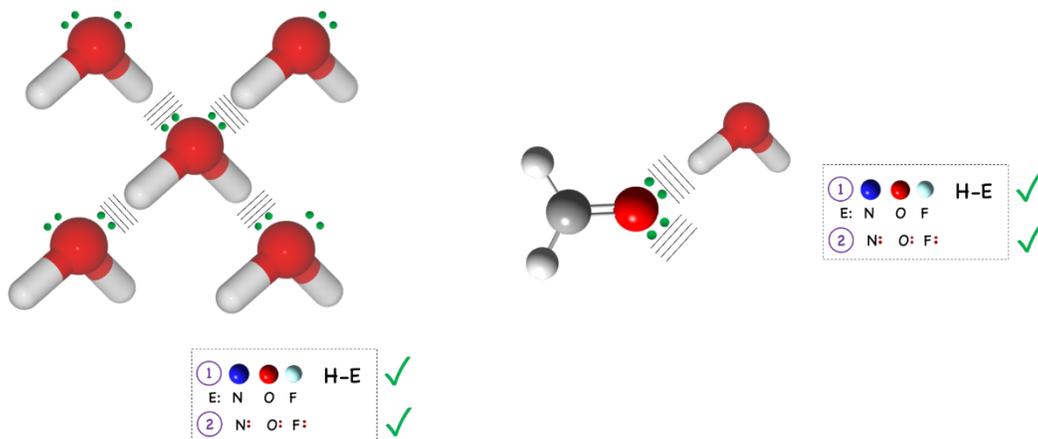
Aunque muchos las clasifican todavía dentro de las interacciones dipolo-dipolo, las interacciones por puente de hidrógeno son especiales pues se presentan principalmente cuando átomos de H interactúan con N, O y F. Solamente ocurren cuando se cumplen dos condiciones:

- 1) Que haya un enlace de un átomo de un elemento pequeño y muy electronegativo (F, O, N) con un átomo de H.
- 2) Que haya un átomo de un elemento pequeño y muy electronegativo (F, O, N) con pares electrónicos libres.

Esto quiere decir que se pueden formar puentes de hidrógeno entre moléculas distintas, siempre y cuando la interacción cumpla con las dos condiciones antes mencionadas.



Una molécula de agua puede formar hasta 4 puentes de hidrógeno con otras moléculas de agua, pero sólo puede formar 2 puentes de hidrógeno con una molécula de formaldehído. Dos moléculas de formaldehído no pueden formar puentes de hidrógeno entre sí, puesto que no se cumple la primera condición.



Representación de interacciones por puente de hidrógeno.

Interacción dipolo-dipolo inducido:

De la misma forma que ocurre cuando un ion se acerca a una molécula apolar y deforma su nube electrónica para generar un dipolo inducido, un dipolo también puede deformar la nube electrónica de una molécula apolar. En este caso se genera una interacción dipolo-dipolo inducido, más débil que la interacción ion-dipolo inducido.

Interacción dipolo instantáneo-dipolo inducido:

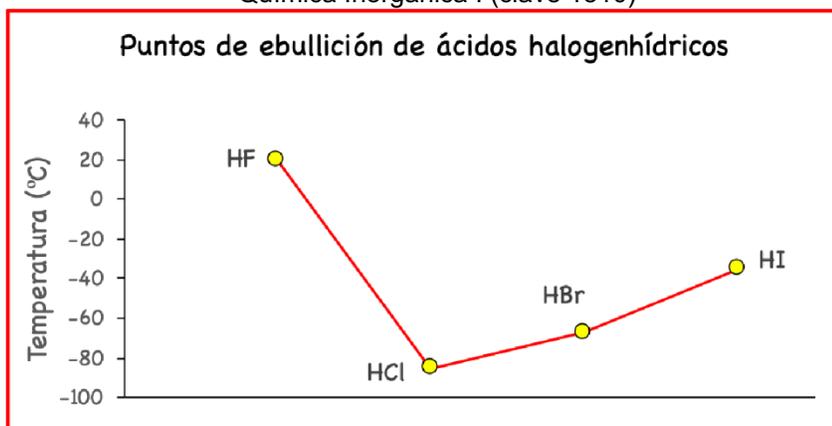
Una molécula apolar puede generar instantáneamente un dipolo. La generación de un dipolo instantáneo es un fenómeno probabilístico debido al movimiento de los electrones en los sistemas químicos. Este fenómeno explicado por Fritz London depende de la polarizabilidad de la molécula. La polarizabilidad está relacionada con la facilidad que tiene una molécula para deformar su nube electrónica. Cuanto mayor sea la molécula, y más electrones tenga, dichos electrones estarán menos atraídos por los núcleos (menor carga nuclear efectiva) y será más sencillo deformar la nube electrónica.

Un átomo de yodo es más polarizable que un átomo de flúor.

La intensidad de estas interacciones se resume a continuación:

Tipo de interacción	Intensidad	Distancia de interacción
Enlace iónico	Muy fuerte	Largo alcance
Enlace covalente	Muy fuerte	Largo alcance
Ion-Dipolo	Fuerte	corto alcance
Puentes de hidrógeno	Moderadamente fuerte	corto alcance
Dipolo-Dipolo	Moderadamente fuerte	corto alcance
Ion-Dipolo inducido	Débil	Muy corto alcance
Dipolo-Dipolo inducido	Muy débil	Extremadamente corto alcance
Dipolo instantáneo-Dipolo inducido	Extremadamente débil	Extremadamente corto alcance

Tabla. Resumen del tipo de interacciones y sus intensidades relativas.



Puntos de ebullición de ácidos halogenhídricos.

¿Qué relación guarda la geometría y forma de las moléculas con su punto de ebullición y cómo las interacciones intermoleculares permiten explicarlo? ¿Por qué el n-pentano (36 °C) tiene un punto de ebullición cuatro veces mayor que el 2,2-dimetilpropano (9 °C)? Estos dos compuestos son isómeros, misma fórmula química C_5H_{12} pero distinto arreglo espacial y conectividad. Ambas moléculas son no polares y al ser isómeros, tienen la misma masa y el mismo número de electrones; por lo que la geometría afecta la interacción entre las moléculas. Las moléculas de n-pentano pueden apilarse debido a su estructura plana, mientras que la superficie de contacto en las moléculas de 2,2-dimetilpropano es menor debido a su forma esférica. Para romper las interacciones del n-pentano se requiere mayor energía que para las del 2,2-dimetilpropano.

Densidad:

Un caso particular es el del agua, para la cual la densidad del sólido es menor a la densidad del líquido.

Por esa razón los glaciares flotan en el océano y los hielos flotan en los vasos de agua. El agua forma puentes de hidrógeno entre sus moléculas, formando una red tridimensional. Al cristalizar, las moléculas de agua generan retículos tridimensionales en los cuales hay cavidades vacías. Esto provoca que un cierto número de moléculas de agua ocupen un volumen mayor en estado sólido que en estado líquido. Como consecuencia el sólido es menos denso.

Presión de vapor:

La presión de vapor es la presión ejercida por un líquido en condiciones normales de presión y temperatura. Se establece cuando hay un equilibrio dinámico entre la condensación y la evaporación.

En la superficie del líquido existe un equilibrio entre las moléculas que se encuentran en fase líquida y las que pasan a la fase vapor. Si las interacciones intermoleculares en el líquido son fuertes, habrá menos moléculas que puedan romper esas interacciones y pasar a la fase vapor.

Viscosidad:

La viscosidad es la medida de la resistencia de un líquido a fluir. Cuanto más intensas son las interacciones intermoleculares, más viscosa es una sustancia.

Ejercicio: De las siguientes sustancias, ¿cuál esperas que sea más viscosa y por qué? Agua, etanol o glicerol.

Respuesta:



Las tres sustancias tienen interacciones intermoleculares de tipo puente de hidrógeno. La diferencia está en el número de puentes de hidrógeno que puede formar cada molécula de las tres sustancias. Mientras que el glicerol puede formar 9 puentes de hidrógeno, el agua puede formar 4 y el etanol 3. Por lo que se espera que el glicerol sea la sustancia más viscosa.

Material de apoyo para esta sección: Ingresa al siguiente enlace:
<https://amyd.quimica.unam.mx/course/view.php?id=252§ion=2>

UNIDAD 4. ÁCIDOS Y BASES.

En esta unidad, se aplica el concepto ácido-base de Brønsted-Lowry para relacionar propiedades periódicas como la carga, el tamaño y la electronegatividad con las reacciones de hidrólisis ácida de cationes e hidrólisis básica de oxianiones. También se relacionan éstas con la solubilidad de sales binarias. Además, se presenta el principio de ácidos y bases duros y blandos (ABDB) para aplicarla a la estabilidad y reactividad de sustancias de interés geoquímico, bioquímico e industrial.

Relación entre los estados de oxidación y el comportamiento ácido-base.

Se puede identificar de forma cualitativa la fuerza de los ácidos y oxiácidos de acuerdo con algunos parámetros sencillos como la electronegatividad del átomo central o su estado de oxidación. Cuando el átomo central difiere, fíjate en qué átomo es más electronegativo. Mientras mayor sea la electronegatividad del átomo central, mayor será su capacidad para atraer hacia sí los electrones del oxígeno y por lo tanto polariza más el enlace O-H, lo que genera que se ionice más fácilmente.

Ejemplos:



Como S es más electronegativo que Se, H_2SO_4 será el ácido más fuerte.

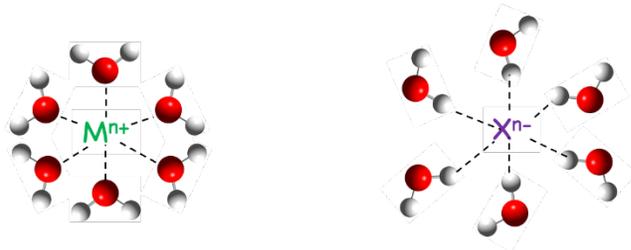
Cuando el átomo central es el mismo pero el estado de oxidación varía, debes fijarte en qué átomo tiene el estado de oxidación mayor. Mientras más átomos de oxígeno haya, más ácido será el compuesto.



El mayor estado de oxidación del N en el HNO_3 lo hace un ácido más fuerte.

Reacciones de hidrólisis: acidez de cationes.

Intuitivamente es fácil pensar que una disolución de HNO_3 concentrada tendrá un pH cercano a 1. Sin embargo, no es intuitivo pensar que una disolución de cloruro de hierro(III) sea muy ácida. Al disolverse en agua, las moléculas de agua rompen las interacciones iónicas del cloruro de hierro(III) e hidratan o solvatan a los iones mediante interacciones tipo ion-dipolo.

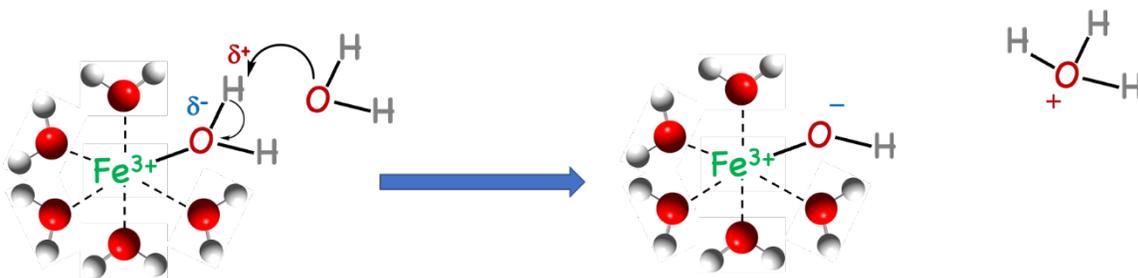


Representación de la solvatación de una sal metálica en agua.



Si nos fijamos en el catión metálico, se forma un enlace de coordinación entre el ácido de Lewis y el oxígeno de la molécula de agua, que tiene pares electrónicos disponibles para donarlos al metal. El oxígeno, al ser muy electronegativo, compensa esta donación de densidad electrónica al metal, retirando densidad electrónica del enlace con uno de sus hidrógenos. Como consecuencia se debilita y rompe el enlace O-H del agua. Se dice entonces que ocurre la **hidrólisis**.

Una molécula de agua del medio, que funge como base, puede abstraer un hidrógeno de la molécula de agua coordinada. De esta manera, el hierro queda coordinado por un ligante hidróxido (OH⁻) y se libera un ion H₃O⁺ al medio, lo que provoca que disminuya el pH de la disolución.



Representación de la hidrólisis del agua en presencia de un catión metálico.

Los factores principales que afectan la acidez de los cationes metálicos son:

- 1) **La carga del catión:** a mayor carga del catión mayor polarización del enlace O-H del agua, y por lo tanto la disolución es más ácida.
- 2) **El radio del catión:** para cationes de misma carga, a menor radio mayor polarización del enlace O-H del agua, y por lo tanto la disolución es más ácida.
- 3) **La electronegatividad del metal:** Para cationes de misma carga y radio, a mayor electronegatividad mayor polarización del enlace O-H del agua, y por lo tanto la disolución es más ácida.

Estos tres factores pueden resumirse en uno: *el poder hidrolizante y, como consecuencia, la acidez de un catión metálico es mayor con una gran carga nuclear efectiva o una alta densidad de carga.*

Las reacciones de hidrólisis se describen mediante el equilibrio siguiente:



De forma empírica, se puede expresar el pK_a en función de estos factores:

$$pK_a = 15 - 14 - 88.16 \left[\frac{Q^2}{r} + 0.096(\chi_P - 1.50) \right]$$

Donde: Q es la carga del catión, r el radio iónico y χ_P la electronegatividad de Pauling. Recuerda que un pK_a pequeño indica mayor acidez.

Ejemplo: Si tenemos dos soluciones, una de cloruro de escandio (ScCl₃) y otra de cloruro de bario (BaCl₂) ¿cuál será más ácida? Suponer concentraciones similares.



Estrategia: Para responder consideremos a los cationes presentes en esas soluciones que son el Sc^{3+} y el Ba^{2+} . Para cada uno analicemos las tres propiedades que correlacionan con su carácter ácido: carga, tamaño y electronegatividad.

cación	carga	tamaño (pm)	electronegatividad de Pauling
Sc^{3+}	+3	88	1.36
Ba^{2+}	+2	149	0.89

De la tabla vemos que el catión Sc^{3+} es el de mayor carga, menor tamaño y mayor electronegatividad. Por lo tanto, el que tendrá mayor capacidad para hidrolizar al agua de la solución y liberar iones hidrógeno provocando un aumento en la acidez y una disminución del pH.

Ejercicio: Con base en la ecuación anterior calcula el pK_a de los cationes del ejemplo previo.

Respuesta: $pK_a(\text{Sc}^{3+})= 4.3$, $pK_a(\text{Ba}^{2+})= 13.5$

Reacciones de hidrólisis: basicidad de oxoaniones.

Un oxoanión es el anión de una oxisal. En disolución acuosa, el agua funge como ácido y dona un protón al oxoanión. Cada oxoanión está caracterizado por la carga (y -), el número de oxígenos (x) alrededor del átomo central y la naturaleza del átomo central.



Ejemplo:



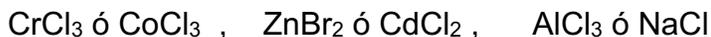
Los factores principales que afectan la basicidad de los oxoaniones son:

- 1) Para oxoaniones con la misma carga, a menor número de oxígenos, mayor basicidad.
- 2) Cuanto mayor sea la carga del oxoanión, mayor será su basicidad.
- 3) Para oxoaniones con la misma carga y mismo número de oxígenos, a menor electronegatividad en el átomo central mayor basicidad.

De igual forma, se puede expresar el pK_b en función para cualquier oxoanión de tipo EO_x^{y-}

$$pK_b = 10 + 5.7x - 10.2y$$

Ejercicio: 1.- De los siguientes 3 pares, determina de forma cualitativa qué disolución acuosa será más ácida. Justifica en cada caso.



2.- Se busca preparar una disolución acuosa de pH básico y se cuenta con NaClO_4 , KNO_2 y KBrO . ¿Qué sal debemos utilizar para obtener la disolución con el mayor pH?

Respuesta:

- 1) CoCl_3 ZnBr_2 AlCl_3
- 2) KBrO



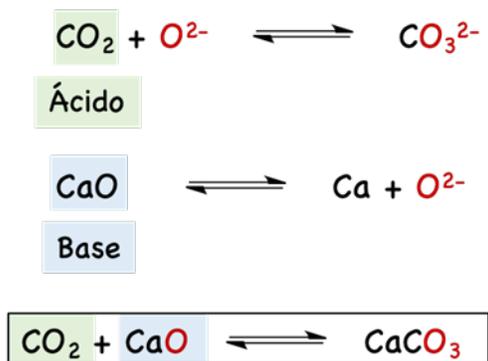
Reacciones ácido-base en óxidos: Lux-Flood.

La definición de ácidos y bases de Lux-Flood es especialmente útil en el área de los materiales sólidos, por ejemplo, en la industria cementera.

Fue propuesta por Hermann Lux (Alemania, 1904-1999) y Hakon Flood (Noruega, 1905-2001) que estudiaron la química de las sales fundidas.

Un ácido de Lux-Flood es una especie capaz de aceptar iones óxido O^{2-} .

Una base de Lux-Flood es aquella especie capaz de donar iones óxido O^{2-} .

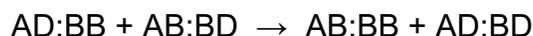


Ejercicio: Completa y balancea las siguientes dos reacciones. Primero identifica quién es el ácido y quien es la base. Indica qué definición de acidez aplicaste para responder el ejercicio.



Ácidos y bases duros y blandos.

El principio de ácidos y bases duros y blandos (**ABDB**) propuesto por Ralph G. Pearson es un muy útil modelo cualitativo de preferencias en la reactividad química. Se puede resumir así: “*los ácidos blandos (AB) reaccionan más rápido y forman enlaces más estables con las bases blandas (BB), mientras que los ácidos duros (AD) reaccionan más rápido y forman enlaces más estables con las bases duras (BD)*”. La siguiente reacción general ilustra cómo funciona este principio.



Observa en la siguiente tabla periódica las zonas en las que se encuentran los ácidos y las bases tanto duros como blandos.



Table 8.1 Hard and Soft Acids and Bases

Diagrama de la tabla periódica que clasifica los elementos en ácidos y bases duros y blandos basándose en su electronegatividad de Pauling. Se muestran regiones para ácidos duros, ácidos blandos, bases duras y bases blandas, con valores de electronegatividad y números de oxidación.

Nota: Los números entre paréntesis son números de oxidación. El número debajo de cada símbolo atómico es la electronegatividad de Pauling de ese elemento.

Ejemplos de ácidos duros: Ti^{4+} , H^+ , Cr^{3+} , Cr^{6+} , BF_3 , K^+ .

Ejemplos de ácidos blandos: Hg^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} , Ag^+ , Au^+ , BH_3

Ejemplos de bases duras: OH^- , F^- , Cl^- , NH_3 , CO_3^{2-} , N_2H_4 .

Ejemplos de bases blandas: H^- , PR_3 , I^- , SCN^- , CO

Propiedad	Ácidos Duros	Bases Duras	Ácidos Blandos	Bases Blandas
χ_P	0.7-1.6	3.4-4.0	1.9-2.5	2.1-3.0
$r_{iónico}$	pequeño	pequeño	grande	grande
Z	grande	----	pequeña	----

Propiedades principales de los ácidos y las bases duros y blandos.

Es importante aclarar que los ácidos y bases a los que alude este principio son del tipo de ácidos y bases de Lewis. **¿Recuerdas la definición de un ácido o una base de Lewis?**

Este principio tiene muchas aplicaciones, una de ellas es la de predecir cuáles serían los productos más probables en reacciones químicas.

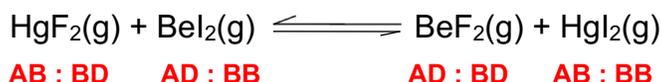


Ejemplo: Analiza el siguiente equilibrio de reacción:



Podemos aplicar el principio ABDB para responder cuál es la reacción más favorecida, la que va hacia la derecha ($K_{\text{eq}} \gg 1$) o la que va hacia la izquierda ($K_{\text{eq}} \ll 1$).

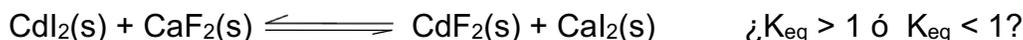
Estrategia: Para poder aplicar el principio ABDB lo primero que hay que hacer es identificar qué tipo de ácidos y bases de Lewis participan en el equilibrio. Para esto apóyate en la tabla periódica donde se clasifican todos los elementos en función de su dureza y blandura químicas.



Como puedes observar, del lado derecho del equilibrio están combinados el berilio y el flúor que son duros y el mercurio y el yodo que son especies blandas. Por lo tanto, de acuerdo con el principio ABDB, la reacción hacia la derecha será la más favorecida y su constante de equilibrio será mayor o mucho mayor que 1.

Ahora vas tú:

Ejercicio: Aplica el principio ABDB para responder si el siguiente equilibrio tendrá una K_{eq} mayor o menor que 1.



Existen muchas más aplicaciones del principio ABDB en geología, bioquímica, toxicología, etc.

UNIDAD 5. OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN.

El objetivo principal de esta unidad es que los estudiantes relacionen las propiedades periódicas con los potenciales de reducción estándar (E^0) de los elementos y algunas reacciones redox sencillas. También se pretende que puedan explicar el comportamiento redox de sistemas simples apoyándose en diagramas de Latimer, Frost y Pourbaix.

Relación entre las propiedades periódicas y el comportamiento redox.

Material de apoyo para esta sección:

El audiovisual: Brainiac Alkali Metals - YouTube <https://www.youtube.com/watch?v=m55kgyApYrY>

Se sugiere hacer un repaso acerca de balanceo de ecuaciones redox y asignación de estados de oxidación.

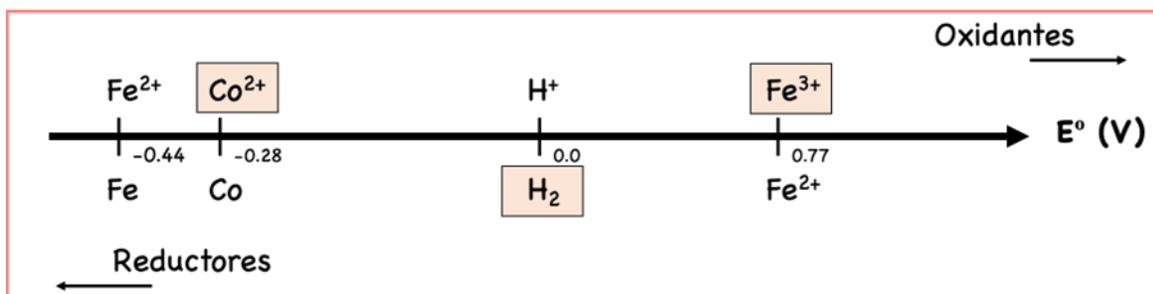
Asimismo, cabe recordar el planteamiento de escalas de potencial redox. Las escalas de potencial estándar son herramientas predictivas muy poderosas. Los E^0 se determinan experimentalmente usando el electrodo normal de hidrógeno (H^+/H_2) como referencia. Mientras más negativo sea el valor de E^0 , más fácilmente se oxida un reductor. En una escala de potencial redox se acomodan los



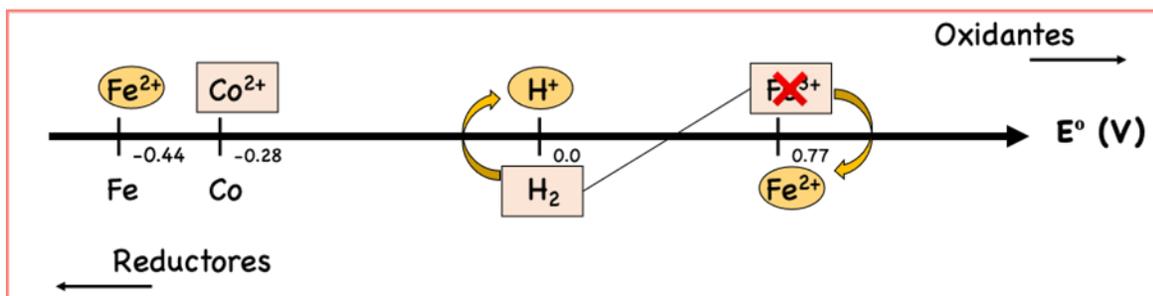
reductores en la parte de abajo y los oxidantes en la parte de arriba. Los reductores más fuertes están abajo a la izquierda de la escala, y los oxidantes más fuertes arriba a la derecha. Las reacciones termodinámicamente favorecidas ocurren entre reductores fuertes y oxidantes fuertes, es decir cuando la pendiente es positiva en la escala.

Si en una disolución hay Co^{2+} , H_2 y Fe^{3+} , y se sabe que hay un exceso de hidrógeno gaseoso (H_2), se puede determinar qué especies químicas habrá al final de la reacción.

$$E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.00 \text{ V} \quad E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V} \quad E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V} \quad E^0(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0.28 \text{ V}$$



El hidrógeno puede reducir el hierro(III) pero no puede reducir el cobalto(II).



Al reaccionar, se forma hierro(II) y protones. Sin embargo, el hierro(II) ya no puede reducirse bajo atmósfera de hidrógeno. Al final, quedan en disolución Fe^{2+} , Co^{2+} , H^+ y H_2 .

Al analizar el potencial estándar de reducción de diferentes reductores (Cs, K, Na, Ge), se puede concluir que cuanto mayor es la Z^* , el último electrón está más atraído al núcleo, es más difícil cederlo, aumenta el valor de E^0 .

H																			He
Li	Be																		Ne
Na	Mg																		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn		Fl		Lv				

Elemento	E^0 (V)
Na	-2.71
K	-2.93
Cs	-3.03

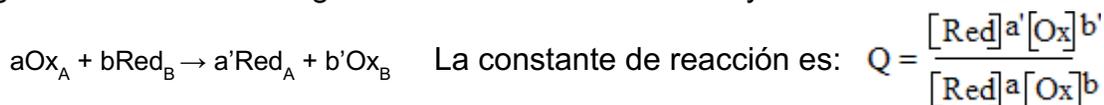
Elemento	E^0 (V)
K	-2.93
Ca	-2.76
Ge	0.12



Reacciones de oxidación-reducción. Ecuación de Nernst. Efecto de las concentraciones.

Ya vimos la utilidad de los potenciales de reducción estándar (E^0) para explicar y predecir conductas entre pares redox. Recuerda que los E^0 se miden en condiciones de presión, temperatura y concentraciones estándar, es decir: a 25 °C con presión de 1 atm y concentración de la disolución 1 mol/L. Sin embargo, la mayoría de las reacciones redox se llevan a cabo en otras condiciones y, por lo tanto, el potencial de celda se modifica. Para conocer de qué forma cambia el potencial de una celda se emplea la ecuación de Nernst.

Imaginemos una reacción general entre un oxidante Ox_A y un reductor Red_B :



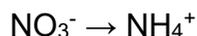
La ecuación de Nernst es:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

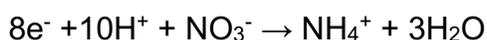
Donde:

- E es el potencial de reducción
- E^0 es el potencial estándar
- R es la constante universal de los gases ($8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
- T es la temperatura en K
- n es el número de electrones intercambiados
- F es la constante de Faraday ($96485 C \cdot mol^{-1}$)
- Q es el cociente de reacción.

Para ejemplificar el uso de la ecuación de Nernst se propone estudiar la siguiente reacción de óxido-reducción:



Tomando en cuenta que la reacción ocurre en disolución acuosa:



El potencial estándar de reducción E^0 para el par NO_3^-/NH_4^+ en condiciones estándar es +0.87 V. Podemos suponer que la reacción se realiza a 1.0 atm y 25 °C, sin embargo, la concentración en disolución acuosa es normalmente menor a 1.0 mol/L.

Entonces, sustituimos las condiciones mencionadas en la ecuación de Nernst para esta reacción, agrupamos constantes y queda como:

$$E = 0.87 - \frac{0.058}{8} \log \left(\frac{[NO_3^-][H^+]^{10}}{[NH_4^+]} \right)$$

En esta reacción el oxidante es el nitrato y el reductor es el amoníaco.

El potencial ajustado del par NO_3^- / NH_4^+ dependerá de la concentración de ambas especies y del pH.



Ejercicio: Se mide en el laboratorio el potencial de reducción del par Mn^{3+}/Mn^{2+} a partir de una disolución de 250 mL, en la que hay 0.100 g de cloruro de manganeso(III) y 0.250 g de bromuro de manganeso(II). La medición experimental arroja el valor de +1.52 V. Determina el potencial estándar del par.

Resolución:

La reacción neta es: $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$

Lo cual implica que el manganeso se reduce al aceptar un electrón: $Mn^{3+} + 1 e^- \rightarrow Mn^{2+}$

Calculemos las concentraciones a partir de los datos:

$$n_{Mn^{2+}} = \frac{m_{MnBr_2}}{MM_{MnBr_2}} = \frac{0.250}{214.75} = 1.16 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{Mn^{3+}} = \frac{m_{MnCl_3}}{MM_{MnCl_3}} = \frac{0.100}{161.3} = 6.2 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$[Mn^{2+}] = \frac{n_{Mn^{2+}}}{V_{disolución}} = \frac{1.16 \times 10^{-3}}{0.250} = 4.64 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{L}$$

$$[Mn^{3+}] = \frac{n_{Mn^{3+}}}{V_{disolución}} = \frac{6.2 \times 10^{-4}}{0.250} = 2.5 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{L}$$

La ecuación de Nernst para este caso queda:

$$E = E^0 - \frac{0.058}{n} \log \left(\frac{[Mn^{3+}]}{[Mn^{2+}]} \right)$$

Si despejamos E^0 y sustituimos los valores correspondientes:

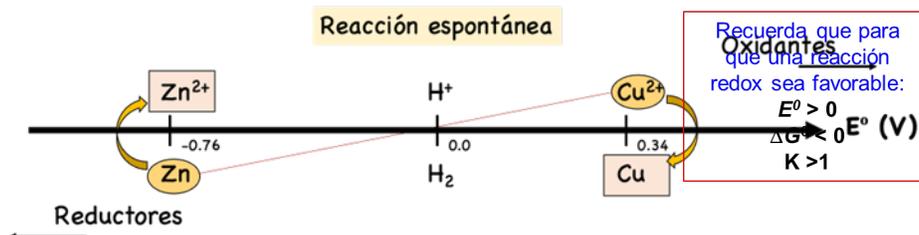
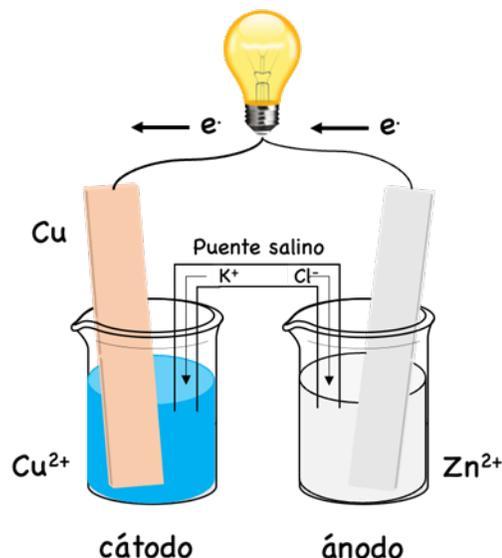
$$E^0 = E - \frac{0.058}{n} \times \log \left(\frac{[Mn^{3+}]}{[Mn^{2+}]} \right) = 1.52 - \frac{0.058}{1} \times \log \left(\frac{2.5 \times 10^{-3}}{4.64 \times 10^{-3}} \right) = +1.54 \text{ V}$$

Potencial de celda y espontaneidad.

Una celda galvánica es una celda que utiliza la energía liberada durante una reacción redox espontánea

para generar electricidad, mientras que una celda electrolítica consume energía eléctrica de una fuente externa para forzar una reacción.

Al montar una celda galvánica, se separan los componentes en dos semi celdas. El cátodo es el que ocurre la reducción y el ánodo es el que ocurre la oxidación. Los electrones fluyen del ánodo al cátodo. Se añade un puente salino que es un tubo en forma de U que contiene una disolución electrolítica como KCl o $NaNO_3$, cuyos iones no reaccionan con los iones de la celda. Se suele preparar con un gel para que no escurra. A medida que ocurre la reacción, los iones del puente salino se desplazan para asegurar la neutralidad de los compartimentos de las semi-celdas.



La reacción termodinámicamente espontánea es en la que el cinc metálico se oxida al ion Zn^{2+} y el catión cobre(II) se reduce a cobre metálico: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

La diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo se mide experimentalmente con un voltímetro. El potencial de celda o **fuerza electromotriz (fem)** es el voltaje entre los electrodos en una celda galvánica. Recuerda que el voltaje de la celda depende de la naturaleza de los electrodos y de los iones, de la concentración de los iones, de la presión y de la temperatura.

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$$

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = 0.34 - (-0.76) = +1.10 \text{ V}$$

El potencial de celda es +1.10 V en condiciones normales (25 °C, 1 atm, 1 mol/L). **Un valor positivo de la fem indica que la reacción es espontánea.** Esto se debe a que hay una relación entre la energía libre de Gibbs y el E° :

$$E^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{nF}$$



La termodinámica establece que en un proceso espontáneo $\Delta G < 0$. Por la ecuación anterior esto provoca que $E^0 > 0$, es decir, positivo.

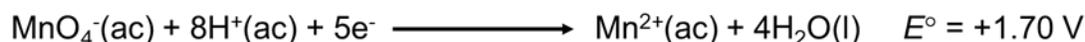
Efecto del pH en los equilibrios redox.

El pH de una reacción en solución involucra la concentración de iones H^+ en la misma y, por lo tanto, afecta a la constante de reacción Q y por ende al potencial de celda.

Con la ecuación de Nernst podemos calcular el efecto del pH en el potencial-

Veamos un **ejemplo**: Considera la reducción del ion permanganato a al ion manganeso (II) a pH=4, a una temperatura de 298 K y concentraciones 1 molar de ambos iones.

Conversión de permanganato a ion manganeso:



el potencial de celda quedaría como:

$$E = 1.70 - \frac{RT}{5F} \ln \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

a pH = 4 se tiene que:

$$E = 1.70 - 5.13 \times 10^{-3} \ln \frac{1.00}{(1.00)(1.0 \times 10^{-4})^8}$$

$$E = 1.70 - 5.13 \times 10^{-3} \ln(1.0 \times 10^{32})$$

$$E = 1.70 - 0.38 = +1.32 V$$

Ejercicio: Calcula la fuerza electromotriz de la celda compuesta por los pares Zn^{2+}/Zn y Cr^{3+}/Cr sabiendo que en cada semicelda se tienen disoluciones de concentración: $|Cr^{3+}| = 0.01$ mol/L y $|Zn^{2+}| = 0.0085$ mol/L.

Datos: $E^0 (Zn^{2+}/Zn) = -0.76V$; $E^0 (Cr^{3+}/Cr) = -0.74 V$

Resolución:

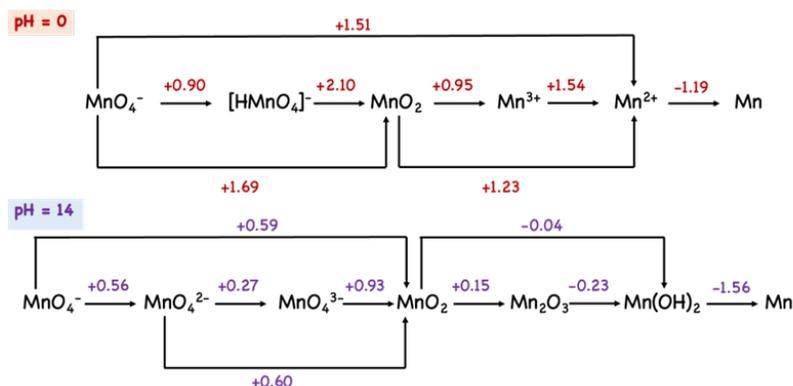


- Considera que los sólidos no contribuyen a las concentraciones.
- Aplica la ecuación de Nernst para calcular los potenciales de media celda: $E^0_{cátodo}$ y el $E^0_{ánodo}$.
- Determina quien será el cátodo y quien será el ánodo.
- Calcula el E^0_{celda} como la diferencia de los potenciales de las medias celdas (cátodo - ánodo).
- El resultado final es: $E^0_{celda} = +0.04 V$



Diagramas de Latimer

Los diagramas de Latimer son herramientas que permiten conocer todas las especies redox y el potencial estándar, a un pH determinado, que permite pasar de una a otra.

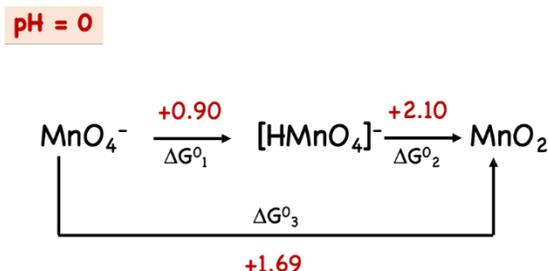


Observa que en estos diagramas las especies se escriben colocando a las de mayor estado de oxidación a la izquierda y las de menor estado de oxidación hacia la derecha. Se construye un diagrama para cada pH. Estos potenciales estándar están relacionados con la energía libre de Gibbs asociada a cada proceso.

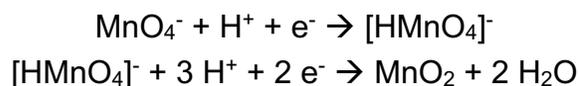
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Donde: ΔG es la energía libre de Gibbs (en kJ/mol), n es el número de electrones intercambiados, F es la constante de Faraday (96485 C/mol) y E° el potencial de reducción estándar (en V).

Si nos fijamos en una porción del diagrama:



Podemos plantear las ecuaciones redox que ocurren entre cada dos especies y balancearlas en medio ácido (pH=0):



Se puede entonces calcular la energía libre de Gibbs para cada caso.

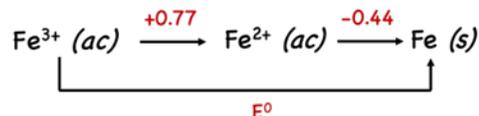
$$\begin{aligned} \Delta G_1^\circ &= -nFE^\circ = -(1) (96.485) (0.90) = -86.8 \text{ kJ/mol} \\ \Delta G_2^\circ &= -nFE^\circ = -(2) (96.485) (2.10) = -405.2 \text{ kJ/mol} \\ \Delta G_3^\circ &= -nFE^\circ = -(3) (96.485) (1.69) = -489.2 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\Delta G_3^\circ \cong \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ$$

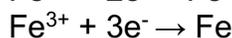
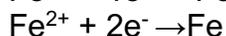
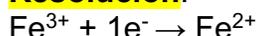


La suma de las energías libres de Gibbs de los procesos redox intermediarios es igual a la energía libre de Gibbs del proceso total.

Ejercicio: Determina el potencial estándar del par Fe^{3+}/Fe



Resolución:



$$\Delta G_1^\circ = -nFE^\circ = -(1)(96.485)(0.77) = -74.29 \text{ kJ/mol}$$

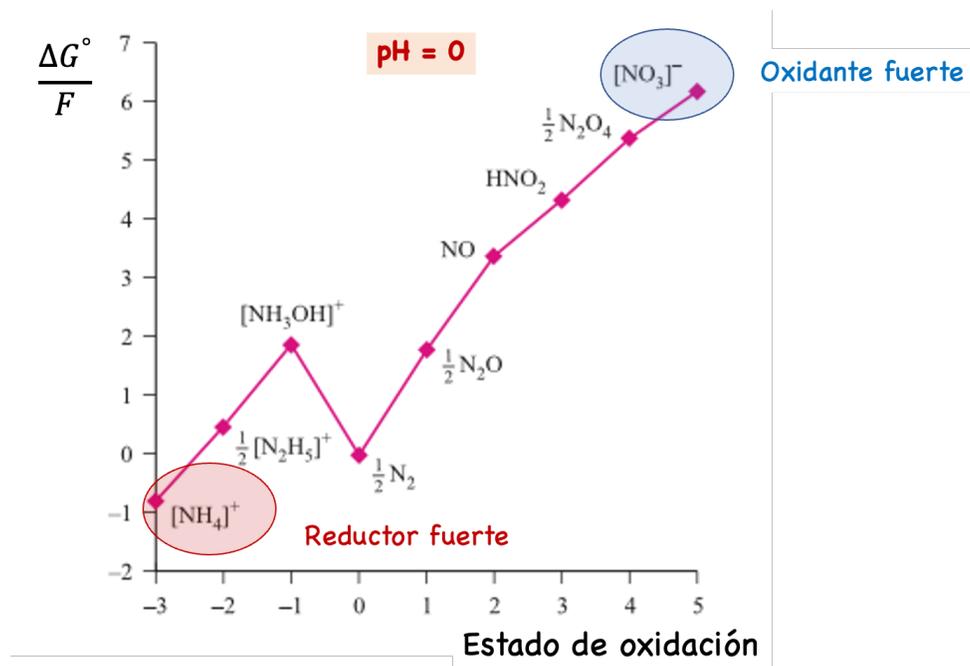
$$\Delta G_2^\circ = -nFE^\circ = -(2)(96.485)(-0.44) = +84.91 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_3^\circ \cong \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ = -74.29 + 84.9 = 10.62 \text{ kJ/mol}$$

$$E_3^0 = \frac{-\Delta G^0}{nF} = \frac{-10.62}{(3)(96.485)} = -0.037 \text{ V}$$

Diagramas de Frost

Los diagramas de Frost son otro tipo de representación de los pares redox para átomos del mismo elemento. Se construye una gráfica de $\Delta G^\circ/F$ en función del estado de oxidación. Abajo a la izquierda en la gráfica están los reductores fuertes y arriba a la derecha los oxidantes fuertes.



Este tipo de gráficas permite determinar gráficamente el número de electrones intercambiados entre



dos especies a partir del coeficiente de cada especie y de los estados de oxidación. Por ejemplo, entre NO y HNO₂, se intercambia un electrón. La especie más estable termodinámicamente es la especie que tenga el valor más pequeño de $\Delta G^\circ/F$, en nuestro caso, el amonio NH₄⁺. En algunos casos se pueden encontrar estos diagramas graficados en función $-nE^\circ$. Partiendo de la ecuación:

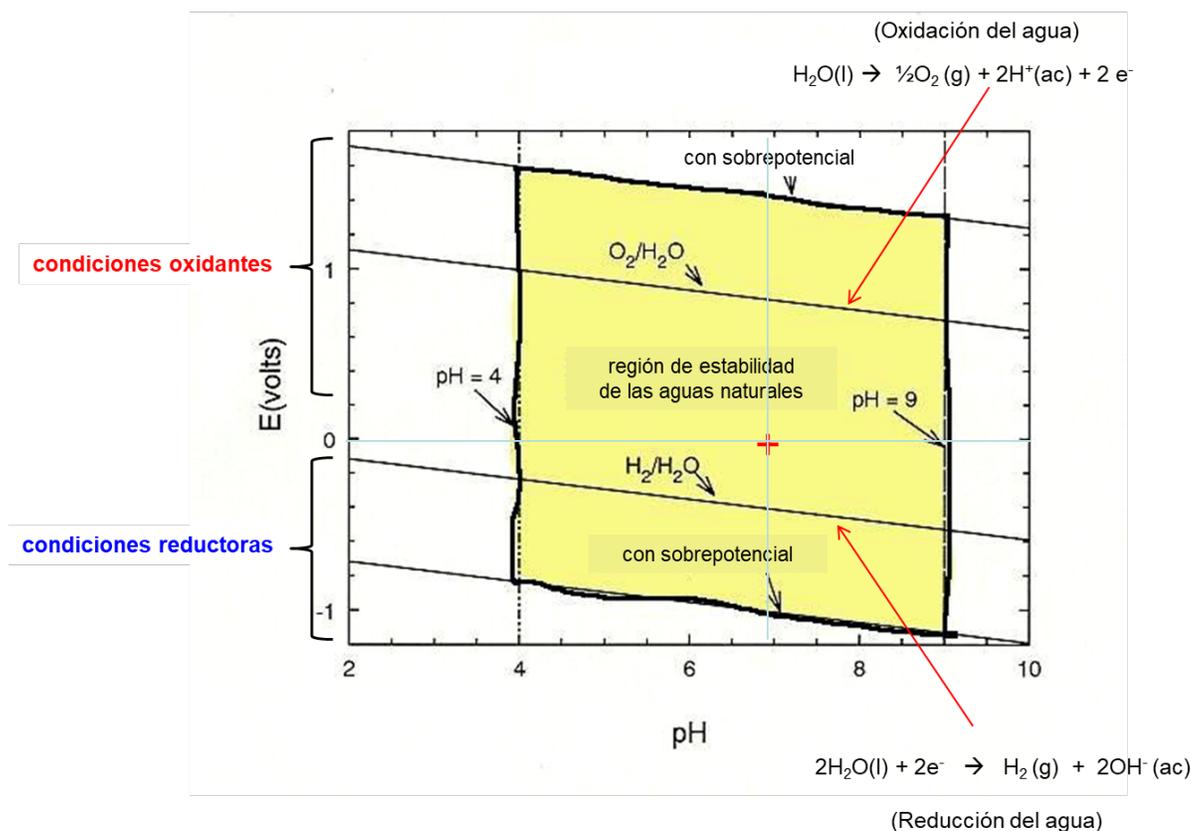
$$-nE^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{F}$$

Se puede concluir que a menor valor de $-nE^\circ$, la especie química será más estable termodinámicamente.

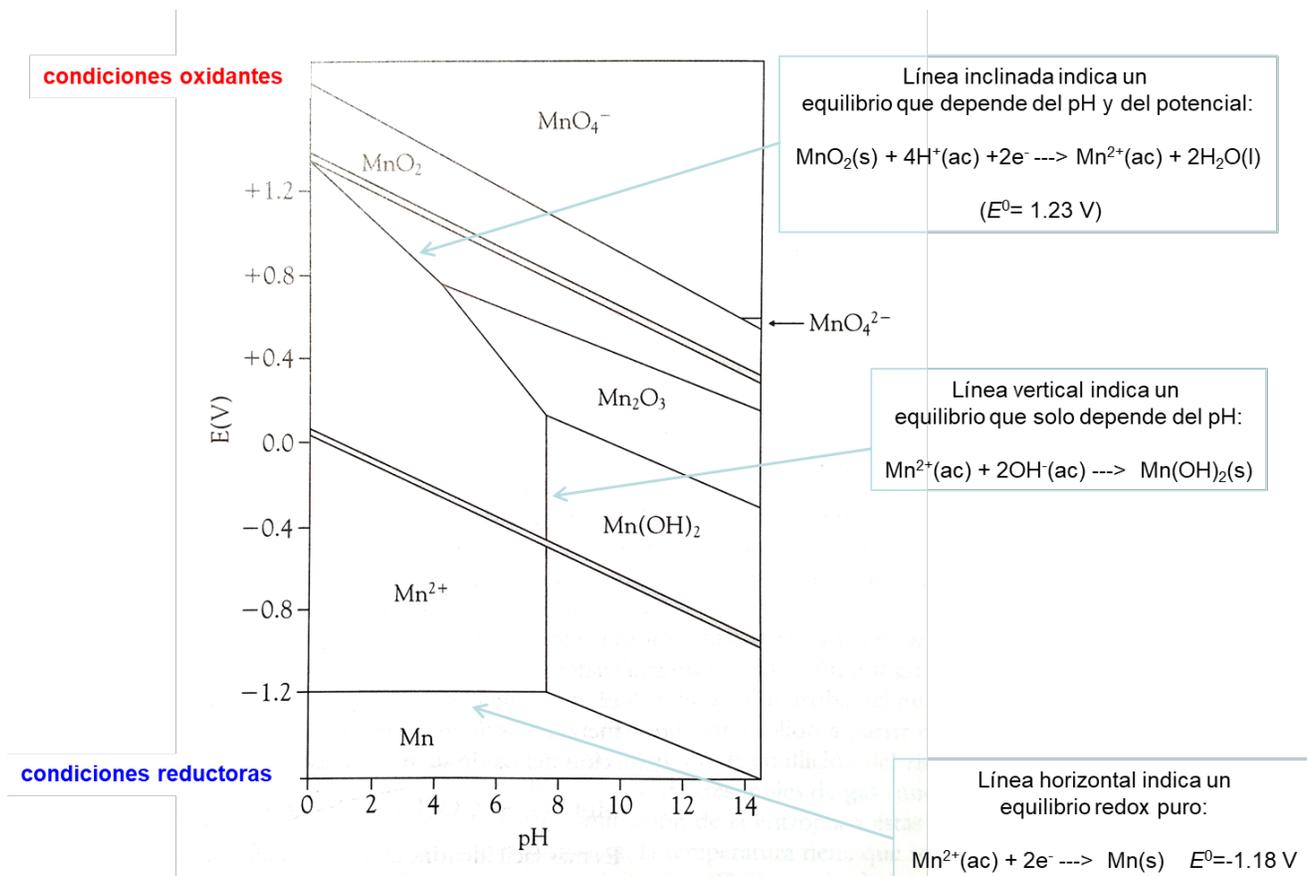
Diagramas de Pourbaix

También son conocidos como diagramas de pH-potencial. Estos diagramas reúnen en una sola imagen el comportamiento ácido-base de una especie con su comportamiento redox. Basta con colocarse en algún punto del diagrama para saber cuál o cuáles son las especies predominantes a un pH dado y a un potencial. Se pueden usar para problemas en soluciones acuosas en el laboratorio, a problemas de contaminación, etc.

A continuación se presenta un diagrama de Pourbaix para el agua pura.



Este diagrama muestra en qué condiciones de pH y de potencial el agua es estable (zona amarilla). Fuera de ésta el agua empieza a oxidarse o reducirse y se presentan zonas donde coexiste el agua con los productos de su electrólisis.



siguiente diagrama de Pourbaix, muestra el comportamiento de especies de manganeso en agua en diversos estados de oxidación

Pregunta: ¿Cuál es la especie predominante de manganeso a un pH= 4 en condiciones moderadamente reductoras (potencial negativo)?

Respuesta: el ion manganeso (II): Mn^{2+} .

Comentarios finales

Esperamos que el presente material oriente a estudiantes y docentes tanto en la preparación como en el diseño respectivamente de los contenidos del examen extraordinario de Química Inorgánica I.

Dr. Antonio Reina

Dr. Sigfrido Escalante Tovar

Agradecimientos

Los autores manifestamos nuestro agradecimiento al Dr. Armando Marín Becerra, a la Dr. Ana Martínez y al Dr. Carlos Cosío, por la revisión del material y sus valiosos comentarios.