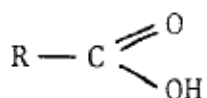


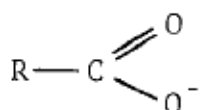
agua, pero ya el agua es un ácido, aunque extremadamente débil. El HF es incuestionablemente un ácido en solución acuosa, pero todavía es un ácido débil.

Por otra parte, la acidez aumenta en la serie HF, HCl, HBr y HI, por lo que se ve que el carácter iónico sólo es un factor, ya que los enlaces de todos estos ácidos son semejantes. El otro es la estabilidad del ion A^- , tanto mayor cuanto más deslocalizada es té la carga. Así I^- es más estable que Br^- , Br^- más que Cl^- , Cl^- más que F^- debido a que el tamaño de los iones sigue el orden $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$.

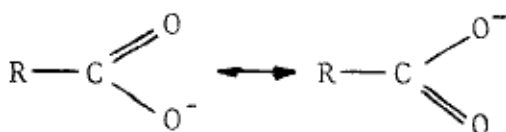
El fenómeno de resonancia también puede contribuir a la deslocalización de la carga. Por ejemplo, los ácidos carboxílicos



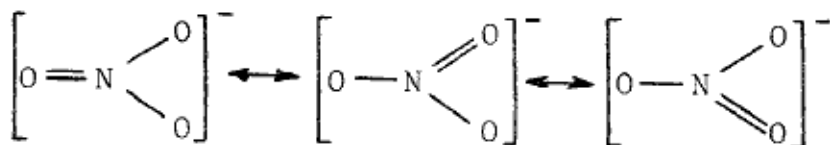
son ácidos débiles, en tanto que los alcoholes $R-CH_2OH$ tienen acidez despreciable en el agua. Esto se debe a que el ion



es estabilizado por resonancia, esto es:



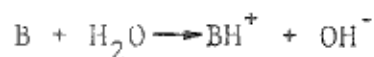
Sucede lo mismo con la mayor parte de los oxiácidos, es decir, ácidos que contienen oxígeno. Por ejemplo, respecto al ácido nítrico, el ion nítrico es estabilizado:



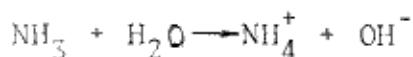
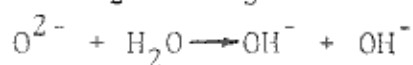
Normalmente la fuerza del ácido es mayor cuanto más oxígeno tie ne. Así la acidez aumenta en la serie: H_2S , H_2SO_3 y H_2SO_4 ; y también en la serie NH_3 , HNO_2 y HNO_3 .

Bases

Una base es una sustancia capaz de aceptar protones. En medio acuoso se manifiesta por la formación de iones oxhidrilos



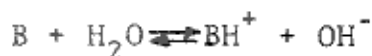
Para poder aceptar un protón y establecer un enlace covalente es necesario que la base tenga un par libre de electrones. Ejemplos de esto son los iones O^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} y PO_4^{3-} , así como las moléculas H_2O y NH_3 .



Las bases fuertes contienen por lo general O^{2-} u OH^- , tal como es el caso con $NaOH$, KOH , Na_2O , K_2O , $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, BaO y CH_3ONa .

Estos se encuentran completamente disociados en agua. De hecho, el ion O^{2-} es una base tan fuerte que no puede existir libre en agua.

El ion PO_4^{3-} es una base medianamente fuerte, en tanto que CO_3^{2-} y NH_3 son bases débiles. Para las bases que no son fuertes debemos escribir la ecuación de reacción como sigue:

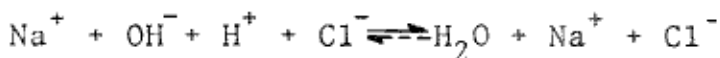


Hasta ahora nos hemos limitado a escribir las reacciones ácido-base en forma iónica, lo que es correcto porque en solución es así como se llevan a cabo. Sin embargo, debe aclararse bien que esos iones no existen en estado libre más que dentro de la solución, después de la disociación.

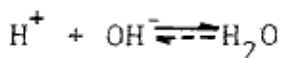
Esto quiere decir, por ejemplo, que si quisiéramos llevar a cabo una reacción con el ion cloruro, Cl^- , tendríamos que emplear alguna sal que lo contuviera, por ejemplo el $NaCl$ ó incluso el HCl , dependiendo de la finalidad de la reacción.

Consideremos una de las reacciones más importantes entre las ácido-base: la que se lleva a cabo entre un ácido fuerte y una base fuerte, por ejemplo, el HCl y el $NaOH$. No podemos escribirla como $NaOH + HCl$ puesto que ya sabemos que, al ser fuertes, ambos

compuestos están totalmente disociados en solución, así que tendríamos que escribir:



Desde luego, no hemos escrito NaCl pues ya sabemos que este compuesto tan iónico, también está totalmente disociado en agua. Sin embargo, la forma más correcta de escribir la reacción es simplemente:



En esta reacción no incluimos los contraiones Na^+ y Cl^- . La razón es simple: el Na^+ es un ion que, por todo lo anteriormente expuesto, tiene carácter ácido, pero infinitamente débil. De la misma forma, el Cl^- , aunque básico en teoría, es una base extremadamente débil. Así no tienen ninguna influencia sobre la reacción entre el protón y el oxihidrilo.

Como regla bastante general, no debe tomarse en cuenta la acidez o la basicidad de los contraiones de las bases de los ácidos fuertes. Por ejemplo, es despreciable la basicidad de los iones Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , porque corresponden a los ácidos fuertes HCl, HNO_3 y HClO_4 . De la misma forma, la acidez del Na^+ o del K^+ , contraiones del NaOH y del KOH, es despreciable. No es ese el caso de algunos iones metálicos hidratados: el Al^{3+} y el Fe^{3+} tienen una acidez apreciable, por lo que en el caso de los cationes, es más difícil generalizar.

Volvamos ahora al solvente, el agua. Ya en la unidad 3 lo definimos como un anfótero. En efecto, aunque se trata de un ácido y de una base extremadamente débiles, puede actuar en una o en otra forma. De hecho, podemos imaginar la reacción entre dos moléculas de agua como una reacción ácido-base, en la que deberá haber transferencia de un protón:



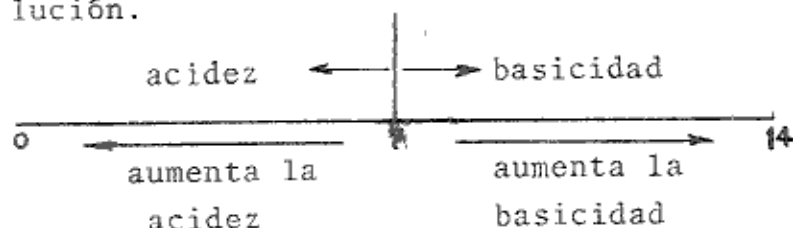
ácido base ácido base

O sea: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$, o más sencillamente $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

Cualquiera de estas tres últimas reacciones (que, de hecho, son una sola) representa el fenómeno por el cual el agua se disocia a sí misma, conocido como autodisociación del agua.

Es claro que, debido a la extrema debilidad del agua como ácido y como base, esta reacción casi no se realiza, lo cual se pone en evidencia por las pequeñísimas concentraciones de los iones resultantes. Lo importante es que estas concentraciones son iguales entre sí. En efecto, en agua pura las concentraciones de H_3O^+ y de OH^- son muy pequeñas y ambas iguales a 10^{-7} mol. Se dice entonces que el agua es neutra. Cuando al agua se le añaden iones H_3O^+ , por la adición y disociación de un ácido, la concentración de estos iones es mayor que la de los iones OH^- y obviamente el agua ya no es neutra, sino ácida. Lo inverso sucede cuando se tiene una solución de una base y los iones OH^- exceden a los H_3O^+ . Se tiene entonces una solución básica.

Por medio de una relación matemática, se ha construido una escala muy práctica en la que se expresa en forma logarítmica la concentración de iones H_3O^+ . Aunque en su origen se llamó escala de Potencial Hidrógeno, este nombre no quiere decir realmente nada y basta referirse a ella como la escala de pH. Esta escala consta de 14 unidades. El punto 7 representa la neutralidad. Cualquier valor inferior a 7 indica que la solución es ácida y cuanto menor sea el número tanto mayor será la acidez de la solución.



Es así obvio que los valores de pH superiores a 7 son característicos de las soluciones básicas y que mientras mayores sean estos valores, más básica será la solución. Aunque a veces en la práctica pueden aparecer valores pH inferiores a cero o mayores de 14, estos no tienen significado desde el punto de vista de las reacciones en solución.

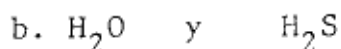
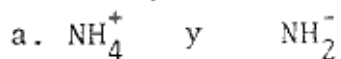
Para concluir el estudio de las reacciones falta aclarar que sólo nos hemos referido a dos tipos de reacciones: las que se realizan por transferencia de electrones, reacciones redox, y aquellas en las que hay transferencia de un protón, reacciones ácido base.

Existen muchísimas otras reacciones en las que se transfieren otras partículas, que no son ni el electrón ni el protón, tales como el ion Ag^+ , la molécula NH_3 , el ion Cl^- etc. y todas se conocen, en general, como reacciones de complejos. Aunque no profundizaremos en ellas, la teoría general de las reacciones les es también aplicable.

Una última aclaración muy importante es que las reacciones totalmente simples, en las que sólo se transfiere un tipo de partícula, son pocas. Lo más común es encontrarse con reacciones mixtas en las que, en forma simultánea, se transfieren partículas diferentes. Un ejemplo muy claro es la reacción (22) de la unidad 3, donde hay transferencia de electrones y de protones. En el laboratorio podemos ver como unas reacciones influyen sobre otras, o sea, estudiaremos las reacciones mixtas, que son las más comunes en la práctica.

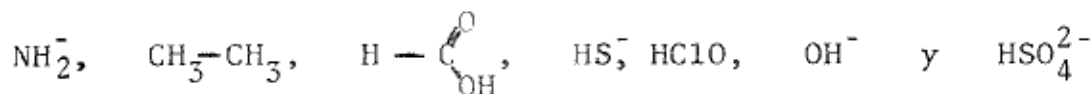
4. Problemas.

1. Indicar, en cada caso, el ácido más fuerte:



2. ¿Cuáles de las siguientes moléculas o iones son ácidos?

¿Cuáles son bases?



3. Escribir y balancear las siguientes reacciones de ácido-base:

a. Acido clorhídrico con amoniaco.

b. Acido nítrico con sulfuro de sodio.

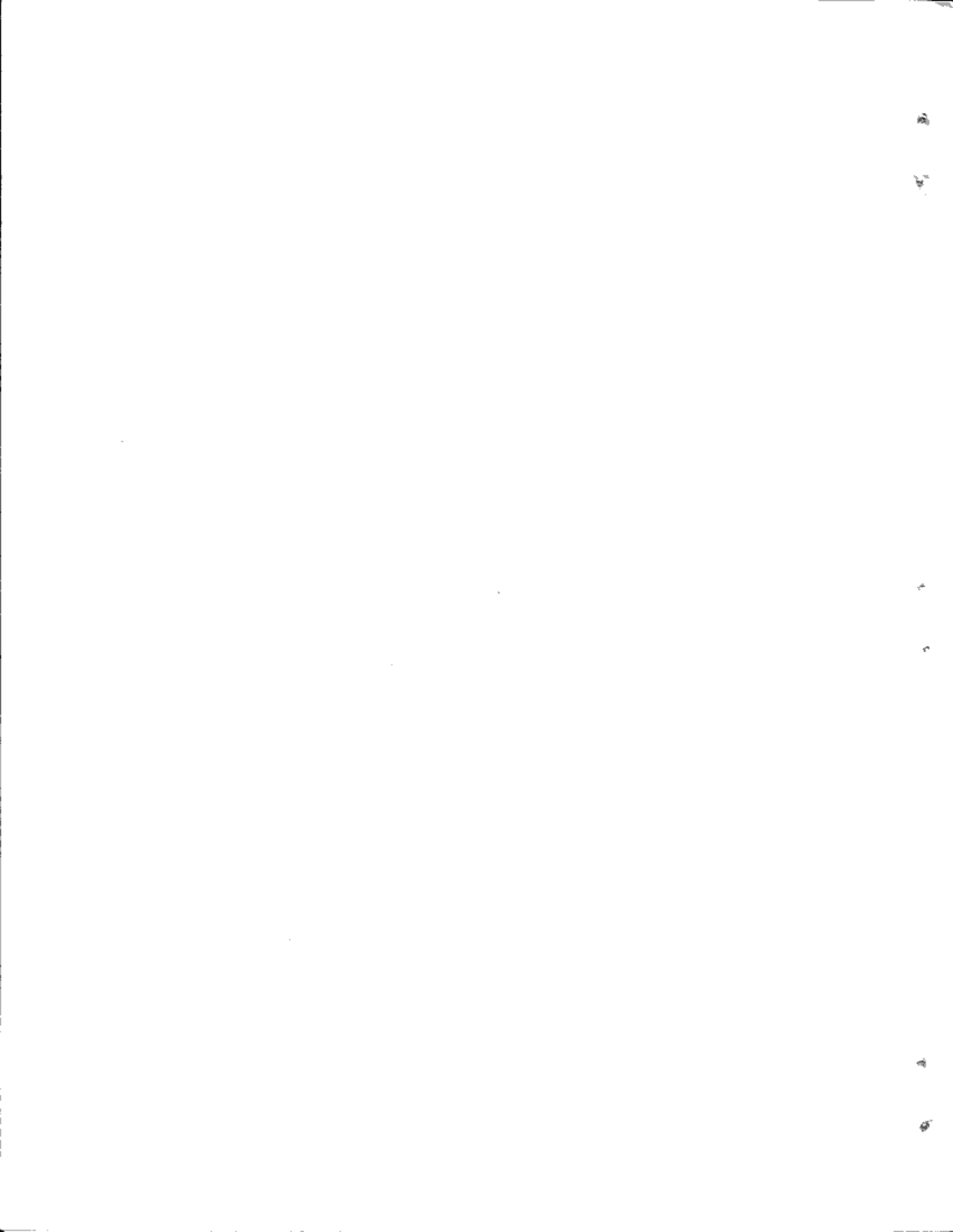
c. Acido sulfúrico con carbono de potasio.

4. Explicar por qué se dice que el agua es un anfótero.
5. ¿Cuál es la utilidad de la escala de pH?
6. Se tienen las siguientes soluciones. Indicar que carácter ácido o básico tiene cada una.

<u>Solución.</u>		pH
	A	3.2
	B	7.4
	C	8.5
	D	0.2
	E	7.0

AUTOEVALUACION

1. Señalar el tipo de enlace (iónico, covalente o metálico) en los siguientes compuestos: CaO , NO_2 , AuSb_2 , SF_2 , NiAs y N_2H_4 .
2. Escribir en orden descendente de electronegatividad, los siguientes elementos: Cl , O , Be , Cs y S .
3. Estimar, a partir de las diferencias de electronegatividad, cuáles de las siguientes moléculas NH_3 , NF_3 , NCl_3 , NBr_3 y NI_3 tienen calores de formación positivos y cuáles calores negativos.
4. Indicar el número de oxidación de cada elemento en los compuestos siguientes: As_2O_3 , CCl_4 , CrO_4^{2-} , Mn_2O_3 , VSO_4 , NaVO_3 , VOCl_2 , AgBr , Rb_2O y UO_2Br_2 .
5. Balancear las siguientes reacciones redox:
 - a. $\text{Al} + \text{OH}^- \rightarrow \text{AlO}_2^- + \text{H}_2$ (sol. básica)
 - b. $\text{Sn} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{NO}_2$ (sol. ácida)
 - c. $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_5 + \text{I}^-$ (sol. neutra)
6. ¿De los siguientes iones o moléculas, cuáles son ácidos y cuáles bases?
 CH_3NH_2 , H_2SO_3 , NH_4^+ , O^{2-} , PO_4^{3-} y HNO_2 .
7. Se tiene una serie de soluciones A, B, C, D y E cuyos valores de pH son 7.8, 0.5, 2.5, 10.6 y 8.8, respectivamente. Indicar qué carácter ácido o básico tiene cada una.



U N I D A D 7: ENLACE METALICO

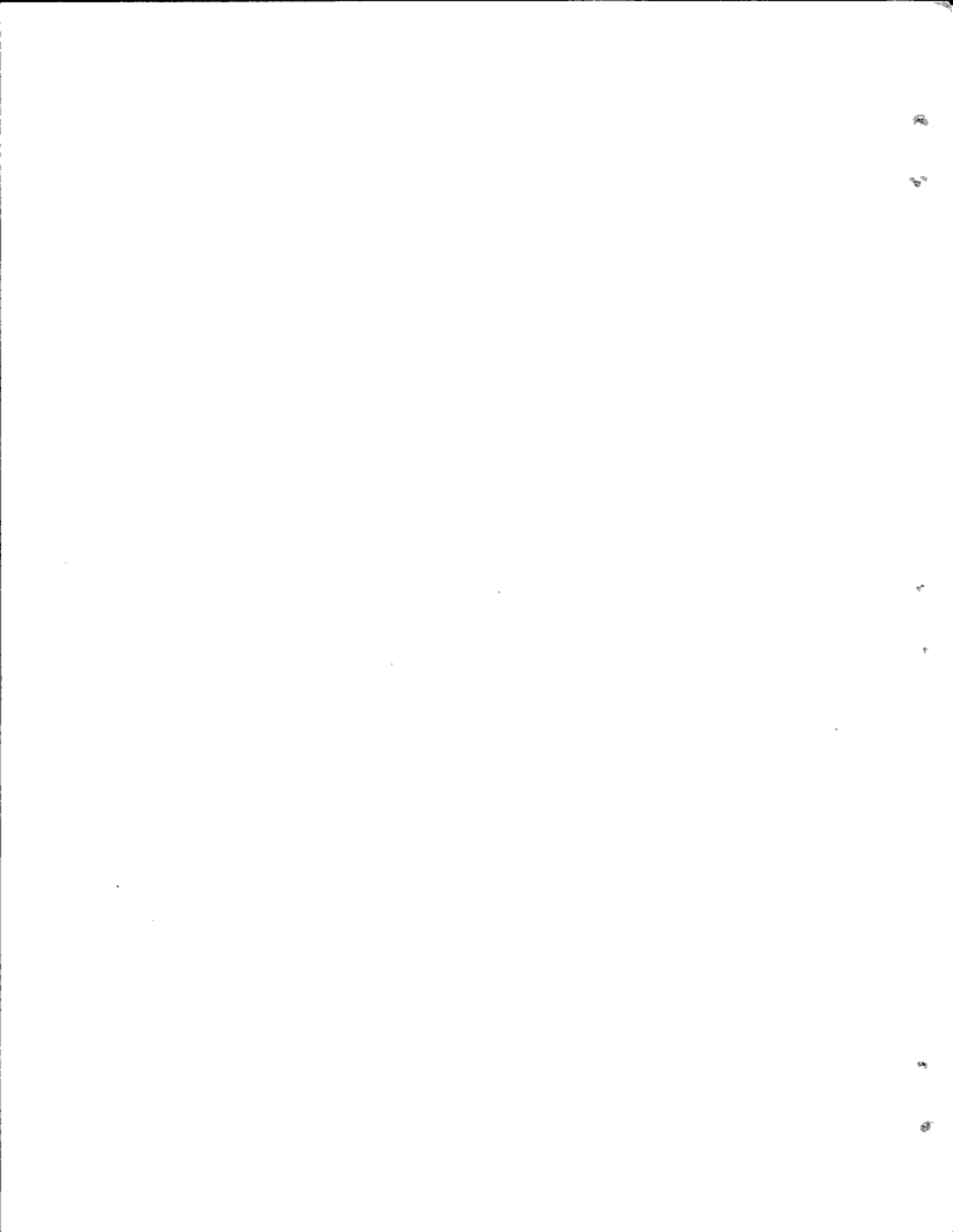
C O N T E N I D O

7.1 MODELO DEL MAR DE ELECTRONES LIBRES (T)

7.2 MODELO DE ORBITALES MOLECULARES PARA UN SOLIDO (T)

Participaron en la elaboración de esta unidad:

J. Hvegholm.



En presencia de un campo eléctrico externo los electrones se mueven hacia el polo positivo, y cuando existe una diferencia de temperatura los electrones transportan energía en forma de calor de las regiones de alta temperatura a las de baja temperatura. El modelo de electrones libres proporciona una explicación rudimentaria de la ley de Ohm, de la relación entre la conductividad eléctrica y la térmica, así como de la emisión de electrones de la superficie del metal cuando se encuentra a altas temperaturas. Las deficiencias del modelo de electrones libres son las siguientes:

1. No explica por qué algunos elementos son aislantes o semiconductores y otros conductores.
2. No fundamenta el número de electrones de conducción.
3. No explica cómo depende la resistencia eléctrica de la temperatura, tanto en el caso de los metales como en el de los semiconductores.

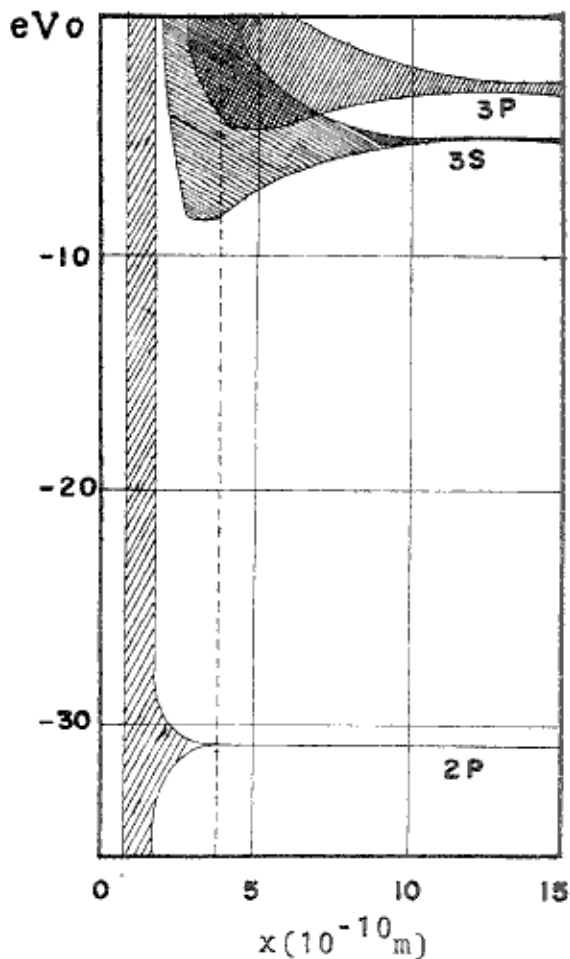
7.2 MODELO DE ORBITALES MOLECULARES (T)1. Objetivos.

1. Describir el modelo de orbitales para un sólido.
2. Dibujar los diagramas de energía para un metal, un semiconductor y un aislante.
3. Describir el fenómeno de conducción eléctrica según el modelo de orbitales moleculares.
4. Dibujar diagramas de energía para diferentes metales: alcalinos, alcalinotérreos, Al y un metal de transición.

2. Material de estudio.

En la unidad IV se mencionó que en una molécula diatómica homonuclear cada orbital atómico da lugar a dos orbitales moleculares, uno de enlace y otro de antienlace.

Ahora bien, si consideramos el sólido cristalino de N átomos como una estructura molecular gigante, se formará una banda de N orbitales



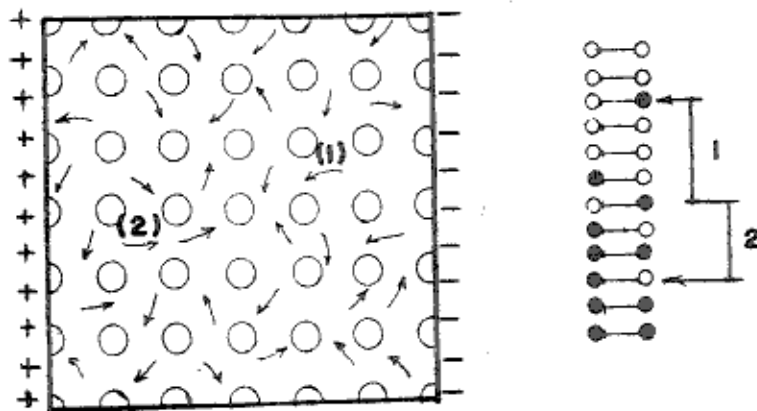
correspondiente a cada orbital atómico. Se puede demostrar que estos orbitales tienen energías muy cercanas de modo que la banda de orbitales de hecho forma una banda de energía. Sabemos que en cada orbital caben dos electrones, así que en la banda de energía se pueden acomodar $2N$ electrones. La separación entre dos bandas vecinas disminuye cuando decrece la distancia interatómica tal como lo muestra la figura, llegando al extremo de que dos bandas se traslapan entre sí.

Puesto que cada banda necesita un número par de electrones para llenarse, es obvio que cualquier elemento con un número impar de electrones de valencia tendrá bandas parcialmente llenas. Una excepción se presenta si el elemento forma cristales moleculares con un número par de átomos en cada molécula. Esto ocurre en los siguientes elementos: B(B₁₂), N(N₂), F(F₂), Cl(Cl₂), Br(Br₂) y I(I₂). En el paréntesis se ha indicado la molécula formada.

Para los elementos con un número par de electrones de valencia, todas las bandas estarán vacías o llenas si no hay traslape. Sólo puede haber bandas parcialmente llenas en caso de que dos o más bandas se traslapen.

Ahora bien, en elementos con bandas parcialmente llenas existe la posibilidad de que algunos electrones pasen de un nivel de menor energía a otro de mayor energía por la acción de un agente externo, tal y como ocurre en el caso de una diferencia de potencial o de temperatura.

Cuando un electrón pasa a un nivel más alto, adquiere energía cinética, es decir, se acelera. Esto no es posible en una banda llena porque no hay niveles disponibles. La figura siguiente muestra el mecanismo de la conducción electrónica. El movimiento neto es hacia el electrodo positivo. Los electrones que se aceleran hacia este electrodo se excitan a un nivel de mayor energía (1). Los que se mueven hacia el electrodo negativo se deceleran y bajan a un nivel inferior (2).



La existencia de bandas parcialmente llenas confiere, pues, al elemento una alta conductividad eléctrica y térmica. Por consiguiente, llegamos a las siguientes conclusiones:

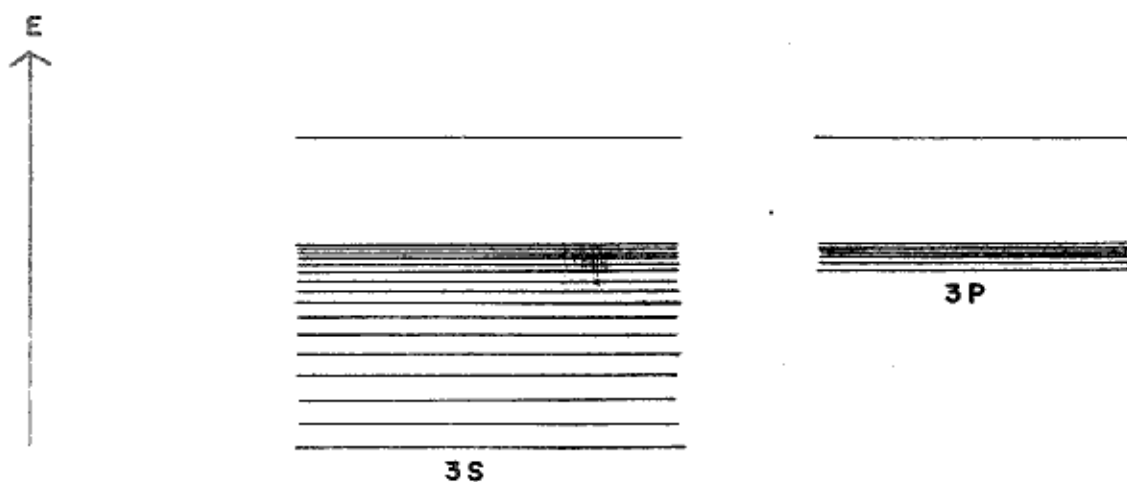
Conductor: Un elemento o compuesto que tiene bandas parcialmente llenas.

Aislante: Un elemento o compuesto que tiene todas sus bandas llenas o vacías. La diferencia de energía entre la banda llena de mayor energía y la banda vacía de menor energía se llama la brecha de energía.

Esto implica que los elementos con un número impar de electrones en la capa de valencia son conductores a menos que formen moléculas con un número par de átomos, como lo hacen los elementos: B, N, P, F, Cl, Br y I.

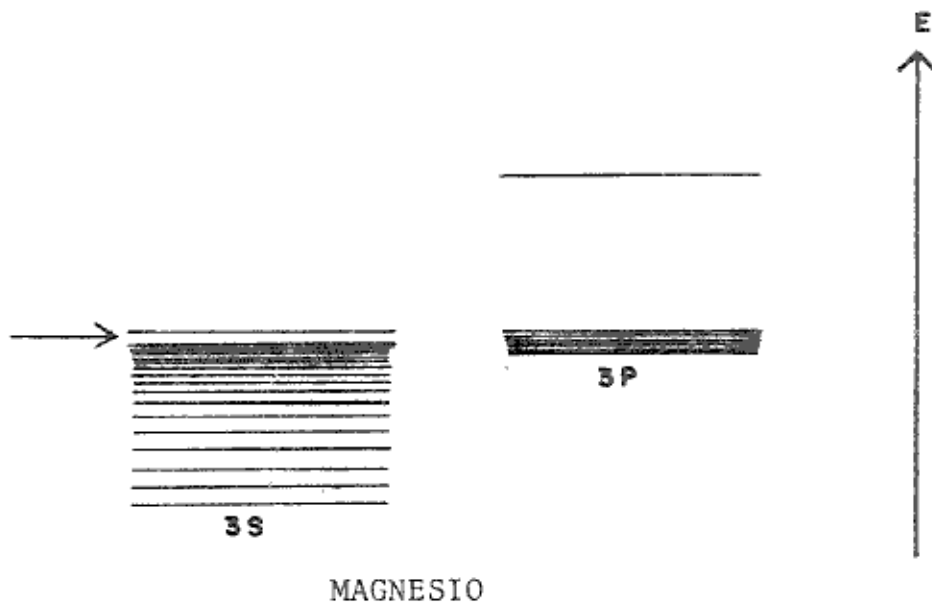
Por otro lado, debido al traslape de las bandas s y p, los elementos alcalinotérreos, así como el Zn, Cd, y Hg serán conductores. Los elementos de transición con la subcapa d incompleta son conductores ya que la banda d está parcialmente llena. Las tierras raras también son conductoras, debido a que las bandas 5d, 6s y 6p se traslapan y en ningún caso se llenan completamente. Para estos elementos, la banda f consiste de una serie de niveles discretos que por estar muy ligados al núcleo, no intervienen en la conducción eléctrica y térmica.

Las figuras siguientes muestran el diagrama de energía para una serie de elementos. Las diferentes bandas han sido desplazadas lateralmente para mayor claridad.

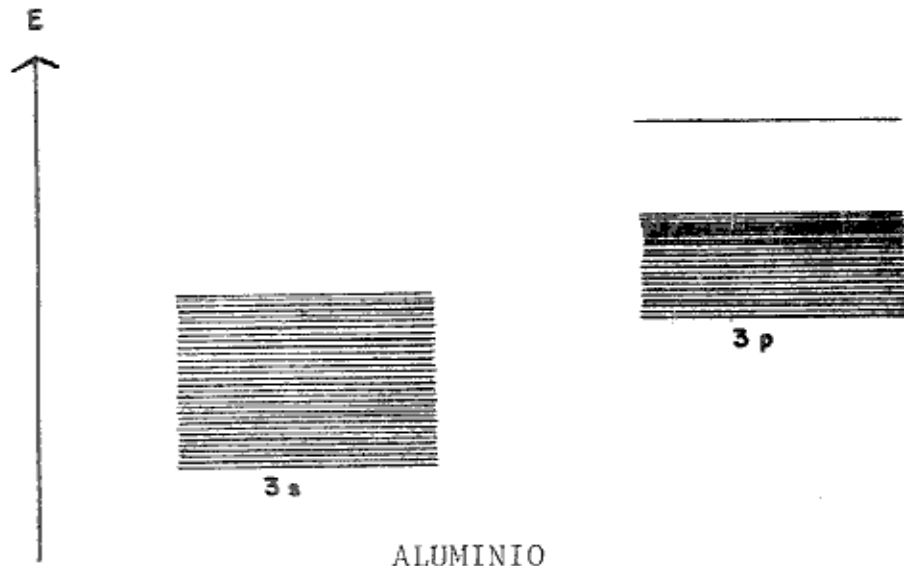


SODIO

El sodio tiene un sólo electrón en el orbital 3s, el cual puede contener dos electrones en total. Por lo tanto, la banda 3s debe estar semillena. De hecho, la banda 3p cubre la parte superior de la banda 3s como se muestra en la figura. Esto implica que una fracción pequeña de los electrones se encuentran en la banda 3p. Los demás metales alcalinos tienen una estructura de bandas muy parecida a la del sodio.

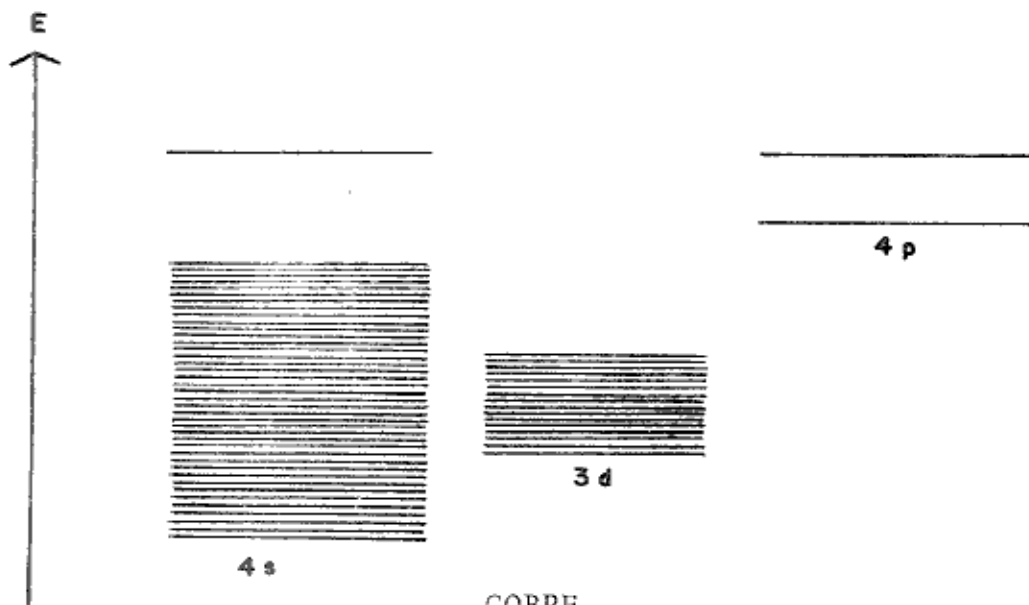


El magnesio tiene dos electrones en el orbital 3s. Con esto se llenaría por completo la banda 3s si no fuera por el hecho de que la banda 3p traslapa a la 3s. En la banda 3s queda pues una fracción pequeña de niveles disponibles, mientras que una fracción equivalente de electrones se encuentra en la banda 3p. Los diagramas de energía para para los demás metales alcalinotérreos son semejantes.



ALUMINIO

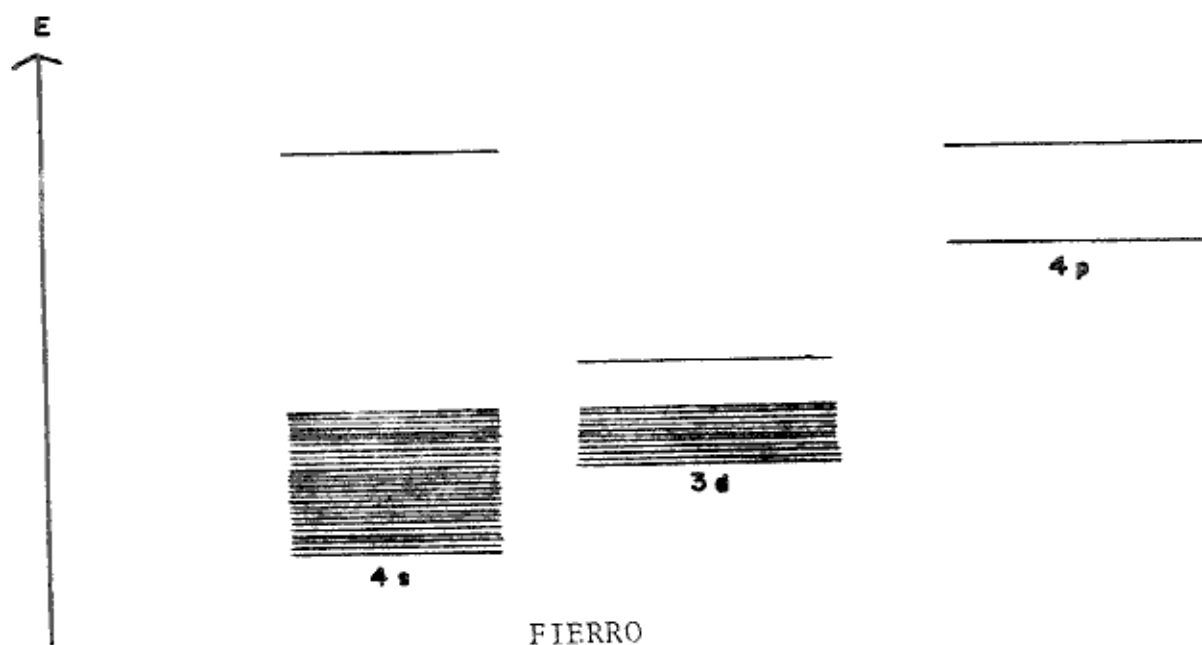
El aluminio tiene dos electrones en el orbital 3s y uno en el orbital 3p. En consecuencia, la banda 3s está llena, mientras que la banda 3p está parcialmente llena. Las dos bandas se traslapan en una pequeña extensión como en el caso del sodio y del magnesio.



COBRE

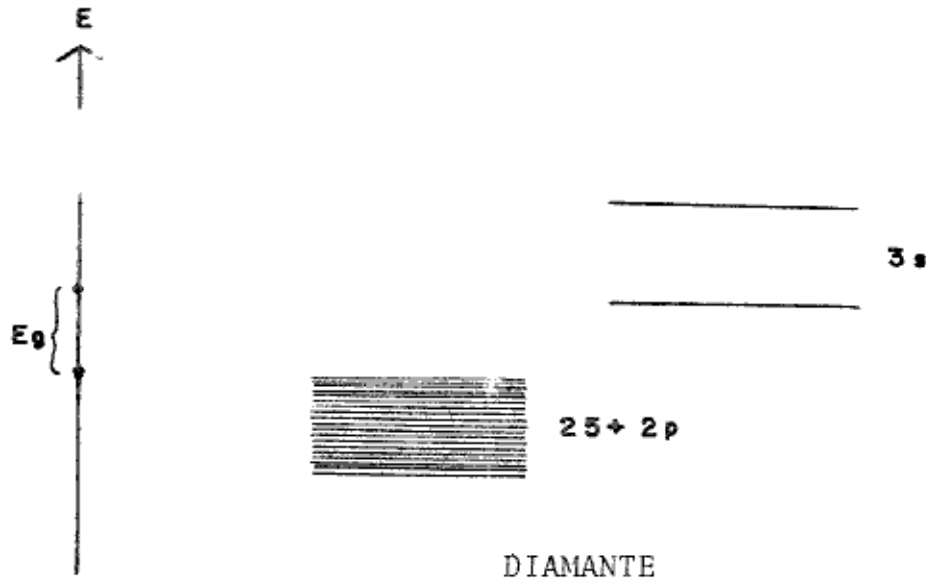
En el cobre los orbitales 3d están ocupados y el orbital 4s tiene un solo electrón. Por esto, la banda 3d está llena y la 4s semi-llena.

Además, la banda 4p cae totalmente dentro de la banda 4s. Los electrones 3d están muy ligados al núcleo, lo que implica que la banda d es muy estrecha. La estructura de bandas de los metales nobles Ag y Au es parecida.



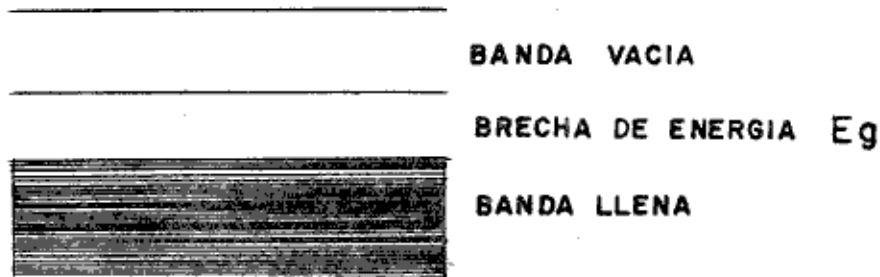
FIERRO

El hierro tiene seis electrones en los orbitales 3d y dos en el orbital 4s. Por consiguiente, tanto la banda 4s como la 3d estarán parcialmente llenas (la banda 3d cae dentro de 4s). En la parte superior de la 4s se encuentra la banda 4p que está vacía. El hierro pertenece a la primera serie de transición. En muchos aspectos las propiedades de estos elementos son parecidas. Existen, sin embargo, propiedades que dependen estrictamente del grado en que la banda 3d está llena. Tal es el caso del ferromagnetismo que se presenta en los elementos Fe, Co y Ni, en los cuales la banda 3d está casi llena.



El diamante tiene dos átomos en la menor celda unitaria de su estructura cristalina. Cada átomo de carbono tiene cuatro electrones en la capa de valencia, lo que da un total de ocho electrones por celda unitaria. Estos ocho electrones, pueden llenar las bandas 2s y 2p. La siguiente banda 3s está vacía y el diamante es un aislante. La brecha de energía E_g es de 5.5 eV.

La definición de aislante se puede refinar en función del valor de la brecha de energía. Si ésta es grande, mayor que 4eV, el sólido será aislante. Por el contrario, si la brecha es menor de 4eV, es posible a temperatura ambiente, excitar una pequeña fracción de electrones a la primera banda vacía, formando así un par electrón-agujero. Estos pares permiten conducción eléctrica aunque la conductividad no es tan grande como en el caso de metales. Los elementos y compuestos con una brecha de energía menor de 4eV, se llaman semiconductores. En la siguiente tabla se encuentran los valores de E_g para una serie de semiconductores comunes.



Propiedades de semiconductores comunes (a 20°C).

Material	brecha de energía E_g eV	conductividad intrínseca S/m (S = siemens)
<u>Elementos:</u>		
Silicio	1.1	5×10^{-4}
Germanio	0.72	2.0
Estaño (gris)	0.08	10^6
<u>Compuestos:</u>		
AlSb	1.6	—
GaP	2.2	—
GaAs	1.4	10^{-6}
GaSb	0.7	—
InP	1.3	5×10^2
InAs	0.33	10^4
InSb	0.17	—
ZnS	3.6	—

AUTOEVALUACION

1. ¿Cuáles son las propiedades características de los metales?
2. ¿Existe alguna regularidad en los puntos de fusión y de ebullición de los metales de los grupos I, II y III ?
3. ¿Cuáles son las deficiencias principales del modelo de electrones libres?
4. Dibujar el diagrama de energía de un metal, un semiconductor y un aislante.
5. ¿Qué se entiende por brecha de energía?
6. ¿De los siguientes elementos cuáles son conductores, semiconductores o aislantes?
Al, B, Mg, Ge, Pb y Cl.
7. ¿Cuántos electrones caben en la banda 2s de 7 g de litio?



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD AZCAPOTZALCO