McMURRY ▪ FAY

u-libros.com

QUÍMICA GENERAL

QUINTA EDICIÓN

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

PEARSON
Prentice Hall ®

SIB-UCE LABORATORIO DE DIGITALIZACIÓN
Campus Central, calle Jerónimo Leyton y Gatto Sobral
+593 2230757 ext: 808 biblioteca.general@uce.edu.ec
©2022-2024

BASE LEGAL PARA DIGITALIZACIÓN DE LIBROS CON DERECHOS DE AUTOR

El Sistema Integrado de Bibliotecas de la Universidad Central del Ecuador, digitalizará su acervo bibliográfico siempre y cuando sea para fines educativos y de investigación. No se permite la reproducción y distribución para la comercialización directa e indirecta de este.

La digitalización del material bibliográfico se lo realiza de acuerdo al Código Orgánico De La Economía Social de los Conocimientos, Creatividad e Innovación **Art. 212 numeral 9, Literal ii** "(…) Una biblioteca o archivo podrá, además, realizar los siguientes actos (…) La reproducción electrónica y comunicación pública de obras de su colección para ser consultadas gratuita y simultáneamente hasta por un número razonable de usuarios, sólo en terminales de redes de la respectiva institución o para usuarios de esa institución bajo su control, en condiciones que garanticen que no se puedan hacer copias electrónicas de esas reproducciones" y **literal vii** "La reproducción, adaptación, traducción, transformación, arreglo, distribución y comunicación de una obra protegida por derechos de autor o una prestación protegida por derechos conexos, en uno o más formatos accesibles para el uso exclusivo de personas con discapacidad".

Este material se considera un producto intelectual a favor de su autor; por tanto, la titularidad de sus derechos se encuentra protegida por el Código Orgánico De La Economía Social de los Conocimientos, Creatividad e Innovación. La violación a dichos derechos constituye un delito que será responsabilidad del usuario.

Este libro está disponible físicamente en

Biblioteca:

Centro de Información Integral

Piso:	**Estante:**	**Bandeja:**
01	10	28

Convenio interinstitucional:

Enlace al catálogo:

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

LISTA DE LOS ELEMENTOS CON SUS SÍMBOLOS ATÓMICOS Y MASAS ATÓMICAS

Nombre	*Símbolo*	*Número atómico*	*Masa atómica*	*Nombre*	*Símbolo*	*Número atómico*	*Masa atómica*
Actinio	Ac	89	(227)*	Litio	Li	3	6.941
Aluminio	Al	13	26.981538	Lutecio	Lu	71	174.967
Americio	Am	95	(243)	Magnesio	Mg	12	24.3050
Antimonio	Sb	51	121.760	Manganeso	Mn	25	54.938049
Argón	Ar	18	39.948	Meitnerio	Mt	109	(268)
Arsénico	As	33	74.92160	Mendelevio	Md	101	(258)
Ástato	At	85	(210)	Mercurio	Hg	80	200.59
Azufre	S	16	32.065	Molibdeno	Mo	42	95.94
Bario	Ba	56	137.327	Neodimio	Nd	60	144.24
Berkelio	Bk	97	(247)	Neón	Ne	10	20.1797
Berilio	Be	4	9.012182	Neptunio	Np	93	(237)
Bismuto	Bi	83	208.98038	Níquel	Ni	28	58.6934
Bohrio	Bh	107	(264)	Niobio	Nb	41	92.90638
Boro	B	5	10.811	Nitrógeno	N	7	14.0067
Bromo	Br	35	79.904	Nobelio	No	102	(259)
Cadmio	Cd	48	112.411	Oro	Au	79	196.96655
Calcio	Ca	20	40.078	Osmio	Os	76	190.23
Californio	Cf	98	(251)	Oxígeno	O	8	15.9994
Carbono	C	6	12.0107	Paladio	Pd	46	106.42
Cerio	Ce	58	140.116	Plata	Ag	47	107.8682
Cesio	Cs	55	132.90545	Platino	Pt	78	195.078
Cinc (o zinc)	Zn	30	65.39	Plomo	Pb	82	207.2
Cloro	Cl	17	35.453	Plutonio	Pu	94	(244)
Cromo	Cr	24	51.9961	Polonio	Po	84	(209)
Cobalto	Co	27	58.933200	Potasio	K	19	39.0983
Cobre	Cu	29	63.546	Praseodimio	Pr	59	140.90765
Curio	Cm	96	(247)	Prometio	Pm	61	(145)
Darmstadtio	Ds	110	(271)	Protactinio	Pa	91	231.03588
Disprosio	Dy	66	162.50	Radio	Ra	88	(226)
Dubnio	Db	105	(262)	Radón	Rn	86	(222)
Einsteinio	Es	99	(252)	Renio	Re	75	186.207
Erbio	Er	68	167.259	Rodio	Rh	45	102.90550
Europio	Eu	63	151.964	Roentgenio	Rg	111	(272)
Escandio	Sc	21	44.955910	Rubidio	Rb	37	85.4678
Estaño	Sn	50	118.710	Rutenio	Ru	44	101.07
Estroncio	Sr	38	87.62	Rutherfordio	Rf	104	(261)
Fermio	Fm	100	(257)	Samario	Sm	62	150.36
Flúor	F	9	18.998403	Seaborgio	Sg	106	(266)
Fósforo	P	15	30.973761	Selenio	Se	34	78.96
Francio	Fr	87	(223)	Silicio	Si	14	28.0855
Gadolinio	Gd	64	157.25	Sodio	Na	11	22.989770
Galio	Ga	31	69.723	Tantalio	Ta	73	180.9479
Germanio	Ge	32	72.64	Talio	Tl	81	204.3833
Hafnio	Hf	72	178.49	Tecnecio	Tc	43	(98)
Hassio	Hs	108	(269)	Teluro	Te	52	127.60
Helio	He	2	4.002602	Terbio	Tb	65	158.92534
Hidrógeno	H	1	1.00794	Titanio	Ti	22	47.867
Hierro	Fe	26	55.845	Torio	Th	90	232.0381
Holmio	Ho	67	164.93032	Tulio	Tm	69	168.93421
Indio	In	49	114.818	Tungsteno	W	74	183.84
Iridio	Ir	77	192.217	Uranio	U	92	238.02891
Iterbio	Yb	70	173.04	Vanadio	V	23	50.9415
Itrio	Y	39	88.90585	Xenón	Xe	54	131.293
Kriptón	Kr	36	83.798	Yodo	I	53	126.90447
Lantano	La	57	138.9055	Zirconio	Zr	40	91.224
Lawrencio	Lr	103	(262)				

*Los valores entre paréntesis son de números de masa de los isótopos más comunes o de más larga vida de los elementos radiactivos.

TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS

Grupos representativos

Metales de transición

Grupos representativos

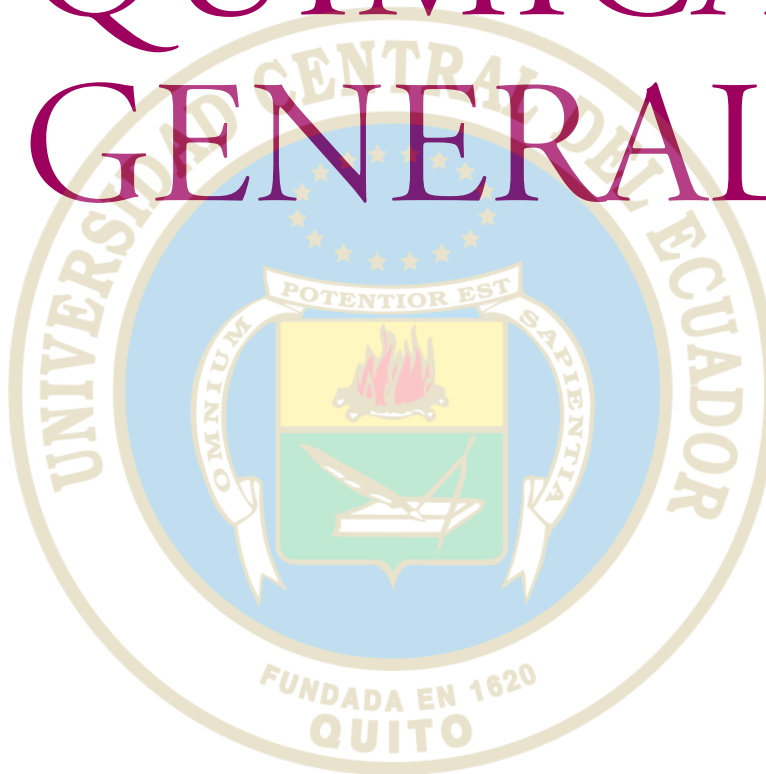
1 1A												13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 **H** 1.00794	2 2A																2 **He** 4.002602
3 **Li** 6.941	4 **Be** 9.01218											5 **B** 10.811	6 **C** 12.0107	7 **N** 14.0067	8 **O** 15.9994	9 **F** 18.998403	10 **Ne** 20.1797
11 **Na** 22.989770	12 **Mg** 24.3050	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	13 **Al** 26.981538	14 **Si** 28.0855	15 **P** 30.973761	16 **S** 32.065	17 **Cl** 35.453	18 **Ar** 39.948
19 **K** 39.0983	20 **Ca** 40.078	21 **Sc** 44.955910	22 **Ti** 47.867	23 **V** 50.9415	24 **Cr** 51.9961	25 **Mn** 54.938049	26 **Fe** 55.845	27 **Co** 58.933200	28 **Ni** 58.6934	29 **Cu** 63.546	30 **Zn** 65.39	31 **Ga** 69.723	32 **Ge** 72.64	33 **As** 74.92160	34 **Se** 78.96	35 **Br** 79.904	36 **Kr** 83.798
37 **Rb** 85.4678	38 **Sr** 87.62	39 **Y** 88.90585	40 **Zr** 91.224	41 **Nb** 92.90638	42 **Mo** 95.94	43 **Tc** (98)	44 **Ru** 101.07	45 **Rh** 102.90550	46 **Pd** 106.42	47 **Ag** 107.8682	48 **Cd** 112.411	49 **In** 114.818	50 **Sn** 118.710	51 **Sb** 121.760	52 **Te** 127.60	53 **I** 126.90447	54 **Xe** 131.293
55 **Cs** 132.90545	56 **Ba** 137.327	71 ***La** 138.9055	72 **Hf** 178.49	73 **Ta** 180.9479	74 **W** 183.84	75 **Re** 186.207	76 **Os** 190.23	77 **Ir** 192.217	78 **Pt** 195.078	79 **Au** 196.96655	80 **Hg** 200.59	81 **Tl** 204.3833	82 **Pb** 207.2	83 **Bi** 208.98038	84 **Po** (209)	85 **At** (210)	86 **Rn** (222)
87 **Fr** (223)	88 **Ra** (226)	89 **†Ac** (227)	104 **Rf** (261)	105 **Db** (262)	106 **Sg** (266)	107 **Bh** (264)	108 **Hs** (269)	109 **Mt** (268)	110 **Ds** (271)	111 **Rg** (272)	112 **††** (285)		114 (289)		116 (292)		

*Serie de lantánidos	58 **Ce** 140.116	59 **Pr** 140.90765	60 **Nd** 144.24	61 **Pm** (145)	62 **Sm** 150.36	63 **Eu** 151.964	64 **Gd** 157.25	65 **Tb** 158.92534	66 **Dy** 162.50	67 **Ho** 164.93032	68 **Er** 167.259	69 **Tm** 168.93421	70 **Yb** 173.04	71 **Lu** 174.967
†Serie de actínidos	90 **Th** 232.0381	91 **Pa** 231.03588	92 **U** 238.02891	93 **Np** (237)	94 **Pu** (244)	95 **Am** (243)	96 **Cm** (247)	97 **Bk** (247)	98 **Cf** (251)	99 **Es** (252)	100 **Fm** (257)	101 **Md** (258)	102 **No** (259)	103 **Lr** (262)

††Los elementos 112 y posteriores, descubiertos en fecha reciente, aún no han recibido un nombre. En fecha reciente se ha informado sobre la existencia de los elementos 113, 115 y 118, pero su descubrimiento no ha sido confirmado por investigadores en otro laboratorio

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

QUÍMICA GENERAL



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

QUÍMICA GENERAL

QUINTA EDICIÓN

JOHN E. McMURRY
Cornell University

ROBERT C. FAY
Cornell University

TRADUCCIÓN:
Javier Enríquez Brito
Traductor profesional

Virgilio González Pozo
Traductor profesional

REVISIÓN TÉCNICA:

Gisela Hernández Millán
Norma Mónica López Villa
Elizabeth Nieto Calleja
Myrna Carrillo Chávez
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México

Susana F. Llesuy
Facultad de Farmacia y Bioquímica
Universidad de Buenos Aires

Marcelo Videa Vargas
Departamento de Química
ITESM campus Monterrey

PEARSON Educación ®

México • Argentina • Brasil • Colombia • Costa Rica • Chile • Ecuador
España • Guatemala • Panamá • Perú • Puerto Rico • Uruguay • Venezuela

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Datos de catalogación bibliográfica

McMURRY E., JOHN y FAY C., ROBERT

Química general. Quinta edición

PEARSON EDUCACIÓN, México, 2009

ISBN: 978-970-26-1286-5
Área: Química

Formato: 21 × 27 cm Páginas: 1176

Authorized translation from the English language edition, entitled *Chemistry, 5th edition by John E. McMurry and Robert C. Fay*, published by Pearson Education, Inc., publishing as Prentice Hall, Copyright © 2008. All rights reserved.

ISBN 9780131993235

Traducción autorizada de la edición en idioma inglés titulada *Chemistry, 5a.* edición por *John E. McMurry y Robert C. Fay*, publicada por Pearson Education, Inc., publicada como Prentice Hall, Copyright © 2008. Todos los derechos reservados.

Esta edición en español es la única autorizada.

Edición en español

Editor: Rubén Fuerte Rivera
e-mail: ruben.fuerte@pearsoned.com
Editor de desarrollo: Felipe Hernández Carrasco
Supervisor de producción: José D. Hernández Garduño

Edición en inglés

Senior Editor: *Andrew Gilfillan*
Development Editor: *John Murdzek*
Marketing Manager: *Elizabeth Averbeck*
Production Editor: *Donna Young*
Media Editor: *Patrick Shriner*
Assistant Editor: *Jennifer Hart*
Art Director: *John Christiana*
Editor in Chief, Science: *Nicole Folchetti*
Editor in Chief, Development: *Carol Trueheart*
Director of Marketing: *Patrice Jones*
Executive Managing Editor: *Kathleen Schiaparelli*
Manufacturing Manager: *Alexis Heydt-Long*
Creative Director: *Juan López*
Manufacturing Buyer: *Alan Fischer*
Editorial Assistant: *Lisa Tarabokjia*
Production Assistant: *Nancy Bauer*
Cover and Interior Designer: *John Christiana*
Senior Managing Editor, Visual Assets: *Patricia Burns*
Manager, Production Technologies: *Matthew Haas*
Managing Editor, Visual Assets: *Abigail Bass*
Visual Assets Production Editor: *Connie Long*
Production Manager and Illustration Art Director: *Sean Hogan*
Assistant Production Manager, Illustration: *Ronda Whitson*
Illustrations: *ESM Art Production—Royce Copenheaver, Daniel Knopsnyder, Mark Landis Argosy*
Electronic Page Makeup: *ICC Macmillan Inc.*
Media Production: *Dana Dunn, Gina Cheselka*
Copyediting: *Marcia Youngman*
Proofreading: *Karen Bosch*
Director, Image Resource Center: *Melinda Patelli-Reo*
Manager, Rights and Permissions: *Zina Arabia*
Manager, Visual Research: *Beth Boyd-Brenzel*
Image Permission Coordinator: *Joanne Dippel*
Photo Researcher: *Yvonne Gerin*
Image credits appear in the back of the book.

QUINTA EDICIÓN, 2009

D.R. © 2009 por Pearson Educación de México, S.A. de C.V.
Atlacomulco 500-5o. piso
Col. Industrial Atoto
53519 Naucalpan de Juárez, Estado de México

Cámara Nacional de la Industria Editorial Mexicana. Reg. Núm. 1031.

Prentice Hall es una marca registrada de Pearson Educación de México, S.A. de C.V.

Reservados todos los derechos. Ni la totalidad ni parte de esta publicación pueden reproducirse, registrarse o transmitirse, por un sistema de recuperación de información, en ninguna forma ni por ningún medio, sea electrónico, mecánico, fotoquímico, magnético o electroóptico, por fotocopia, grabación o cualquier otro, sin permiso previo por escrito del editor.

El préstamo, alquiler o cualquier otra forma de cesión de uso de este ejemplar requerirá también la autorización del editor o de sus representantes.

PEARSON Educación ®

ISBN 10: 970-26-1286-1
ISBN 13: 978-970-26-1286-5

Impreso en México. *Printed in Mexico.*

1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 - 12 11 10 09

Contenido general

Prefacio xix
Suplementos xxiii
1 Química: Materia y medición 1
2 Átomos, moléculas y iones 33
3 Fórmulas, ecuaciones y moles 69
4 Reacciones en disolución acuosa 107
5 Periodicidad y estructura atómica 147
6 Enlaces iónicos y química de algunos grupos o familias representativos 185
7 Enlaces covalentes y estructura molecular 223
8 Termoquímica: Energía química 273
9 Gases: Propiedades y comportamiento 315
10 Líquidos, sólidos y cambios de fase 353
11 Disoluciones y sus propiedades 399
12 Cinética química 439
13 Equilibrio químico 497
14 Equilibrios en fase acuosa: Ácidos y bases 543
15 Aplicaciones de los equilibrios acuosos 593
16 Termodinámica: Entropía, energía libre y equilibrio 647
17 Electroquímica 687
18 Hidrógeno, oxígeno y agua 737
19 Elementos de las familias o grupos representativos 769
20 Elementos de transición y química de coordinación 813
21 Metales y materiales de estado sólido 865
22 Química nuclear 903
23 Química orgánica 937
24 Bioquímica 979
Apéndice A Operaciones matemáticas A-1
Apéndice B Propiedades termodinámicas a 25 °C A-9
Apéndice C Constantes de equilibrio a 25 °C A-14
Apéndice D Potenciales de reducción estándar a 25 °C A-18
Apéndice E Propiedades del agua A-20
Apéndice F Resúmenes de conceptos clave A-21
Respuestas a problemas seleccionados A-45
Glosario G-1
Índice I-1
Créditos de fotografías C-1

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Contenido

Prefacio xix

Suplementos xxiii

1 Química: Materia y medición 1

1.1 Acercamiento a la química: La experimentación 1
1.2 La química y los elementos 2
1.3 Los elementos y la tabla periódica 4
1.4 Algunas propiedades químicas de los elementos 7
1.5 Experimentación y medición 10
1.6 Medición de la masa 11
1.7 Medición de la longitud 12
1.8 Medición de la temperatura 12
1.9 Unidades derivadas: Medición del volumen 14
1.10 Unidades derivadas: Medición de la densidad 16
1.11 Exactitud, precisión y cifras significativas en la medición 17
1.12 Redondeo de números 19
1.13 Cálculos: Conversiones de una unidad en otra 21

Interludio Productos químicos, toxicidad y riesgo 25

Resumen • Términos clave • Problemas de conceptos clave • Problemas por secciones • Problemas del capítulo





2 Átomos, moléculas y iones 33

2.1 La conservación de la masa y la ley de las proporciones definidas 33
2.2 La teoría atómica de Dalton y la ley de las proporciones múltiples 35
2.3 La estructura de los átomos: Los electrones 37
2.4 La estructura de los átomos: Protones y neutrones 39
2.5 Número atómico 41
2.6 Masa atómica 43
2.7 Compuestos y mezclas 44
2.8 Moléculas, iones y enlaces químicos 46
2.9 Ácidos y bases 52
2.10 Nomenclatura de los compuestos químicos 53

Interludio ¿Son reales los átomos? 60

Resumen • Términos clave • Problemas de conceptos clave • Problemas por secciones • Problemas del capítulo

3 Fórmulas, ecuaciones y moles 69

3.1 Balanceo de ecuaciones químicas 69
3.2 Símbolos químicos en niveles diferentes 72
3.3 El número de Avogadro y el mol 73
3.4 Estequiometría: Aritmética química 77
3.5 Rendimiento de las reacciones químicas 79



3.6 Reacciones con reactivo limitante 81
3.7 Concentraciones de los reactivos en disolución: Molaridad 84
3.8 Dilución de disoluciones concentradas 86
3.9 Estequiometría en disoluciones 87
3.10 Titulación 88
3.11 Composición porcentual y fórmulas empíricas 90
3.12 Determinación de las fórmulas empíricas: Análisis elemental 93
3.13 Determinación de las masas moleculares: Espectrometría de masas 96

Interludio ¿Benjamín Franklin conocía el número de Avogadro? 98

Resumen • Términos clave • Problemas de conceptos clave • Problemas por secciones • Problemas del capítulo

4 Reacciones en disolución acuosa 107

4.1 Algunas formas en que ocurren las reacciones químicas 107
4.2 Electrolitos en una disolución acuosa 108
4.3 Las reacciones acuosas y las ecuaciones iónicas netas 110
4.4 Reacciones de precipitación y reglas de solubilidad 112
4.5 Ácidos, bases y reacciones de neutralización 114
4.6 Reacciones de oxidación-reducción (redox) 116
4.7 Identificación de reacciones redox 120
4.8 La serie de actividad de los elementos 122
4.9 Balanceo de reacciones redox: El método del número de oxidación 125
4.10 Balanceo de reacciones redox: El método de la media reacción 129
4.11 Titulaciones redox 133
4.12 Algunas aplicaciones de las reacciones redox 136

Interludio Química verde 138

Resumen • Términos clave • Problemas de conceptos clave • Problemas por secciones • Problemas del capítulo • Problemas de conceptos múltiples

5 Periodicidad y estructura atómica 147

5.1 Desarrollo de la tabla periódica 148
5.2 La luz y el espectro electromagnético 149
5.3 La energía electromagnética y los espectros atómicos de líneas 152
5.4 Propiedades corpusculares de la energía electromagnética 154
5.5 Propiedades ondulatorias de la materia 157
5.6 La mecánica cuántica y el principio de incertidumbre de Heisenberg 158
5.7 Funciones de onda y números cuánticos 160
5.8 Las formas de los orbitales 162
5.9 La mecánica cuántica y los espectros atómicos de líneas 166
5.10 El espín del electrón y el principio de exclusión de Pauli 168
5.11 Niveles de orbitales de energía en átomos polielectrónicos 168
5.12 Configuraciones electrónicas de átomos polielectrónicos 169
5.13 Algunas configuraciones electrónicas anómalas 173
5.14 Las configuraciones electrónicas y la tabla periódica 173
5.15 Las configuraciones electrónicas y las propiedades periódicas: Radios atómicos 175

Interludio Luces fluorescentes compactas: Ahorro de energía por medio de espectro atómico de líneas 178

Resumen • Términos clave • Problemas de conceptos clave • Problemas por secciones • Problemas del capítulo • Problemas de conceptos múltiples

6 Enlaces iónicos y química de algunos grupos o familias representativos 185

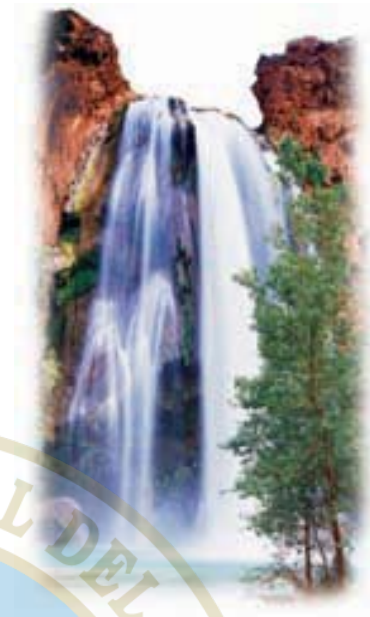
6.1 Los iones y sus configuraciones electrónicas 185
6.2 Radios iónicos 187



6.3 Energía de ionización 188
6.4 Energías de ionización más altas 191
6.5 Afinidad electrónica 192
6.6 Los enlaces iónicos y la formación de sólidos iónicos 194
6.7 Energías de red en sólidos iónicos 197
6.8 La regla del octeto 199
6.9 Química de los elementos del grupo 1A: Metales alcalinos 201
6.10 Química de los elementos del grupo 2A: Metales alcalinotérreos 205
6.11 Química de los elementos del grupo 3A: Aluminio 208
6.12 Química de los elementos del grupo 7A: Halógenos 210
6.13 Química de los elementos del grupo 8A: Gases nobles 213

Interludio Sal 216

Resumen • Términos clave • Problemas de conceptos clave • Problemas por secciones • Problemas del capítulo • Problemas de conceptos múltiples



7 Enlaces covalentes y estructura molecular 223

7.1 El enlace covalente 223
7.2 Fuerzas de los enlaces covalentes 224
7.3 Comparación de compuestos iónicos y covalentes 226
7.4 Enlaces covalentes polares: Electronegatividad 226
7.5 Estructuras electrónicas de puntos 229
7.6 Estructuras electrónicas de puntos para moléculas poliatómicas 232
7.7 Las estructuras electrónicas de puntos y la resonancia 238
7.8 Cargas formales 240
7.9 Formas moleculares: El modelo RPECV 242
7.10 Teoría del enlace valencia 250
7.11 Hibridación y orbitales híbridos sp^3 251
7.12 Otros tipos de orbitales híbridos 253
7.13 Teoría del orbital molecular: La molécula de hidrógeno 256
7.14 Teoría del orbital molecular: Otras moléculas diatómicas 259
7.15 Combinación de las teorías del enlace valencia y del orbital molecular 262

Interludio Forma molecular, orientación y medicamentos 263

Resumen • Términos clave • Problemas de conceptos clave • Problemas por secciones • Problemas del capítulo • Problemas de conceptos múltiples



8 Termoquímica: Energía química 273

8.1 Energía 273
8.2 Cambios de energía y conservación de la energía 274
8.3 Energía interna y funciones de estado 276
8.4 Trabajo de expansión 278
8.5 Energía y entalpía 280
8.6 El estado termodinámico estándar 282
8.7 Entalpías de cambio físico y químico 283
8.8 Calorimetría y capacidad calorífica 285
8.9 Ley de Hess 289
8.10 Calores estándar de formación 292
8.11 Energías de disociación de enlace 294
8.12 Combustibles fósiles, eficiencia del combustible y calores de combustión 296
8.13 Introducción a la entropía 298
8.14 Introducción a la energía libre 301

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO



Interludio Biocombustibles 305

Resumen • Términos clave • Problemas de conceptos clave • Problemas por secciones • Problemas del capítulo • Problemas de conceptos múltiples

9 Gases: Propiedades y comportamiento 315

9.1 Los gases y su presión 315
9.2 Las leyes de los gases 319
9.3 Ley de los gases ideales 324
9.4 Relaciones estequiométricas de los gases 327
9.5 Presión parcial y ley de Dalton 330
9.6 Teoría cinética molecular de los gases 332
9.7 Ley de Graham: Difusión y efusión de los gases 335
9.8 El comportamiento de los gases reales 337
9.9 La atmósfera de la Tierra 338

Interludio Anestésicos inhalables 342

Resumen • Términos clave • Problemas de conceptos clave • Problemas por secciones • Problemas del capítulo • Problemas de conceptos múltiples

10 Líquidos, sólidos y cambios de fase 353

10.1 Enlaces covalentes polares y momentos dipolares 354
10.2 Fuerzas intermoleculares 357
10.3 Algunas propiedades de los líquidos 363
10.4 Cambios de fase 364
10.5 Evaporación, presión de vapor y punto de ebullición 368
10.6 Tipos de sólidos 372
10.7 Detección de la estructura de los sólidos: Cristalografía de rayos X 374
10.8 Las celdas unitarias y el empaquetamiento de esferas en sólidos cristalinos 376
10.9 Estructuras de algunos sólidos iónicos 382
10.10 Estructuras de algunos sólidos de red covalente 384
10.11 Diagramas de fases 386

Interludio Líquidos iónicos 390

Resumen • Términos clave • Problemas de conceptos clave • Problemas por secciones • Problemas del capítulo • Problemas de conceptos múltiples

11 Disoluciones y sus propiedades 399

11.1 Disoluciones 399
11.2 Los cambios de la energía y el proceso de la disolución 400
11.3 Unidades de concentración 404
11.4 Algunos factores que afectan la solubilidad 409
11.5 Comportamiento físico de las disoluciones: Propiedades coligativas 413
11.6 Disminución de la presión de vapor de las disoluciones: Ley de Raoult 413
11.7 Elevación del punto de ebullición y abatimiento o disminución del punto de congelación de las disoluciones 419
11.8 Ósmosis y presión osmótica 423
11.9 Algunos usos de las propiedades coligativas 425
11.10 Destilación fraccionada de mezclas de líquidos 427

Interludio Diálisis 430

Resumen • Términos clave • Problemas de conceptos clave • Problemas por secciones • Problemas del capítulo • Problemas de conceptos múltiples





12 Cinética química 439

12.1 Velocidades de reacción 439
12.2 Leyes de velocidad y orden de reacción 444
12.3 Determinación experimental de la ley de velocidad 446
12.4 Ley de velocidad integrada para una reacción de primer orden 451
12.5 Vida media de una reacción de primer orden 455
12.6 Reacciones de segundo orden 457
12.7 Reacciones de orden cero 460
12.8 Mecanismos de reacción 461
12.9 Leyes de velocidad para reacciones elementales 464
12.10 Leyes de velocidad para reacciones globales 466
12.11 Las velocidades de reacción y la temperatura: La ecuación de Arrhenius 471
12.12 Uso de la ecuación de Arrhenius 475
12.13 Catálisis 477
12.14 Catalizadores homogéneos y heterogéneos 481

Interludio Catálisis enzimática 484

Resumen • Términos clave • Problemas de conceptos clave • Problemas por secciones • Problemas del capítulo • Problemas de conceptos múltiples

13 Equilibrio químico 497

13.1 El estado de equilibrio 498
13.2 La constante de equilibrio K_c 499
13.3 La constante de equilibrio K_p 503
13.4 Equilibrio heterogéneo 506
13.5 Uso de la constante de equilibrio 508
13.6 Factores que afectan la composición de una mezcla en equilibrio: El principio de Le Châtelier 516
13.7 Alteración de una mezcla en equilibrio: Cambios en la concentración 518
13.8 Alteración de una mezcla en equilibrio: Cambios de presión y volumen 521
13.9 Alteración de una mezcla en equilibrio: Cambios de temperatura 524
13.10 El efecto de un catalizador sobre el equilibrio 526
13.11 Relación entre equilibrio químico y cinética química 528

Interludio La respiración y el transporte de oxígeno 531

Resumen • Términos clave • Problemas de conceptos clave • Problemas por secciones • Problemas del capítulo • Problemas de conceptos múltiples •



14 Equilibrios en fase acuosa: Ácidos y bases 543

14.1 Conceptos ácido y base: Teoría de Brønsted-Lowry 543
14.2 Fuerza de los ácidos y de las bases 546
14.3 Protones hidratados y iones hidronio 549
14.4 Disociación del agua 549
14.5 La escala de pH 552
14.6 Medición del pH 553
14.7 El pH en disoluciones de ácidos y bases fuertes 555
14.8 Equilibrios en disoluciones de ácidos débiles 557

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1826
QUITO



14.9 Cálculo de concentraciones en el equilibrio para disoluciones de ácidos débiles 559
14.10 Porcentaje de disociación en disoluciones de ácidos débiles 564
14.11 Ácidos polipróticos 565
14.12 Equilibrios en disoluciones de bases débiles 568
14.13 Relación entre K_a y K_b 570
14.14 Propiedades ácido-base de las sales 572
14.15 Factores que afectan la fuerza de los ácidos 576
14.16 Ácidos y bases de Lewis 579

Interludio Lluvia ácida 582

Resumen • Términos clave • Problemas de conceptos clave • Problemas por secciones • Problemas del capítulo • Problemas de conceptos múltiples

15 Aplicaciones de los equilibrios acuosos 593

15.1 Reacciones de neutralización 593
15.2 El efecto del ion común 596
15.3 Disoluciones amortiguadoras 601
15.4 La ecuación de Henderson-Hasselbalch 604
15.5 Curvas de titulación de pH 607
15.6 Titulaciones ácido fuerte-base fuerte 608
15.7 Titulaciones ácido débil-base fuerte 610
15.8 Titulaciones base débil-ácido fuerte 613
15.9 Titulaciones ácido poliprótico-base fuerte 615
15.10 Equilibrios de solubilidad 618
15.11 Determinación de K_{ps} y cálculos de la solubilidad a partir de K_{ps} 619
15.12 Factores que afectan la solubilidad 622
15.13 Precipitación de compuestos iónicos 629
15.14 Separación de iones por precipitación selectiva 631
15.15 Análisis cualitativo 632

Interludio Análisis de proteínas por electroforesis 634

Resumen • Términos clave • Problemas de conceptos clave • Problemas por secciones • Problemas del capítulo • Problemas de conceptos múltiples

16 Termodinámica: Entropía, energía libre y equilibrio 647

16.1 Procesos espontáneos 647
16.2 Entalpía, entropía y procesos espontáneos: Un breve repaso 649
16.3 Entropía y probabilidad 653
16.4 Entropía y temperatura 656
16.5 Entropías molares estándar y entropías estándar de reacción 657
16.6 La entropía y la segunda ley de la termodinámica 659
16.7 Energía libre 662
16.8 Cambios de energía libre estándar en reacciones 664
16.9 Energías libres estándar de formación 667
16.10 Cambios de energía libre y composición de la mezcla de reacción 669
16.11 Energía libre y equilibrio químico 671

Interludio Algunas ideas sobre la entropía 676

Resumen • Términos clave • Problemas de conceptos clave • Problemas por secciones • Problemas del capítulo • Problemas de conceptos múltiples



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

17 Electroquímica 687

17.1 Celdas galvánicas 687
17.2 Notación abreviada para celdas galvánicas 692
17.3 Potenciales de celda y cambios de energía libre para reacciones de celda 694
17.4 Potenciales estándar de reducción 695
17.5 Uso de potenciales estándar de reducción 699
17.6 Potenciales de celda y composiciones de la mezcla de reacción: la ecuación de Nernst 701
17.7 Determinación electroquímica del pH 704
17.8 Potenciales estándar de celda y constantes de equilibrio 706
17.9 Baterías 708
17.10 Celdas de combustible 712
17.11 Corrosión 714
17.12 Electrólisis y celdas electrolíticas 716
17.13 Aplicaciones comerciales de la electrólisis 719
17.14 Aspectos cuantitativos de la electrólisis 722

Interludio Arte electroquímico 725

Resumen • Términos clave • Problemas de conceptos clave • Problemas por secciones • Problemas del capítulo • Problemas de conceptos múltiples

18 Hidrógeno, oxígeno y agua 737

18.1 Hidrógeno 737
18.2 Isótopos de hidrógeno 738





18.3 Preparación y usos del hidrógeno 740
18.4 Reactividad del hidrógeno 741
18.5 Hidruros binarios 742
18.6 Oxígeno 747
18.7 Preparación y usos del oxígeno 748
18.8 Reactividad del oxígeno 749
18.9 Óxidos 750
18.10 Peróxidos y superóxidos 754
18.11 Peróxido de hidrógeno 755
18.12 Ozono 757
18.13 Agua 758
18.14 Reactividad del agua 760
18.15 Hidratos 761

Interludio Una "economía de hidrógeno" 762

Resumen • Términos clave • Problemas de conceptos clave • Problemas por secciones • Problemas del capítulo • Problemas de conceptos múltiples

19 Elementos de las familias o grupos representativos 769

19.1 Revisión de las propiedades generales y tendencias periódicas 770
19.2 Propiedades distintivas de los elementos del segundo periodo 772
19.3 Elementos del grupo 3A 774
19.4 Boro 775
19.5 Elementos del grupo 4A 776
19.6 Carbono 777
19.7 Silicio 781
19.8 Germanio, estaño y plomo 785
19.9 Elementos del grupo 5A 786
19.10 Nitrógeno 787
19.11 Fósforo 791
19.12 Elementos del grupo 6A 796



19.13 Azufre 797
19.14 Los halógenos: Oxoácidos y sus sales 801

Interludio Fotocopiadoras 804

Resumen • Términos clave • Problemas de conceptos clave • Problemas por secciones • Problemas del capítulo • Problemas de conceptos múltiples

20 Elementos de transición y química de coordinación 813

20.1 Configuraciones electrónicas 814
20.2 Propiedades de los elementos de transición 817
20.3 Estados de oxidación de los elementos de transición 820
20.4 Química de algunos elementos de transición 822
20.5 Compuestos de coordinación 827
20.6 Ligantes 829
20.7 Nomenclatura de los compuestos de coordinación 831
20.8 Isómeros 835
20.9 Enantiómeros y orientación molecular 841
20.10 Color de los complejos de los metales de transición 844
20.11 Enlaces en los complejos: Teoría de unión valencia (o de enlace valencia) 846
20.12 Teoría del campo cristalino 849

Interludio Titanio: Un metal de alta tecnología 855

Resumen • Términos clave • Problemas de conceptos clave • Problemas por secciones • Problemas del capítulo • Problemas de conceptos múltiples

21 Metales y materiales de estado sólido 865

21.1 Fuentes de los elementos metálicos 866
21.2 Metalurgia 867
21.3 Hierro y acero 870
21.4 Enlace en metales 872
21.5 Semiconductores 877
21.6 Aplicaciones de los semiconductores 880
21.7 Superconductores 884
21.8 Cerámicas 887
21.9 Materiales compuestos 891

Interludio Nanotecnología 893

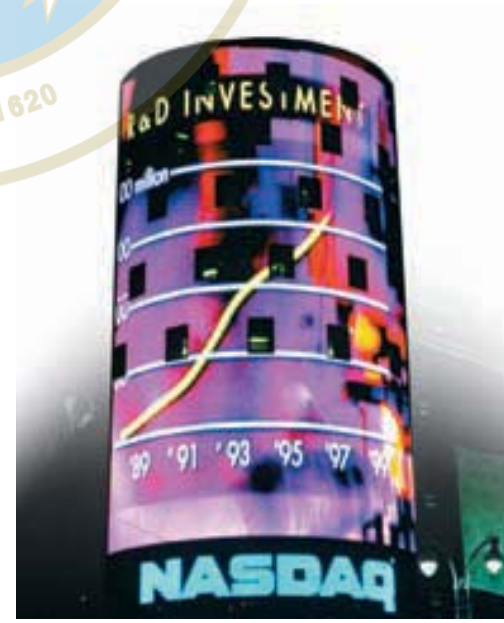
Resumen • Términos clave • Problemas de conceptos clave • Problemas por secciones • Problemas del capítulo • Problemas de conceptos múltiples

22 Química nuclear 903

22.1 Reacciones nucleares y sus características 903
22.2 Reacciones nucleares y radiactividad 904
22.3 Velocidades de decaimiento radiactivo 907
22.4 Estabilidad nuclear 911
22.5 Cambios de energía durante las reacciones nucleares 915
22.6 Fisión y fusión nucleares 918
22.7 Transmutación nuclear 922
22.8 Detección y medición de la radiactividad 923
22.9 Efectos biológicos de la radiación 925
22.10 Aplicaciones de la química nuclear 926

Interludio El origen de los elementos químicos 930

Resumen • Términos clave • Problemas de conceptos clave • Problemas por secciones • Problemas del capítulo • Problemas de conceptos múltiples



23 Química orgánica 937

23.1 La naturaleza de las moléculas orgánicas 937
23.2 Los alcanos y sus isómeros 939
23.3 Dibujo de estructuras orgánicas 941
23.4 Las formas de las moléculas orgánicas 942
23.5 Nomenclatura de los alcanos 944
23.6 Cicloalcanos 947
23.7 Reacciones de los alcanos 949
23.8 Familias de moléculas orgánicas: Grupos funcionales 950
23.9 Alquenos y alquinos 952
23.10 Reacciones de alquenos y alquinos 954
23.11 Compuestos aromáticos y sus reacciones 956
23.12 Alcoholes, éteres y aminas 958
23.13 Aldehídos y cetonas 961
23.14 Ácidos carboxílicos, ésteres y amidas 962
23.15 Polímeros sintéticos 967

Interludio ¿Natural o sintético? 970

Resumen • Términos clave • Problemas de conceptos clave • Problemas por secciones • Problemas del capítulo • Problemas de conceptos múltiples

24 Bioquímica 979

24.1 Energía bioquímica 979
24.2 Aminoácidos y péptidos 983
24.3 Aminoácidos y enantiomería molecular 986
24.4 Proteínas 988
24.5 Niveles en la estructura de las proteínas 990
24.6 Carbohidratos 993





24.7 Enantiomería de los carbohidratos 994
24.8 Estructuras cíclicas de los monosacáridos 995
24.9 Algunos disacáridos y polisacáridos comunes 996
24.10 Lípidos 998
24.11 Ácidos nucleicos 1001
24.12 Apareamiento de bases en el ADN: El modelo de Watson-Crick 1004
24.13 Los ácidos nucleicos y la herencia 1005

Interludio Dactiloscopia de ADN 1008

Resumen • Términos clave • Problemas de conceptos clave • Problemas por secciones • Problemas del capítulo • Problemas de conceptos múltiples

Apéndice A Operaciones matemáticas A-1
Apéndice B Propiedades termodinámicas a 25 °C A-9
Apéndice C Constantes de equilibrio a 25 °C A-14
Apéndice D Potenciales de reducción estándar a 25 °C A-18
Apéndice E Propiedades del agua A-20
Apéndice F Resúmenes de conceptos clave A-21

Respuestas a problemas seleccionados A-45
Glosario G-1
Índice I-1
Créditos de fotografías C-1

Secciones Interludio

1 Productos químicos, toxicidad y riesgo 25
2 ¿Son reales los átomos? 60
3 Benjamín Franklin conocía el número de Avogadro 98
4 Química verde 138
5 Luces fluorescentes compactas: Ahorro de energía a través de los espectros atómicos de líneas 178
6 Sal 216
7 Forma molecular, orientación y medicamentos 263
8 Biocombustibles 305
9 Anestésicos inhalables 342
10 Líquidos iónicos 390
11 Diálisis 430
12 Catálisis enzimática 484
13 La respiración y el transporte de oxígeno 531
14 Lluvia ácida 582
15 Análisis de proteínas por electroforesis 634
16 Algunas ideas sobre la entropía 676
17 Arte electroquímico 725
18 Una "economía de hidrógeno" 762
19 Fotocopiadoras 804
20 Titanio: Un metal de alta tecnología 855
21 Nanotecnología 893
22 El origen de los elementos químicos 930
23 ¿Natural o sintético? 970
24 Dactiloscopia de ADN 1008

Aplicaciones dentro del texto

Algunas aplicaciones de las reacciones redox 136-137
Usos de los metales alcalinos 201-202
Usos de los metales alcalinotérreos 206-207
Usos de los halógenos 210-211
Energía a partir de los combustibles fósiles 296-297
Bolsas de aire de los automóviles 327
Uranio-235 enriquecido 336
Contaminación del aire 339
Lluvia ácida 339
Calentamiento global 339-340
Agotamiento de la capa de ozono 340-341
Vidrio 385-386
Buceo en aguas profundas 412
Desalinización del agua de mar 425-426
Destilación del petróleo 427-429
Convertidores catalíticos 483
Producción y uso del amoniaco 516-517
Cal y sus usos 555
Cavernas de piedra caliza 624
El fluoruro y la caries dental 624
Baterías 708-712
Celdas de combustible 712-713
Corrosión 714-716
Aplicaciones de la electrólisis 719-722
Usos de los óxidos 753
Usos del peróxido de hidrógeno 755
Purificación del agua para beber 759-760
Toxicidad del monóxido de carbono 779
Usos del dióxido de carbono 779-780
Detergentes sintéticos y eutroficación 795
Usos del ácido sulfúrico 800-801
Aplicaciones de los metales de transición 813-814, 865
Aplicaciones de los agentes quelantes 830
Metalurgia 867-872
Fabricación del acero 870-872
Semiconductores 877-884
Superconductores 884-887
Cerámicas 887-884
Materiales compuestos 891-892
Radioisótopos útiles en medicina 908
Energía nuclear 919-922
Efectos biológicos de la radiación 925-926
Datación arqueológica 926-927
Usos médicos de la radiactividad 928-929
Imágenes mediante resonancia magnética (IRM) 929
Margarina a partir de aceites vegetales 955
Usos de los alcoholes simples 958-959
Medicamentos que contienen aminas 960
Jabón 964
Polímeros 967-969

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST QUAM VIDEATUR
FUNDADA EN QUITO

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Prefacio

Francie salió de su primera clase de química sorprendida. En una hora se dio cuenta de que todo estaba hecho de átomos en movimiento continuo. También captó la idea de que nada se crea ni se destruye. Aun si algo se quema o se aniquila, no desaparece de la faz de la Tierra; se convierte en algo más: gases, líquidos y polvos. Todo, decidió Francie después de esa primera clase, vibraba con la vida y no existía la muerte en la química. Se preguntaba por qué la gente preparada no adoptaba la química como una religión.

—Betty Smith, *A Tree Grows in Brooklyn*

Bien, no todos tienen una reacción tan espectacular y abrumadora frente a sus clases de química, y pocos cometerían el error de tomarla como una religión. No obstante, la química *es* una materia de gran belleza lógica y *es* la ciencia fundamental, que subyace en muchos de los grandes avances del último siglo, los cuales han prolongado y enriquecido nuestras vidas. Su estudio, en verdad, es una experiencia fascinante.

ACERCA DEL LIBRO

Nuestra meta principal al escribir este libro ha sido realizar una narración clara y coherente de nuestra ciencia, que cubriera tanto los principios importantes como los hechos principales. Escribimos para explicar la química a los alumnos como nos hubiera gustado que nos la explicaran hace años, cuando nosotros éramos los estudiantes. No garantizamos que aprender química sea siempre fácil, pero sí afirmamos que hemos hecho nuestro mejor esfuerzo para escribir e ilustrar este libro con la finalidad de hacer el proceso de aprendizaje tan ligero como sea posible.

Comenzamos con la estructura atómica, luego nos ocupamos de los enlaces y las moléculas, y después explicamos las propiedades físicas de las sustancias; terminamos con el estudio de las propiedades químicas, con lo que habremos planteado una historia coherente de la química. Las transiciones entre los temas son suaves, y las explicaciones son lúcidas; también son frecuentes las referencias al material anterior. Se han hecho esfuerzos para explicar la química en forma visual e intuitiva para todos aquellos que realicen un esfuerzo honesto por comprenderla.

Hasta donde fue posible, se minimizaron las distracciones. Cada capítulo se divide en secciones numerosas para dar descansos frecuentes, y cada sección tiene un formato consistente. Las secciones, por lo general, comienzan con una explicación de su tema, pasan a un ejemplo resuelto que muestra cómo resolver problemas, y terminan con un problema o más para que el lector los resuelva. Cada capítulo concluye con una breve sección titulada Interludio, que describe una aplicación o es una extensión interesante del tema del capítulo.

ACERCA DE LA QUINTA EDICIÓN

Al preparar esta quinta edición, hemos vuelto a trabajar todo el libro al nivel de frases para que nuestros lectores comprendan y aprendan química de la manera más fácil posible. Entre los muchos cambios y mejoras es digno de mencionarse que casi todas las ilustraciones se elaboraron de nuevo para hacerlas más realistas; además, se agregaron muchos modelos moleculares nuevos.

Lo más notable de los cambios tal vez sea el uso de dos nuevas herramientas para unificar y aclarar el tema. La primera es un método propio de este libro de hacer anotaciones en las figuras. En vez de colocar explicaciones largas bajo las figuras, hemos puesto leyendas pequeñas y abundantes, directamente encima de las partes relevantes de las figuras. Creemos que el efecto es que el texto fluye de manera natural hacia las figuras, con lo que incitamos a los lectores a dedicar más tiempo a comprenderlas. La segunda herramienta exclusiva es el uso de notas breves al margen con el encabezado **Recuerde...**

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR

El propósito de tales anotaciones es refrescar la memoria del lector sobre temas importantes de los capítulos anteriores que le ayudarán a comprender el tema nuevo.

También se puso atención en los problemas y su resolución. La primera edición del libro fue pionera en cuanto al uso de problemas visuales no numéricos sobre "concepto clave", los cuales ponían a prueba la comprensión de los principios, más que la capacidad de sustituir números en una fórmula. Cada edición posterior aumentó su utilización, y la quinta no es la excepción. No cometa el error de pensar que estos problemas de concepto clave son sencillos sólo porque no tienen números. Muchos son verdaderos desafíos que pondrán a prueba la capacidad de cualquier estudiante.

Otros cambios incluyen la reorganización de los capítulos; por ejemplo, el capítulo sobre hidrógeno, oxígeno y agua se presenta ahora más adelante que antes, de manera que los capítulos sobre equilibrios acuosos se cubran pronto. Además, se agregaron seis secciones de Interludio, las cuales tratan con temas de actualidad tan importantes como la química verde, los líquidos iónicos, los biocombustibles y la nanotecnología. Esperamos con sinceridad que esta nueva edición cumpla las metas que nos fijamos para ella, y que los estudiantes la encuentren amigable, accesible y, sobre todo, eficaz para aprender química.

AGRADECIMIENTOS

Damos las gracias a nuestras familias y a muchas personas talentosas que nos ayudaron para que esta nueva edición fuera posible. Agradecemos en especial a Nicole Folchetti, por sus muchos puntos de vista y sugerencias que mejoraron el libro; a John Murdzek, por su trabajo invaluable para mejorar el programa de ilustraciones del libro; a Donna Young, por sus esfuerzos de producción sin errores, y a Ivonne Gerin, por sus investigaciones fotográficas tan magníficas.

Nos agrada en particular agradecer las contribuciones extraordinarias de varios colegas que crearon los muchos complementos que convierten un libro de texto en un paquete integrado y valioso:

- Robert Pribush, de Butler University, quien creó los mapas conceptuales del apéndice F, preparó el banco de exámenes y produjo el manual de recursos del profesor.
- Joseph Topich, de Virginia Commonwealth University, quien preparó el manual de soluciones, tanto completas como parciales, así como el apéndice de respuestas que viene al final del texto.
- Donna Jean Fredeen, de Southern Connecticut State University, quien creó la guía de estudio para los estudiantes.

Por último, queremos agradecer a todos nuestros colegas, de tantas otras instituciones, quienes leyeron, criticaron y mejoraron nuestro trabajo.

John McMurry
Robert C. Fay

REVISORES DE LA QUINTA EDICIÓN DE *QUÍMICA GENERAL*, POR McMURRY/FAY

David S. Ballantine, *Northern Illinois University*
Debbie Beard, *Mississippi State University*
Allen Clabo, *Francis Marion University*
Dean Dickerhoof, *Colorado School of Mines*
Amina El-Ashmawy, *Collin County Community College*
Joseph W. Ellison, *United States Military Academy at West Point*
Kathy Flynn, *College of the Canyons*
Ted Foster, *Folsom Lake College*
Cheryl Frech, *University of Central Oklahoma*
Mark Freilich, *University of Memphis*
Mark Freitag, *Creighton University*
Travis Fridgen, *Memorial University of Newfoundland*
Jack Goldsmith, *University of South Carolina Aiken*
Mildred Hall, *Clark State University*
Lois Hansen-Polcar, *Cuyahoga Community College*
Michael Hauser, *St. Louis Community College—Meramec*
Patricia Heiden, *Michigan Tech University*
Thomas Hermann, *University of California—San Diego*
Todd Hopkins, *Baylor University*
Jerry Keister, *University of Buffalo*
Chulsung Kim, *University of Dubuque*
Ranjit Koodali, *University of South Dakota*
Valerie Land, *University of Arkansas Community College*
Celestia Lau, *Lorain County Community College*
Stephen S. Lawrence, *Saginaw Valley State University*
Shannon Lieb, *Butler University*
Rudy Luck, *Michigan Technological University*
Iain McNab, *University of Toronto*
Ashley Mahoney, *Bethel College*
Cynthia N. Peck, *Delta College*
Svein Saebo, *Mississippi State University*
Patricia Schroeder, *Johnson County Community College*
David Shoop, *John Brown University*
Penny Snetsinger, *Sacred Heart University*
Steven Socol, *McHenry County College*
Thomas E. Sorensen, *University of Wisconsin—Milwaukee*
Keith Stein, *University of Missouri—St. Louis*
Beth Steiner, *University of Akron*
John B. Vincent, *University of Alabama*
Marcy Whitney, *University of Alabama*
James Wu, *Tarrant County Community College*

PARTICIPANTES EN LA ENCUESTA ORGANIZACIONAL

Stanley Bajue, *Medgar Evers College*
Chipley Bennett, *Spartanburg Technical College*
Andy Bhatti, *Spartanburg Technical College*
Jody Buckholtz, *Northeastern State University*
Paul Charlesworth, *Michigan Tech. University*
Joseph Chimeno, *College of Eastern Utah*
Sharon Coolican, *Cayuga Community College*
Stephen R. Daniel, *Colorado School of Mines*
Janel DeGrazia, *University of Colorado—Boulder*
Amina El-Asmawy, *Collin County Community College*
Kathy Flynn, *College of the Canyons*
Mark Freitag, *Creighton University*
Dr. Barbara Gage, *Prince George's Community College*
Vladimir, Garkov, *Mary Baldwin College*
Gus Gerrans, *University of Virginia*
Cliff Gottlieb, *Shasta College*
Laura Grandgenett, *University of Dubuque*
Sandra Greer, *University of Maryland–College Park*
Hollyann Harris, *Creighton University*
Bruce Heyen, *Tabor College*
Pat Hiden, *Michigan Tech. University*
Michael Jordan, *Oklahoma Baptist University*
Andy Jorgensen, *University of Toledo*
Margaret Kastner, *Bucknell University*
Kimberfly Kostka, *University of Wisconsin—Rock County*
Brad Mercer, *Graceland University*
David Metcalf, *University of Virginia*
Thomas Murphy, *University of Maryland—College Park*
Don Neu, *St. Cloud State University*
Manjo Patil, *Western Iowa Tech Community College*
Paul Reinbold, *Southern Nazarene University*
Bryan Roberts, *University of Pennsylvania*
Dr. Scott Sinex, *Prince George's Community College*
Patricia Splan, *University of Minnesota—Duluth*
Ann Sullivan, *California State University—Stanislaus*
Kathleen Swallow, *Merrimack College*
Evalyn A. Trzcinski, *Connors State College*
James Wu, *Tarrant County Community College South*
George Uhlig, *College of Eastern Utah*
Shawna York, *Oklahoma Baptist University*

REVISORES DE EDICIONES ANTERIORES DE *QUÍMICA GENERAL*, POR McMURRY/FAY

Laura Andersson, *Big Bend Community College*
David Atwood, *University of Kentucky*
Mufeed Basti, *North Carolina A&T State University*
Ronald Bost, *North Central Texas University*
Danielle Brabazon, *Loyola College*
Robert Burk, *Carleton University*
Myron Cherry, *Northeastern State University*
Paul Cohen, *University of New Jersey*
Katherine Covert, *West Virginia University*
Nordulf W. G. Debye, *Towson University*
David De Haan, *University of San Diego*
Kenneth Dorris, *Lamar University*
Jon A. Draeger, *University of Pittsburgh at Bradford*
Brian Earle, *Cedar Valley College*
Amina El-Ashmawy, *Collin County Community College*
Erik Eriksson, *College of the Canyons*
Peter M. Fichte, *Coker College*
Joanne Follweiler, *Lafayette College*
Thomas Grow, *Pensacola Junior College*
Katherine Geiser-Bush, *Durham Technical Community College*
Tracy A. Halmi, *Pennsylvania State University Erie*
Keith Hansen, *Lamar University*
Wesley Hanson, *John Brown University*
M. Dale Hawley, *Kansas State University*
Thomas Herrington, *University of San Diego*
Margaret E. Holzer, *California State University—Northridge*
Narayan S. Hosmane, *Northern Illinois University*
Jeff Joens, *Florida International University*
John Landrum, *Florida International University*
Leroy Laverman, *University of California—Santa Barbara*
David Leddy, *Michigan Technological University*
Karen Linscott, *Tri-County Technical College*
Irving Lipschitz, *University of Massachusetts—Lowell*
Jack F. McKenna, *St. Cloud State University*
Christina Mewhinney, *Eastfield College*
David Miller, *California State University—Northridge*
Rebecca S. Miller, *Texas Tech University*
Abdul Mohammed, *North Carolina A&T State University*
Linda Mona, *United States Naval Academy*
Edward Mottell, *Rose-Hulman Institute*
Gayle Nicoll, *Texas Technological University*
Allyn Ontko, *University of Wyoming*
Robert H. Paine, *Rochester Institute of Technology*
Eileen Pérez, *University of South Florida*
Michael R. Ross, *College of St. Benedict/St. John's University*
Lev Ryzhkov, *Towson University*
John Schreifels, *George Mason University*
Robert L. Snipp, *Creighton University*
Steven M. Socol, *McHenry County College*
L. Sreerama, *St. Cloud State University*
Kelly Sullivan, *Creighton University*
Susan Sutheimer, *Green Mountain College*
Andrew Sykes, *University of South Dakota*
Erach Talaty, *Wichita State University*
Edwin Thall, *Florida Community College at Jacksonville*
Donald Van Derveer, *Georgia Institute of Technology*
John B. Vincent, *University of Alabama*
Steve Watton, *Virginia Commonwealth University*
Marcy Whitney, *University of Alabama*
Crystal Lin Yau, *Towson University*

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

Recursos en medios no impresos

Recursos para el profesor. Este conjunto de recursos incluye todo lo que el profesor necesita, organizado en un lugar de fácil acceso. Fue diseñado para ayudarlo a usar con más eficiencia y eficacia el tiempo de preparación de clase. Este paquete contiene casi todas las ilustraciones del libro, incluidas las figuras y tablas, así como cuatro presentaciones en PowerPoint. La primera incluye las imágenes, figuras y tablas del libro, con un diseño optimizado para obtener la mayor calidad gráfica. En otra de las presentaciones se incluye un esquema completo de las clases, incluyendo ilustraciones seleccionadas del libro. La tercera viene con preguntas para usarse con los Sistemas de respuesta en clase (Classroom Response Systems) con la finalidad de hacer participar en la clase a los estudiantes. La cuarta presentación muestra ejemplos resueltos "del capítulo" tomados del libro, en formato de revelación progresiva. Se incluye un banco de preguntas para exámenes, el cual permite crear y adaptar los exámenes según las necesidades del caso.

Dominio de la química general. El dominio de la química general (www.masteringgeneralchemistry.com) ofrece el primer **sistema de enseñanza y asesoría en línea** de aprendizaje adaptado. Con base en investigaciones amplias acerca de los conceptos que los estudiantes consideran difíciles, el sistema asesora con retroalimentación específica para cubrir sus necesidades. El resultado es una ayuda de enseñanza dirigida para optimizar el tiempo dedicado al estudio y maximizar el aprendizaje.

Laboratorio virtual de química. *Virtual ChemLab* es un conjunto de simulaciones, realistas y elaboradas de prácticas de laboratorio de química general, en las que se sitúa a los estudiantes en un ambiente virtual en libertad para ayudarlos a elegir y tomar decisiones con las que se enfrentarían en un laboratorio real, a la vez que les permite experimentar sus consecuencias.

Sitio Web del libro (www.prenhall.com/mcmurry). Elaborado para complementar el libro *Química*, quinta edición, como parte de un paquete integrado para el curso, el sitio Web contiene los siguientes módulos para cada capítulo:

- Actividades en medios. Contiene videos, animaciones y simulaciones interactivas que demuestran los conceptos de cada capítulo del libro.
- Galería de moléculas en tercera dimensión. Contiene modelos preconstruidos de las moléculas que se analizan en el texto, los cuales se pueden manipular y mostrar en distintas representaciones.
- Librería de sitios Web relacionados con el curso. Su objetivo es estimular a los estudiantes a que exploren la química a través de Internet.
- Guía de enseñanza de matemáticas. Cubre todas las herramientas matemáticas relevantes necesarias para lograr el éxito en un curso de química general.
- Centro de referencias. Viene con herramientas interactivas y tablas útiles para este curso.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Sobre los autores



John McMurry (*izquierda*) estudió en Harvard y Columbia. Ha dado clase de química general y orgánica aproximadamente a 17,000 estudiantes en un periodo de 30 años. El doctor McMurry es profesor de química en Cornell University desde 1980. Antes de esa fecha impartió cátedra durante 13 años en University of California en Santa Cruz. Ha recibido numerosos premios, inclusive el Alfred P. Sloan Fellowship (1969-1971), el del National Institute of Health Career Development (1975-80), el Alexander von Humboldt Senior Scientist (1986-87) y el Max Planck Research Award (1991).

Robert C. Fay (*derecha*) es profesor de química en Cornell University, donde imparte cátedra de química general e inorgánica desde 1962. El doctor Fay, quien es reconocido por sus clases claras y bien organizadas, recibió en 1980 el premio Clark Distinguished Teaching. También ha sido profesor visitante en Harvard University y en la Universidad de Bolonia (Italia). Es graduado de Oberlin College, en la fraternidad Phi-Beta-Kappa, y recibió su grado de doctor en la University of Illinois. Ha sido miembro de NSF Science Faculty en University of East Anglia y en University of Sussex (Inglaterra); es profesor distinguido en NATO/Heineman de Oxford University.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

VER LAS CONEXIONES. VER LA QUÍMICA.

LA HISTORIA DE McMURRY/FAY

Muchas personas consideran el libro de McMurry/Fay como el más ilustrativo y lúcido que se ha escrito sobre química. Los autores siempre han puesto énfasis en vincular los conceptos de la química con las matemáticas subyacentes, así como en poner palabras e imágenes en estrecha cercanía. *Química*, quinta edición, rompe las fronteras que por tradición han separado elementos que se vinculan en última instancia, una vez que se domina la química. La obra ayuda a los alumnos a aprender química como una materia coherente y exhaustiva, ya que vincula en forma explícita sus temas *con* otros relacionados, las palabras *con* gráficas y números, y los conceptos *con* las matemáticas, *de manera que los estudiantes pueden ver el panorama completo de la química desde un principio.*

VINCULAR TEMAS CON OTROS RELACIONADOS

La mayoría de los temas de la química general no son ideas aisladas, sino piezas de un cuerpo de conocimientos más amplio. Comprender cómo se relacionan tales temas constituye un desafío para los estudiantes que aprenden química de una manera lineal. Las notas en los márgenes con el título **Recuerde...** relacionan temas mediante una explicación de cómo se vincula el tema que se estudia con otros ya cubiertos. También hay nuevos **problemas de conceptos múltiples** en el conjunto mayor del final de capítulo, para que los estudiantes obtengan más práctica al relacionar conceptos para resolver problemas.

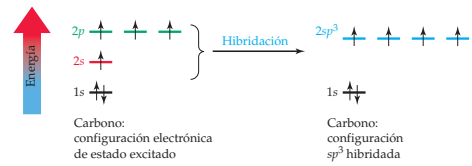
Recuerde...
Los **ácidos comunes** incluyen ácido clorhídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido fosfórico (H_3PO_4). Las **bases comunes** incluyen hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH) e hidróxido de bario [$Ba(OH)_2$].
(Sección 2.9)

compuestos que producen iones H^+ cuando se disuelven en agua, en tanto que las **bases** son aquellos compuestos que producen iones OH^- si se disuelven en agua. Esto es, una reacción de neutralización elimina de la disolución los iones H^+ y los iones OH^-, mientras que una reacción de precipitación retira iones metálicos y no metálicos para formar un compuesto insoluble en agua. Es muy común la reacción entre el ácido clorhídrico y el hidróxido de sodio acuoso, que produce agua más cloruro de sodio acuoso:

$$HCl(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow H_2O(l) + NaCl(ac)$$

El segundo problema es más difícil de resolver: si el carbono en estado excitado utiliza dos clases de orbitales para formar enlaces, 2*s* y 2*p*, ¿cómo puede formar cuatro enlaces *equivalentes*? Además, si los tres orbitales 2*p* del carbono forman ángulos de 90°, uno respecto del otro, y si los orbitales 2*s* no tienen dirección, ¿cómo forma el carbono enlaces con ángulos de 109.5° dirigidos hacia las esquinas de un tetraedro regular? Las respuestas a estas preguntas las dio Linus Pauling, en 1931, quien introdujo la idea de *orbitales híbridos*.

Pauling demostró cómo era posible combinar matemáticamente las funciones de onda de la mecánica cuántica para los orbitales atómicos *s* y *p*, derivados de la **ecuación de onda de Schrödinger** (sección 5.7), para formar un conjunto nuevo de funciones de onda equivalentes llamadas **orbitales atómicos híbridos**. Cuando un orbital *s* se combina con tres orbitales *p*, como ocurre en un átomo de carbono en estado excitado, el resultado son cuatro orbitales híbridos equivalentes, llamados **híbridos sp^3**. (El superíndice 3 en el término sp^3 indica cuántos orbitales atómicos *p* se combinan para construir los orbitales híbridos, no cuántos electrones ocupan el orbital.)



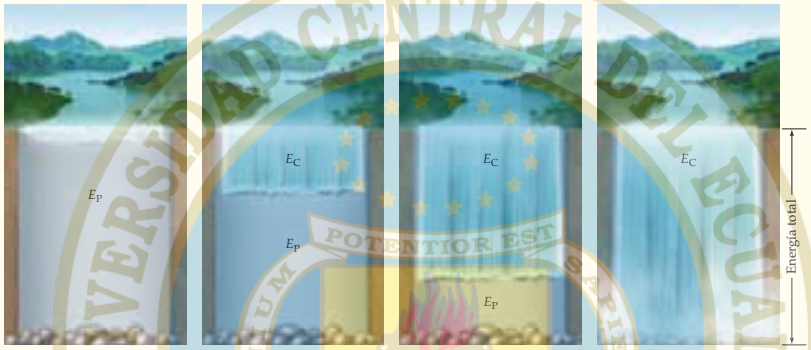
Cada uno de los cuatro orbitales híbridos sp^3 tiene dos lóbulos de **fase diferente**, como un orbital atómico *p* (sección 5.8), pero uno de los lóbulos es más grande que el otro, lo que da al orbital una direccionalidad sustancial. Los cuatro lóbulos grandes están orientados hacia las cuatro esquinas de un tetraedro con ángulos de 109.5°, como se ilustra en la figura 7.6.

Recuerde...
La **ecuación de onda de Schrödinger** se centra en las propiedades ondulatorias de los átomos para describir el modelo de la mecánica cuántica de la estructura atómica. Las soluciones a la ecuación de onda se denominan funciones de onda u orbitales.
(Sección 5.7)

Recuerde...
Los dos lóbulos de un orbital *p* tienen signos matemáticos distintos en la función de onda, correspondientes a **fases diferentes** de una onda.
(Sección 5.8)

VINCULAR LAS PALABRAS CON GRÁFICAS Y DATOS NUMÉRICOS

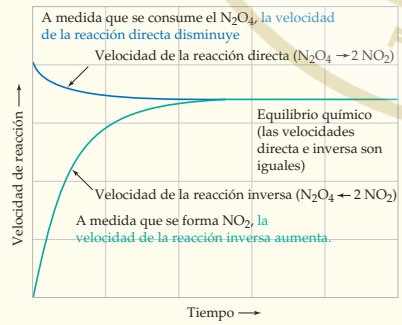
Una materia cuantitativa no se puede explicar por completo sólo con palabras, gráficas o números. Una presentación eficaz requiere la integración de los tres modos de información para narrar la historia completa en un solo lugar y eliminar la necesidad de reunir información procedente de distintas secciones de la página o las páginas. Las **secciones de integración de información** combinan la exposición del texto con ilustraciones y gráficas. Los mensajes y leyendas se escriben directamente en la gráfica para ayudar a explicar los datos.



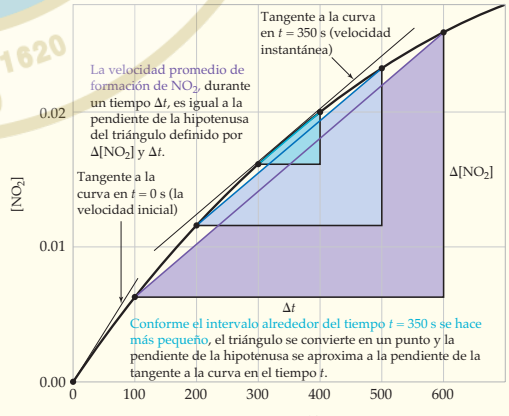
En la parte superior de la cortina, la energía es potencial (E_P).

A medida que el agua cae sobre la cortina, su velocidad se incrementa y su energía potencial se convierte en energía cinética (E_c).

En la parte inferior de la cortina, la energía cinética del agua se convierte sobre todo en calor y sonido cuando choca contra las rocas.



Cuando las dos velocidades son iguales, se alcanza un estado de equilibrio y ya no hay cambios en el valor de las concentraciones.



Conforme el intervalo alrededor del tiempo t = 350 s se hace más pequeño, el triángulo se convierte en un punto y la pendiente de la hipotenusa se aproxima a la pendiente de la tangente a la curva en el tiempo t.

La pendiente de la tangente en el tiempo t se define como la velocidad en ese momento particular. La velocidad inicial es la pendiente de la tangente a la curva en t = 0.

VINCULAR EL RAZONAMIENTO QUÍMICO CON EL TRABAJO CUANTITATIVO

Es frecuente que los estudiantes no logren establecer la vinculación entre el razonamiento químico y el comportamiento molecular subyacentes con los problemas matemáticos que se les pide resolver. McMurry y Fay no tratan el razonamiento químico como algo separado de la resolución de problemas cuantitativos. La obra tiene una presentación de conceptos más balanceada y exhaustiva, así como un trabajo más cuantitativo en comparación con otros libros de química. Hay **tres tipos diferentes de problemas diseñados para ayudar a los estudiantes a aplicar un razonamiento químico sólido a la resolución de problemas**. En los ejemplos y problemas resueltos en el cuerpo de los capítulos, así como en los problemas de concepto clave del final de capítulo, se presta atención constante al puente entre los conceptos químicos y las matemáticas.

$P = 5.0$ atm y $\Delta V = (14.5 - 12.0)$ L $= 2.5$ L. Recuerde que un sistema en expansión pierde energía al realizar trabajo, por lo que su signo es negativo.

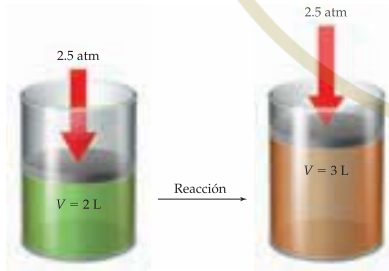
SOLUCIÓN

$$w = -(5.0 \text{ atm})(2.5 \text{ L}) = -12.5 \text{ L} \cdot \text{atm}$$

$$(-12.5 \text{ L} \cdot \text{atm})\left(101 \frac{\text{J}}{\text{L} \cdot \text{atm}}\right) = -1.3 \times 10^3 \text{ J} = -1.3 \text{ kJ}$$

PROBLEMA 8.3 Calcule el trabajo (en kilojoules) realizado durante la síntesis del amoniaco, en la que el volumen se contrae de 8.6 L a 4.3 L, con una presión exterior constante de 44 atm. ¿En qué dirección fluye la energía al realizar un trabajo? ¿Cuál es el signo del cambio de energía?

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 8.4 ¿Cuánto trabajo se realiza (en kilojoules), y en qué dirección, como resultado de la siguiente reacción?



EJEMPLO RESUELTO 3.14

ESTEQUIOMETRÍA DE REACCIONES EN DISOLUCIÓN

El ácido estomacal, que consiste en una disolución diluida de HCl en agua, puede neutralizarse cuando reacciona con el hidrogenocarbonato de sodio (también conocido como bicarbonato de sodio), $NaHCO_3$, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$HCl(ac) + NaHCO_3(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

¿Cuántos mililitros de disolución 0.125 M de $NaHCO_3$ se necesitan para neutralizar 18.0 mL de HCl 0.100 M?

ESTRATEGIA

Para resolver problemas de estequiometría es necesario calcular los moles del primer reactivo; con ese dato y utilizando los coeficientes de la ecuación balanceada se determinan los moles del segundo reactivo, y después el volumen que se requiere de éste. El diagrama de flujo de la figura 3.5 resume esta situación.

SOLUCIÓN

Primero habrá que encontrar cuántos moles de HCl hay en 18.0 mL de una disolución 0.100 M, lo cual lograremos multiplicando el volumen por la molaridad:

$$\text{Moles de HCl} = 18.0 \cancel{\text{mL}} \times \frac{1 \cancel{\text{L}}}{1000 \cancel{\text{mL}}} \times \frac{0.100 \text{ mol}}{1 \cancel{\text{L}}} = 1.80 \times 10^{-3} \text{ mol HCl}$$

Si se revisan los coeficientes de la ecuación balanceada correspondiente, se encuentra que cada mol de HCl reacciona con un mol de $NaHCO_3$ y después se calcula el volumen de la disolución 0.125 M de $NaHCO_3$ que contiene 1.80×10^{-3} moles:

$$1.80 \times 10^{-3} \cancel{\text{mol HCl}} \times \frac{1 \cancel{\text{mol NaHCO}_3}}{1 \cancel{\text{mol HCl}}} \times \frac{1 \text{ L de disolución}}{0.125 \cancel{\text{mol NaHCO}_3}} = 0.0144 \text{ L de disolución}$$

Así, se necesitan 14.4 mL de la disolución 0.125 M de $NaHCO_3$ para neutralizar 18.0 mL de la disolución 0.100 M de HCl.

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

La ecuación balanceada demuestra que el HCl y el $NaHCO_3$ reaccionan en una relación molar 1:1; sabemos que la concentración de las dos disoluciones es más o menos la misma. Entonces, el volumen de la disolución de $NaHCO_3$ debe ser aproximadamente igual que el de la disolución de HCl.

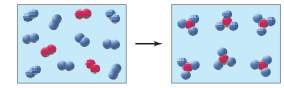
PROBLEMA 3.20 ¿Qué volumen de una disolución 0.250 M de H_2SO_4 se necesita para reaccionar con 50.0 mL de NaOH 0.1M? La ecuación es:

$$H_2SO_4(ac) + 2\ NaOH(ac) \longrightarrow Na_2SO_4(ac) + 2\ H_2O(l)$$

EJEMPLO RESUELTO DE CONCEPTO CLAVE 3.3

BALANCEO DE UNA ECUACIÓN QUÍMICA

Escriba una ecuación balanceada para la reacción del elemento A (esferas rojas) con el elemento B (esferas azules), como se ilustra en seguida.



ESTRATEGIA

Para balancear reacciones que se representan en ilustraciones como éstas sólo se requiere contar los números de las unidades del producto y de los reactivos. En este ejemplo, la figura de los reactivos contiene tres moléculas rojas A_2 y nueve azules B_2, en tanto que la representación del producto contiene seis moléculas AB_3 y no queda ningún reactivo sin reaccionar:

SOLUCIÓN

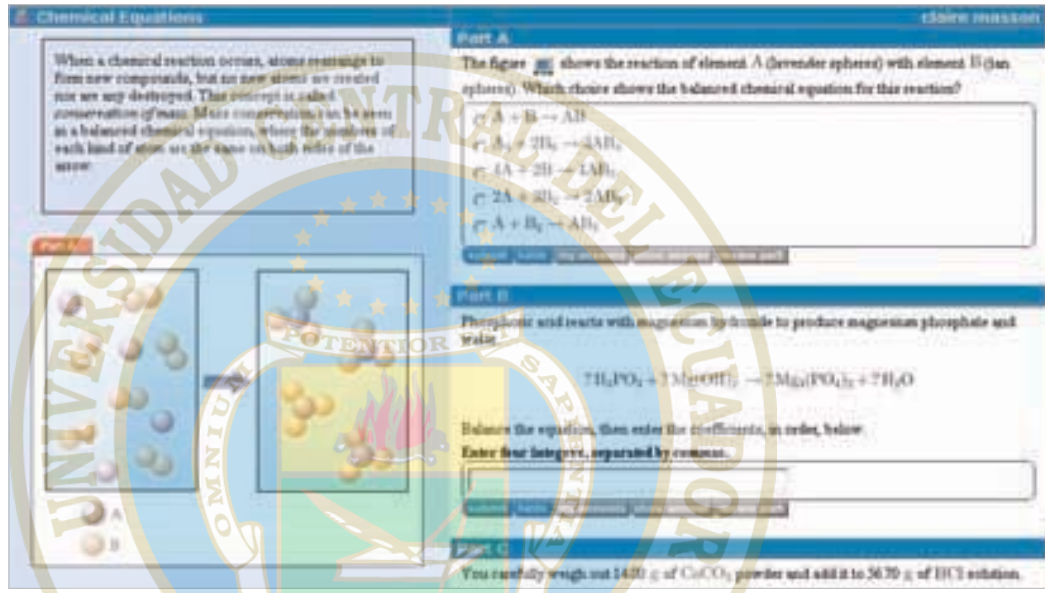
$$3\ A_2 + 9\ B_2 \longrightarrow 6\ AB_3 \quad \text{o} \quad A_2 + 3\ B_2 \longrightarrow 2\ AB_3$$

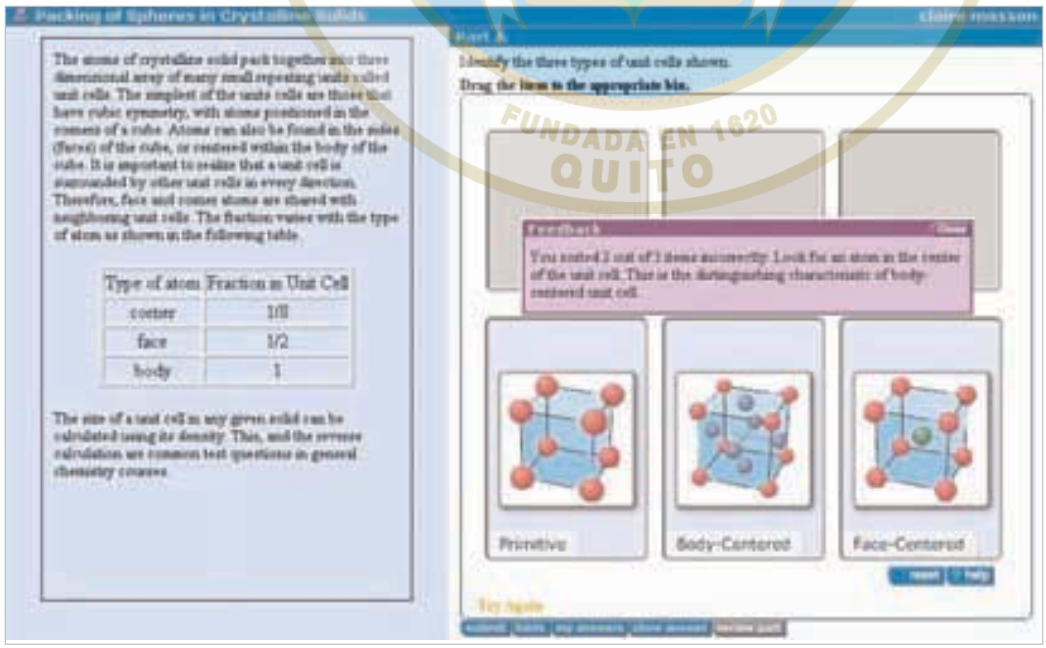
UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Mastering
GENERAL CHEMISTRY

VINCULACIÓN DE LA RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS CON EL APRENDIZAJE

Para las tareas asignadas por el profesor, MasteringGeneralChemistry (www.masteringgeneralchemistry.com) brinda el primer tutorial en línea para el aprendizaje adaptativo y un sistema de evaluación. Con base en investigaciones amplias de los conceptos precisos que se dificultan a los estudiantes, el sistema los guía con retroalimentación específica de acuerdo con sus requerimientos. El resultado es un tutorial dirigido para optimizar el tiempo de estudio y maximizar el aprendizaje.





UNIVERSIDAD INTERNACIONAL SEK ECUADOR
OMNIUM POTENTIORUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

CAPÍTULO

1

Química: Materia y medición



▲ Este termómetro de bulbo flotante, diseñado por Galileo en 1593, se encuentra entre los primeros dispositivos que hubo en el mundo para medir la temperatura.

La vida de la humanidad se ha modificado más en los últimos dos siglos que en el resto de la historia. La población del planeta se ha quintuplicado desde 1800, en tanto que la esperanza de vida casi se ha duplicado gracias a nuestra capacidad de sintetizar medicamentos, controlar enfermedades y aumentar el rendimiento de los cultivos. Los medios de transporte han dejado atrás el uso de caballos y carruajes para dar paso a los automóviles y aviones gracias a nuestra capacidad de obtener petróleo y de dominar su energía. Muchos artículos se elaboran con polímeros y cerámicas en vez de madera y metal porque poseemos la habilidad de fabricar materiales con propiedades diferentes a las que se encuentran en la naturaleza.

De un modo u otro, todos estos cambios se relacionan con la **química**, el estudio de la composición, las propiedades y las transformaciones de la materia. La química está muy relacionada no sólo con las transformaciones que tienen lugar en la naturaleza, sino también con los profundos cambios sociales que han ocurrido en los últimos dos siglos. Además, la química es parte central de la actual revolución en biología molecular que está explorando los detalles de cómo está controlada genéticamente la vida. No podría entenderse la totalidad del mundo moderno sin un conocimiento básico de química.

CONTENIDO

1.1 Acercamiento a la química: La experimentación
1.2 La química y los elementos
1.3 Los elementos y la tabla periódica
1.4 Algunas propiedades químicas de los elementos
1.5 Experimentación y medición
1.6 Medición de la masa
1.7 Medición de la longitud
1.8 Medición de la temperatura
1.9 Unidades derivadas: Medición del volumen
1.10 Unidades derivadas: Medición de la densidad
1.11 Exactitud, precisión y cifras significativas en la medición
1.12 Redondeo de números
1.13 Cálculos: Conversiones de una unidad en otra
■ *Interludio:* Productos químicos, toxicidad y riesgo

1.1 ACERCAMIENTO A LA QUÍMICA: LA EXPERIMENTACIÓN

El hecho de que usted abra este libro demuestra que desea saber más sobre química. Quizá desee aprender cómo se elaboran los medicamentos, o conocer la manera en que los genes se secuencian y manipulan, o indagar cómo funcionan los fertilizantes y los pesticidas, la forma en que actúan los organismos vivos, cómo se usan las cerámicas de alta temperatura en los vehículos espaciales, o cómo se graban los microcircuitos electrónicos en chips de silicio. ¿Cómo puede usted acercarse a la química?

Un modo de aproximarse a la química, o a cualquier otra ciencia, es mirar a nuestro alrededor y tratar de encontrar explicaciones lógicas para lo que vemos. Por ejemplo, con seguridad en este momento usted observa sustancias con diferentes formas y aspectos: algunas son gases, otras líquidos y unas más son sólidos; las hay

duras y brillantes, en tanto que otras son suaves y opacas. También es probable que usted observe que sustancias distintas se comportan de maneras diferentes: el hierro se oxida, a diferencia del oro; el cobre conduce la electricidad y el azufre no. ¿Cómo explicar éstas y muchas otras observaciones?



▲ El oro, uno de los elementos más valiosos, es apreciado desde la antigüedad debido a su belleza y su resistencia a la corrosión.



▲ El hierro, aunque se utiliza mucho como material para estructuras, se corroe con facilidad.

En realidad, el mundo natural es demasiado complejo como para entenderlo con sólo mirarlo y reflexionar en él; para comprenderlo se necesita un enfoque más activo. Deben hacerse preguntas específicas y realizar experimentos para encontrar sus respuestas. Sólo cuando se conocen los resultados de muchos experimentos es posible sugerir una interpretación, o *hipótesis*, que los explique. La hipótesis se utiliza para hacer más predicciones y sugerir más experimentos hasta llegar a una explicación consistente llamada **teoría**.

Es importante recordar que cuando se estudia química, o cualquier otra ciencia, hay que tomar en cuenta que las teorías científicas no son leyes de la naturaleza, por lo que no se pueden demostrar en forma absoluta. La razón: siempre existe la posibilidad de que un experimento nuevo dé resultados que no pueden explicarse mediante la teoría imperante. Todo lo que una teoría hace es ofrecer la mejor explicación del momento. Si experimentos nuevos arrojan resultados que las teorías son incapaces de explicar, éstas deberán modificarse o quizás incluso reemplazarse.

1.2 LA QUÍMICA Y LOS ELEMENTOS

Todo lo que usted ve está formado por uno o más de los 114 *elementos* conocidos en la actualidad. Un **elemento** es una sustancia fundamental que no puede cambiarse o descomponerse en otra más simple por medios químicos. El mercurio, la plata y el azufre son ejemplos comunes, como los que se muestran en la tabla 1.1.



► Muestras de mercurio, plata y azufre (colocadas en sentido horario a partir de la figura superior izquierda).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST FUNDADA EN 1620

TABLA 1.1 Nombres y símbolos de algunos elementos comunes

Aluminio	**Al**	Manganeso	**Mn**
Argón	**Ar**	Nitrógeno	**N**
Bario	**Ba**	Oxígeno	**O**
Boro	**B**	Fósforo	**P**
Bromo	**Br**	Silicio	**Si**
Calcio	**Ca**	Azufre	**S**
Carbono	**C**	Cinc	**Zn**
Cloro	**Cl**	Cobre (*cuprum*)	**Cu**
Flúor	**F**	Hierro (*ferrum*)	**Fe**
Helio	**He**	Plomo (*plumbum*)	**Pb**
Hidrógeno	**H**	Mercurio (*hydrargyrum*)	**Hg**
Yodo	**I**	Potasio (*kalium*)	**K**
Litio	**Li**	Plata (*argentum*)	**Ag**
Magnesio	**Mg**	Sodio (*natrium*)	**Na**

De hecho, la afirmación anterior acerca de que todo está formado de uno o más de los 114 elementos es una exageración, ya que sólo 90 de los 114 se presentan en forma natural. Los 24 restantes han sido producidos de manera artificial por químicos nucleares con el empleo de aceleradores de partículas de alta energía.

Además, sólo 83 de los 90 elementos presentes en la naturaleza se encuentran en una abundancia razonable. Se piensa que el hidrógeno constituye aproximadamente el 75% de la masa observable del Universo; el oxígeno y el silicio, juntos, forman el 75% de la masa de la corteza terrestre, en tanto que el oxígeno, el carbono y el hidrógeno forman más del 90% de la masa del cuerpo humano (figura 1.1). En cambio, es probable que haya menos de 20 gramos del elemento francio (Fr) disperso en toda la Tierra en cualquier momento, ya que se trata de un elemento radiactivo inestable cuyos átomos se forman y destruyen de manera continua en procesos radioquímicos naturales. Estudiaremos la radiactividad en el capítulo 22.

Para facilitar su trabajo, los químicos se refieren a los elementos específicos usando símbolos formados por una o dos letras. Como se aprecia en los ejemplos de la tabla 1.1, la primera letra del símbolo de un elemento siempre es mayúscula y la segunda letra, si la hay, es minúscula. Muchos de los símbolos sólo consisten en la primera letra, o las dos primeras, del nombre del elemento en español: H = hidrógeno, C = carbono, Al = aluminio, etcétera. Otros símbolos se derivan del latín u otros idiomas: Na = sodio (en latín, *natrium*); Pb = plomo (en latín, *plumbum*); W = tungsteno (en alemán, *wolfram*). Los nombres, los símbolos y otra información acerca de los 114 elementos conocidos hasta ahora vienen en la guarda frontal de este libro, organizados en un formato que usted sin duda ha visto antes, el cual se conoce como *tabla periódica*.

PROBLEMA 1.1 Observe la lista alfabetizada de los elementos en la segunda de forros de este libro para encontrar los símbolos de los siguientes elementos:

a) Cadmio (se usa en baterías)
b) Antimonio (usado en aleaciones con otros metales)
c) Americio (se utiliza en detectores de humo)

PROBLEMA 1.2 Consulte la lista alfabetizada de los elementos de la segunda de forros del libro e indique a cuáles elementos representan los siguientes símbolos:

a) Ag
b) Rh
c) Re
d) Cs
e) Ar
f) As

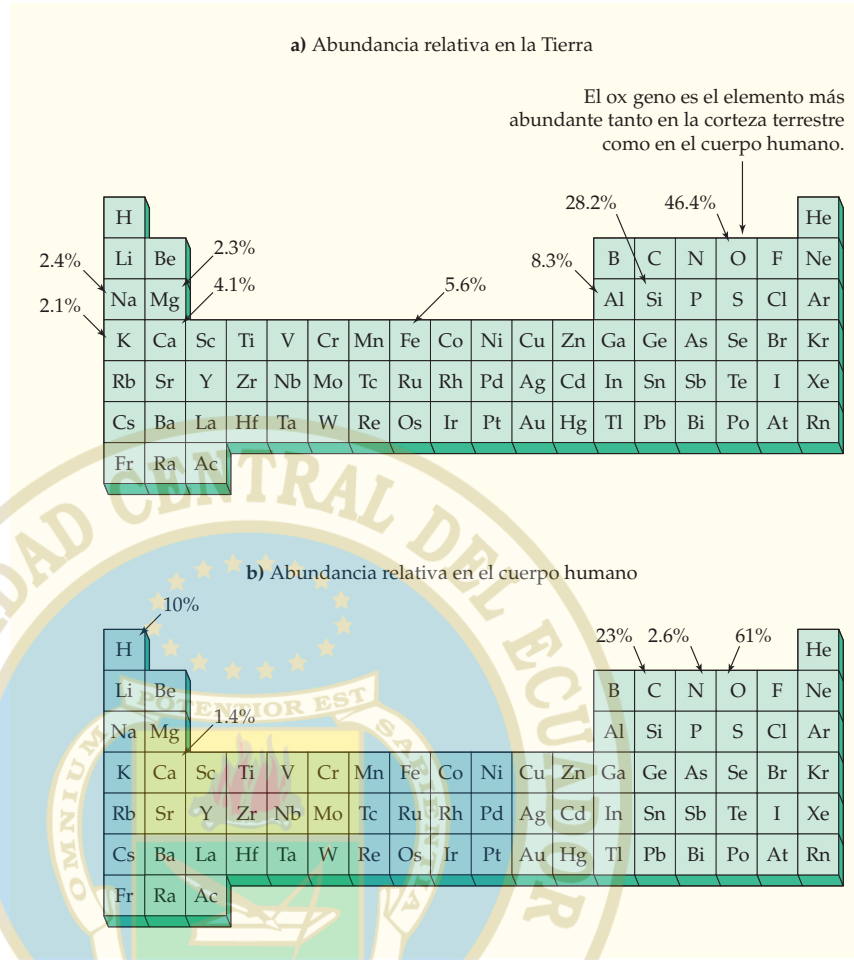
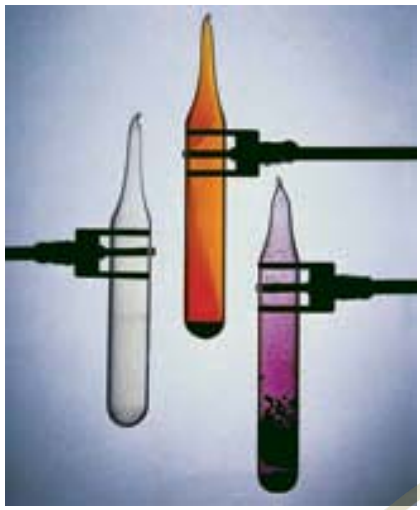


FIGURA 1.1
Composición elemental estimada (en porcentaje de masa) de **a)** la corteza terrestre y **b)** el cuerpo humano. En cada caso, sólo se muestran los componentes principales; también hay cantidades pequeñas de muchos otros elementos.

1.3 LOS ELEMENTOS Y LA TABLA PERIÓDICA

Diez elementos son conocidos desde el principio de la historia: antimonio (Sb), carbono (C), cobre (Cu), oro (Au), hierro (Fe), plomo (Pb), mercurio (Hg), plata (Ag), azufre (S) y estaño (Sn). El primer elemento "nuevo" descubierto en 1250, luego de varios miles de años, fue el arsénico (As). En realidad, sólo se conocían 24 elementos cuando se constituyó Estados Unidos, lo que ocurrió en 1776.

La primera tabulación de las sustancias "químicamente simples", que hoy llamamos elementos, apareció en un tratado publicado en 1789 por el científico francés Antoine Lavoisier. Conforme se aceleró el ritmo de los descubrimientos, a finales del siglo XVIII y principios del XIX, los químicos comenzaron a buscar similitudes entre los elementos, lo que permitió llegar a conclusiones generales. Entre los primeros resultados exitosos tiene particular importancia la anotación que Johann Döbereiner hizo en 1829 acerca de que había varias *tríadas*, o grupos de tres elementos, que parecían comportarse de manera similar. Una tríada la formaban el calcio (Ca), el estroncio (Sr) y el bario (Ba); otra estaba integrada por el cloro (Cl), el bromo (Br) y el yodo (I); una más la constituían el litio (Li), el sodio (Na) y el potasio (K). En 1843 se conocían 16 tríadas, para lo cual los químicos buscaban una explicación.



◀ Muestras de cloro, bromo y yodo, una de las tríadas de elementos de Döbereiner con propiedades químicas similares.

A mediados del siglo XIX se hicieron numerosos intentos para tomar en cuenta las similitudes de los grupos de elementos, pero el avance más notable ocurrió en 1869, cuando el químico ruso Dmitri Mendeleev publicó el trabajo precursor de la **tabla periódica** moderna, que se ilustra en la figura 1.2. En la tabla periódica, los elementos están colocados en una retícula que tiene siete filas horizontales, llamadas **periodos**, y 18 columnas verticales, llamadas **grupos**. Cuando se organizan de esta manera, los *elementos de un grupo dado tienen propiedades químicas similares*. El litio, el sodio, el potasio y los otros elementos metálicos del grupo 1A se comportan en forma similar. El berilio, el magnesio, el calcio y demás elementos del grupo 2A tienen comportamientos parecidos. También se comportan de modo similar el flúor, el cloro, el bromo y el resto de los elementos del grupo 7A, y así sucesivamente a través de la tabla.

La forma general de la tabla periódica es bien aceptada actualmente, aunque, a lo largo de la historia, los químicos de distintos países han usado convenciones diferentes para etiquetar a los grupos. Con el fin de resolver tales dificultades, un estándar internacional propone que se numeren los grupos del 1 al 18, de izquierda a derecha; sin embargo, su aceptación dista de ser universal. En este libro utilizaremos el sistema estadounidense de números y letras mayúsculas —por ejemplo, grupo 3B, en lugar de grupo 3, y grupo 7A, en vez de grupo 17. Las leyendas del nuevo sistema también se ilustran en la figura 1.2.

Una nota más: en realidad en la tabla periódica actual hay 32 grupos y no 18, pero para que sea manejable en una sola página, los 14 elementos que siguen al lantano (los *lantánidos*) y los 14 que siguen al actinio (los *actínidos*) se muestran debajo de los demás. Estos grupos no están numerados.

Como se verá en repetidas ocasiones en el libro, la tabla periódica de los elementos es el principio organizador más importante de la química. El tiempo que dedique a familiarizarse con la distribución y la organización de la tabla periódica se le redituará más tarde. Por ejemplo, observe que en la figura 1.2 hay una progresión regular en el tamaño de los siete periodos (filas). El primer periodo sólo tiene dos elementos, hidrógeno (H) y helio (He); el segundo y el tercer periodos tienen ocho elementos cada uno; el cuarto y quinto periodos poseen 18 elementos cada uno; y el sexto y séptimo periodos (incompletos), que incluyen a los lantánidos y actínidos, cuentan con 32 elementos cada uno. En el capítulo 5 se verá que tal progresión regular en la tabla periódica refleja una regularidad similar en la estructura de los átomos.

Note también que no todos los grupos de la tabla periódica tienen el mismo número de elementos. Los dos grupos más grandes, en la izquierda, y los seis mayores en la derecha se denominan **grupos representativos**; la mayoría de los elementos en que se basa la vida —carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y fósforo, por ejemplo— son elementos de los grupos representativos. Los 10 grupos más pequeños, ubicados a la mitad de la tabla se conocen como **grupos de los metales de transición**; la mayoría de los metales con los que probablemente usted esté familiarizado —hierro, cobre, cinc y oro, por citar algunos— son metales de transición. Los 14 grupos que se muestran por separado en la parte inferior de la tabla reciben el nombre de **grupos de metales de transición interna**.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1826

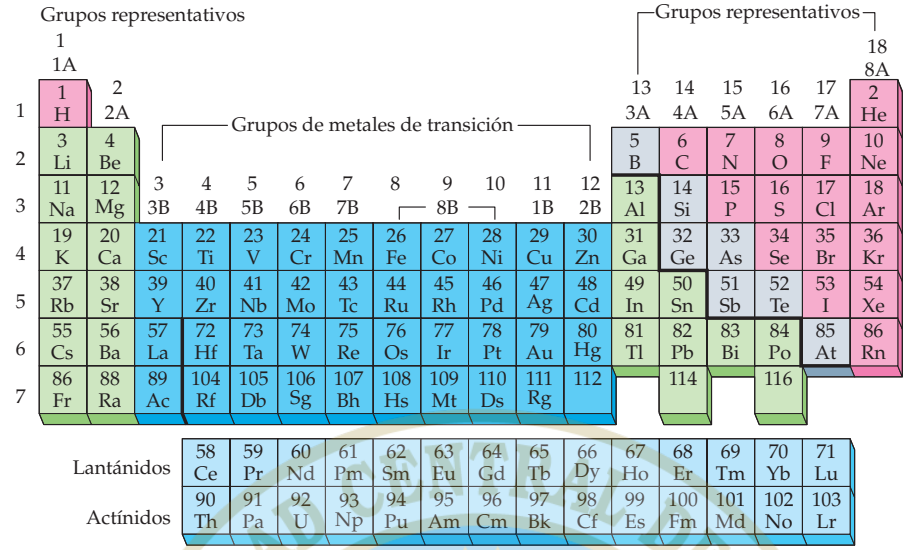


FIGURA 1.2
La tabla periódica. Cada elemento se identifica con un símbolo formado por una o dos letras y se caracteriza por tener un *número atómico*. La tabla comienza con el hidrógeno (H, número atómico 1), localizado en la esquina superior izquierda, y continúa hasta el elemento aún sin nombre cuyo número atómico es 116. Los 14 elementos que siguen al lantano (La; número atómico 57) y los 14 elementos que siguen al actinio (Ac; número atómico 89), se han sacado de la tabla y se muestran debajo de los demás.

Los elementos fueron organizados en 18 columnas verticales, o *grupos*, y 7 filas horizontales, o *periodos*. Los dos grupos en la izquierda y los seis en la derecha son los *grupos representativos*; los diez que están a la mitad de la tabla, son los *grupos de los metales de transición*. Los 14 elementos que siguen al lantano son los *lantánidos*; y los 14 elementos que siguen al actinio son los *actínidos*; juntos, éstos se conocen como los *grupos de los metales de transición interna*. En la parte superior de la tabla se muestran los dos sistemas de numeración de los grupos, los cuales se explican en el texto.

Estos elementos (excepto el hidrógeno), que se observan al lado izquierdo de la línea en zigzag, que va del boro (B) al astato o ástato (At), son *metales*; los elementos ubicados a la derecha de dicha línea, son *no metales* y siete de los nueve elementos que están junto a la línea son los llamados metaloides o *semimetales*.



1.4 ALGUNAS PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS ELEMENTOS

Cualquier característica que sea susceptible de usarse para describir o identificar a la materia se denomina **propiedad**. Algunos ejemplos son el volumen, el olor, el color y la temperatura. Otras propiedades características son el punto de fusión, la solubilidad y el comportamiento químico. Por ejemplo, algunas propiedades del cloruro de sodio son las siguientes: funde a 1474 °F (801 °C), se disuelve en agua y reacciona al entrar en contacto con una disolución de nitrato de plata.

Las propiedades pueden clasificarse en *intensivas* o *extensivas*, dependiendo de si el valor de la propiedad cambia con el tamaño de la muestra. Las **propiedades intensivas**, como la temperatura y el punto de fusión, poseen valores que no dependen del tamaño de la muestra: un pequeño cubo de hielo puede tener la misma temperatura que un témpano gigante. Las **propiedades extensivas**, como la longitud y el volumen, poseen valores que *sí* dependen del tamaño de la muestra: un cubo de hielo es mucho más pequeño que un témpano.

Las propiedades también pueden clasificarse en *físicas* o *químicas*, dependiendo de si implican cambios en la conformación química de las sustancias. Las **propiedades físicas** no implican una transformación en la constitución química de una muestra, en tanto que las **propiedades químicas** *sí* implican modificaciones en dicha composición. Por ejemplo, el punto de fusión del hielo es una propiedad física porque la fusión hace que el agua sólo cambie de forma de sólida a líquida, pero no modifica su estructura química. Por el contrario, la oxidación de una bicicleta de fierro que se deja bajo la lluvia es una propiedad química, porque el hierro se combina con el oxígeno y la humedad del aire para producir una sustancia nueva, la herrumbre. La tabla 1.2 incluye otros ejemplos de propiedades físicas y químicas.

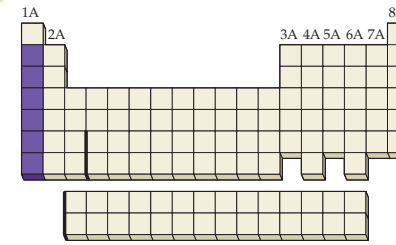


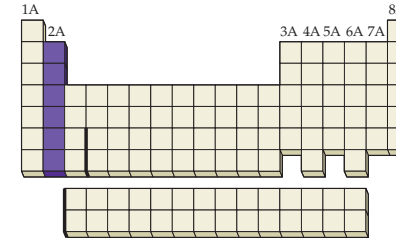
▲ Al agregar una disolución de nitrato de plata a otra de cloruro de sodio se produce un precipitado blanco de cloruro de plata.

TABLA 1.2 Ejemplos de propiedades físicas y químicas

Propiedades físicas		Propiedades químicas
Temperatura		Oxidación (del hierro)
Color	Olor	Combustión (de la gasolina)
Punto de fusión	Solubilidad	Ennegrecimiento (de la plata)
Conductividad eléctrica	Dureza	Fraguado (del cemento)

Como ya se explicó, es frecuente que los elementos de un grupo de la tabla periódica presenten similitudes notables en sus propiedades químicas. A manera de ejemplo, se presentan los siguientes grupos:





- **Grupo 1A: Metales alcalinos** El litio (Li), el sodio (Na), el potasio (K), el rubidio (Rb) y el cesio (Cs) son metales suaves y plateados. Todos reaccionan con rapidez (no es raro que violentamente) con el agua para formar productos muy alcalinos o básicos; de ahí el nombre de *metales alcalinos*. Por su gran reactividad, los metales alcalinos nunca se encuentran en la naturaleza en estado puro, sino sólo en combinación con otros elementos. El francio (Fr) también es un metal alcalino, pero, como ya se mencionó, es tan raro que se sabe muy poco acerca de él.

  Observe que el grupo 1A también contiene al hidrógeno (H), a pesar de que, al ser un gas incoloro, su apariencia y su comportamiento son diferentes por completo de los metales alcalinos. En la sección 5.14 se verá la razón de dicha clasificación.

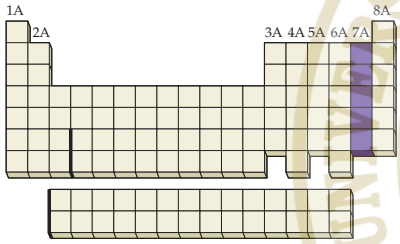
- **Grupo 2A: Metales alcalinotérreos** El berilio (Be), el magnesio (Mg), el calcio (Ca), el estroncio (Sr), el bario (Ba) y el radio (Ra) también son metales lustrosos y plateados, pero menos reactivos que sus vecinos del grupo 1A. Al igual que los metales alcalinos, los alcalinotérreos nunca se encuentran en la naturaleza en estado puro.



▲ El sodio, uno de los metales alcalinos, reacciona violentamente con el agua para producir hidrógeno gaseoso y una disolución alcalina (básica).



▲ El magnesio, uno de los metales alcalinotérreos, se quema en el aire.



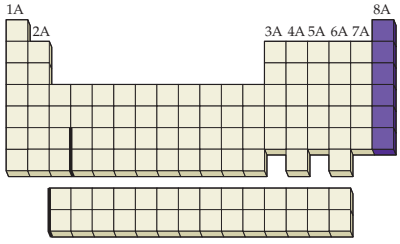
- **Grupo 7A: Halógenos** El flúor (F), el cloro (Cl), el bromo (Br) y el yodo (I) son no metales coloridos y corrosivos. Sólo se encuentran en la naturaleza en combinación con elementos como el sodio en la sal de mesa (cloruro de sodio, NaCl). En realidad, el nombre del grupo, *halógenos*, fue tomado de la palabra griega *hals*, que significa "sal". El astato (At) también es un halógeno, pero se encuentra en cantidades tan pequeñas que se sabe muy poco de él.



▲ El bromo, un halógeno, es un líquido corrosivo de color rojo oscuro a temperatura ambiente.



▲ El neón, uno de los gases nobles, se utiliza en luces y anuncios.

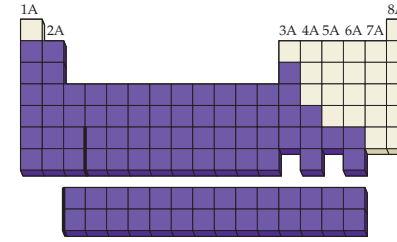


- **Grupo 8A: Gases nobles** El helio (He), el neón (Ne), el argón (Ar), el kriptón (Kr), el xenón (Xe) y el radón (Rn) son gases incoloros con muy poca reactividad química. El helio y el neón no se combinan con ningún otro elemento; el argón, el kriptón y el xenón se combinan con muy pocos.

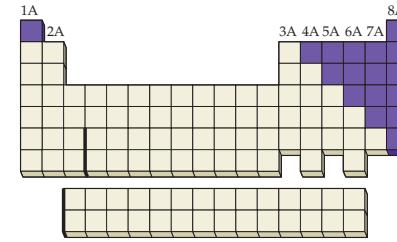
UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

Como se indica en la figura 1.2, los elementos de la tabla periódica se dividen frecuentemente en tres grandes categorías: metales, no metales y semimetales:

- **Metales** Los metales son el grupo más numeroso de elementos, se encuentran en el lado izquierdo de la tabla periódica; el grupo está limitado, a la derecha, por una línea en zigzag, que va del boro (B), en la parte superior, al astato (At), en la inferior. Los metales son fáciles de caracterizar por su apariencia. A temperatura ambiente todos son sólidos, excepto el mercurio; además, la mayoría tiene el brillo plateado que normalmente se asocia con los metales. Asimismo, por lo general son maleables, no quebradizos; se pueden torcer y estirar para formar alambres sin que se rompan, y son buenos conductores del calor y la electricidad.



- **No metales** A excepción del hidrógeno, los no metales se hallan en el lado derecho de la tabla periódica; al igual los metales, también son fáciles de caracterizar por su apariencia. Once de los 17 no metales son gases, uno es líquido (bromo) y sólo cinco (carbono, fósforo, azufre, selenio y yodo) son sólidos a temperatura ambiente. Ninguno tiene aspecto plateado, aunque varios poseen colores brillantes. Los no metales sólidos son frágiles, no maleables, así como malos conductores del calor y la electricidad.



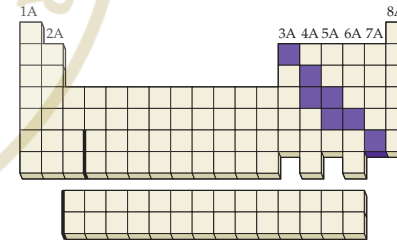


▲ El oro, el cobre y el magnesio (colocados en sentido horario comenzando por la imagen superior) son metales típicos. Todos conducen la electricidad y es posible fabricar alambres con ellos.



▲ El fósforo, el yodo y el azufre (colocados en sentido horario, comenzando por la imagen superior izquierda) son no metales típicos. Todos son frágiles y no conducen la electricidad.

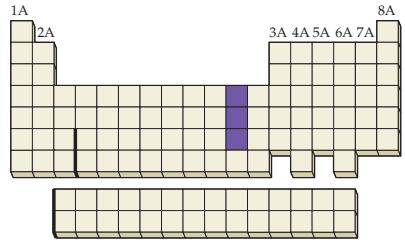
- **Semimetales** Siete de los nueve elementos adyacentes a la frontera en zigzag, entre los metales y no metales —boro, silicio, germanio, arsénico, antimonio, telurio y astato—, se conocen como semimetales, debido a que sus propiedades se ubican entre las de sus vecinos los metales y las de los no metales. Aunque la mayoría son de aspecto plateado, todos son sólidos a temperatura ambiente; de igual manera, son frágiles, no maleables, y tienden a ser malos conductores del calor y la electricidad. Por ejemplo, el silicio se utiliza mucho como *semiconductor*, sustancia cuya conductividad eléctrica es intermedia entre la de un metal y un aislante.



PROBLEMA 1.3 Clasifique los siguientes elementos como metales, no metales o semimetales:

a) Ti **b)** Te **c)** Se **d)** Sc **e)** At **f)** Ar

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 1.4 Los tres metales llamados "acuñables" se localizan a la mitad de la tabla periódica. Utilice esta última para identificarlos.





▲ Los paneles solares se fabrican con silicio, un semimetal.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR QUITO

1.5 EXPERIMENTACIÓN Y MEDICIÓN

La química es una ciencia experimental. Pero si nuestros experimentos han de ser reproducibles, debe ser posible describir por completo las sustancias con las que trabajamos: sus masas, volúmenes, temperaturas, etcétera. En consecuencia, uno de los requerimientos más importantes en la química es que tengamos una forma de *medir* las cosas.

Por acuerdo internacional, pactado en 1960, científicos de todo el mundo ahora usan el Sistema Internacional de Unidades (se abrevia **SI** por la expresión francesa *Système International d'Unités*) para medir. El SI se basa en el sistema métrico, que es utilizado en todos los países industrializados del mundo excepto en Estados Unidos y tiene siete unidades fundamentales (tabla 1.3). Estas siete unidades y otras derivadas de ellas pueden utilizarse en todas las mediciones científicas. En este capítulo veremos tres de las unidades más comunes —las de masa, de longitud y de temperatura—, en tanto que en capítulos posteriores analizaremos otras conforme se necesiten.

TABLA 1.3 Las siete unidades fundamentales de medida del SI

Cantidad física	Nombre de la unidad	Abreviatura
Masa	kilogramo	kg
Longitud	metro	m
Temperatura	kelvin	K
Cantidad de sustancia	mol	mol
Tiempo	segundo	s
Corriente eléctrica	ampere	A
Intensidad luminosa	candela	cd

Un problema con cualquier sistema de medida es que con frecuencia los tamaños de las unidades son tan grandes o pequeños que resultan inconvenientes. Por ejemplo, un químico que intenta describir el diámetro del átomo de sodio (0.000 000 000 372 m) encontraría que el metro (m) es inconvenientemente grande, pero un astrónomo que intenta describir la distancia promedio que hay de la Tierra al Sol (150,000,000,000 m) vería que el metro es inconvenientemente pequeño. Por tal razón, las unidades del SI se modifican con el uso de prefijos que se refieren a cantidades más pequeñas o más grandes. Por ejemplo, el prefijo *mili-* significa un milésimo; así, un *milímetro* (mm) es 1/1000 de 1 metro. En forma similar, el prefijo *kilo-* quiere decir mil, por lo que un *kilómetro* (km) equivale a 1000 metros. [Observe que la unidad del SI para la masa (kilogramo) ya contiene el prefijo *kilo-*]. En la tabla 1.4 aparece una lista de prefijos, con los más comunes destacados en rojo.

Observe que en la tabla 1.4, los números que son muy grandes o muy pequeños fueron indicados con un formato exponencial llamado **notación científica**. Por ejemplo, el número 55,000 se escribe con notación científica como 5.5×10^4 y el número 0.00320, como 3.20×10^{-3}. Si se siente incómodo con la notación científica o necesita pulir los cálculos realizados con números con exponentes, revise el apéndice A.

Observe también que todas las medidas contienen tanto un número como la unidad correspondiente. Un número por sí solo no es de mucha ayuda sin una unidad que lo defina. Si preguntara a un amigo qué tan lejos está la cancha de tenis más cercana, la respuesta "a 3" no diría mucho. ¿Quiere decir a tres cuadras? ¿A tres kilómetros? ¿A tres millas?

PROBLEMA 1.5 Exprese las siguientes cantidades en notación científica:

a) El diámetro de un átomo de sodio, 0.000 000 000 372 m

b) La distancia de la Tierra al Sol, 150,000,000,000 m

TABLA 1.4 Algunos prefijos para múltiplos de unidades del SI

Factor	Prefijo	Símbolo	Ejemplo
$1{,}000{,}000{,}000 = 10^9$	giga	G	1 gigametro (Gm) $= 10^9$ m
$1{,}000{,}000 = 10^6$	mega	M	1 megametro (Mm) $= 10^6$ m
$1{,}000 = 10^3$	kilo	k	1 kilogramo (kg) $= 10^3$ g
$100 = 10^2$	hecto	h	1 hectogramo (hg) $= 100$ g
$10 = 10^1$	deca	da	1 decagramo (dag) $= 10$ g
$0.1 = 10^{-1}$	deci	d	1 decímetro (dm) $= 0.1$ m
$0.01 = 10^{-2}$	centi	c	1 centímetro (cm) $= 0.01$ m
$0.001 = 10^{-3}$	mili	m	1 miligramo (mg) $= 0.001$ g
$*0.000\ 001 = 10^{-6}$	micro	μ	1 micrómetro (μm) $= 10^{-6}$ m
$*0.000\ 000\ 001 = 10^{-9}$	nano	n	1 nanosegundo (ns) $= 10^{-9}$ s
$*0.000\ 000\ 000\ 001 = 10^{-12}$	pico	p	1 picosegundo (ps) $= 10^{-12}$ s

* Para números muy pequeños, se está haciendo muy común en el trabajo científico dejar un poco de espacio cada tres dígitos a la derecha del punto decimal, en forma análoga a la coma que se coloca cada tres dígitos a la izquierda del punto decimal en los números grandes.

PROBLEMA 1.6 ¿Qué unidades representan las siguientes abreviaturas?
a) mg **b)** dm **c)** ps **d)** kA **e)** mmol

1.6 MEDICIÓN DE LA MASA

La **masa** se define como la cantidad de *materia* que tiene un objeto. **Materia** es un término cómodo para describir cualquier cosa con presencia física, es decir, todo lo que se pueda tocar, probar u oler. (Dicho en forma más científica, materia es cualquier cosa que tenga masa). La masa se mide en el SI con la unidad **kilogramo** (**kg**; 1 kg = 2.205 libras estadounidenses). Como el kilogramo es demasiado grande para muchos propósitos de la química, se utilizan con más frecuencia el **gramo** (**g**; 1 g = 0.001 kg), el **miligramo** (**mg**; 1 mg = 0.001 g = 10^{-6} kg) y el **microgramo** (**μg**; 1 μg = 0.001 mg = 10^{-6} g = 10^{-9} kg). Un gramo es poco menos que la mitad de la masa de una moneda de 10 centavos de Estados Unidos.

$$1\text{ kg} = 1000\text{ g} = 1{,}000{,}000\text{ mg} = 1{,}000{,}000{,}000\text{ mg} \quad (2.205\text{ lb})$$
$$1\text{ g} = 1000\text{ mg} = 1{,}000{,}000\text{ mg} \quad (0.035\ 27\text{ oz})$$
$$1\text{ mg} = 1000\text{ mg}$$



▲ La masa de una moneda estadounidense de 10 centavos es aproximadamente de 2.27 g.

El kilogramo estándar se define como la masa de una barra cilíndrica de una aleación de platino e iridio almacenada en una bóveda en un suburbio de París, Francia. Hay 40 copias de esta barra distribuidas en el mundo, dos de ellas (las números 4 y 20), se conservan en el National Institute of Standards and Technology de Estados Unidos, cerca de Washington, D. C.

Los términos "masa" y "peso", aunque se usan con frecuencia en forma indistinta, tienen significados muy diferentes. La *masa* es una propiedad física que mide la cantidad de materia que hay en un objeto, mientras que el *peso* mide la fuerza con la que la gravedad atrae a un objeto. La masa es independiente de la ubicación de un objeto; por ejemplo, su cuerpo posee la misma cantidad de materia ya sea que usted esté en la Tierra o en la Luna. Sin embargo, el peso *sí* depende de la localización del objeto; si usted pesa 140 libras en la Tierra, en la Luna sólo pesaría 23 libras, ya que la gravedad de ésta es menor que la terrestre.

En el mismo lugar de la Tierra, dos objetos con masas idénticas tienen pesos iguales, es decir, los objetos experimentan una atracción idéntica por parte de la gravedad del planeta. Por ello, la *masa* de un objeto se puede medir si se compara su *peso* con el de un estándar de masa conocida. Gran parte de la confusión entre masa y peso se debe tan sólo a un problema de lenguaje: decimos que estamos "pesando" algo cuando en realidad

queremos expresar que estamos midiendo su masa por medio de comparar dos pesos. La figura 1.3 muestra dos tipos de balanzas que se usan normalmente para medir masas en el laboratorio.



Balanza de un solo platillo con un contrapeso deslizante que se ajusta hasta que se equilibra el peso del objeto en el platillo.



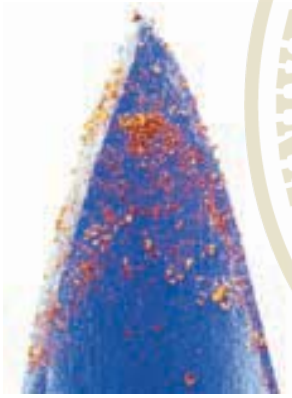
Balanzas electrónicas modernas.

FIGURA 1.3
Algunas balanzas utilizadas para medir masas en el laboratorio.

1.7 | MEDICIÓN DE LA LONGITUD

El **metro (m)** es la unidad estándar de longitud en el SI. Aunque en 1790 se definió por primera vez como la diezmillonésima parte de la distancia que hay entre el ecuador y el Polo Norte, el metro se redefinió en 1889, como la distancia entre dos líneas delgadas que hay en una barra hecha de platino e iridio, que se guarda en París, Francia. Dada la creciente necesidad de precisión, el metro se redefinió de nuevo en 1983, como la distancia que viaja la luz a través del vacío en un tiempo de 1/299,792,458 segundos. A pesar de que esta nueva definición no es tan fácil de entender como lo es la distancia que hay entre dos rayas en una barra, tiene la gran ventaja de que es un valor que no se altera con el tiempo.

Un metro es igual a 39.37 pulgadas, casi un 10% más largo que una yarda inglesa y demasiado grande para la mayor parte de mediciones que se realizan en química. Otras unidades de medida más comunes para la longitud son el **centímetro** (**cm**; 1 cm = 0.01 m, poco menos de la mitad de una pulgada), el **milímetro** (**mm**; 1 mm = 0.001 m, aproximadamente el espesor de una moneda de 10 centavos de Estados Unidos), el **micrómetro** (**μm**; 1 μm = 10^{-6} m), el **nanómetro** (**nm**; 1 nm = 10^{-9} m) y el **picómetro** (**pm**; 1 pm = 10^{-12} m). Así, un químico dirá que el diámetro del átomo de sodio mide 372 pm (3.72×10^{-10} m).



▲ La longitud de estas bacterias, que están en la punta de un alfiler. es de alrededor de 5×10^{-7} m.

1 m = 100 cm = 1000 mm = 1,000,000 mm = 1,000,000,000 nm (1.0936 yd)
1 cm = 10 mm = 10,000 mm = 10,000,000 nm (0.3937 in)
1 mm = 1000 mm = 1,000,000 nm

1.8 | MEDICIÓN DE LA TEMPERATURA

Así como en Estados Unidos el kilogramo y el metro están sustituyendo poco a poco a la libra y a la yarda (las unidades comunes para medir la masa y longitud), el **grado Celsius (°C)** está reemplazando paulatinamente al grado Fahrenheit (°F) como la unidad de medida de la temperatura. Sin embargo, en el trabajo científico, el **kelvin (K)** está reemplazando a ambos. (Nótese que sólo decimos "kelvin", y no "grado kelvin").

Para fines prácticos, el kelvin y el grado Celsius son lo mismo: los dos son la centésima parte del intervalo entre el punto de congelación y el de ebullición del agua a presión atmosférica estándar. La única diferencia real entre esas dos unidades es que los números asignados a varios puntos en las escalas difieren. Mientras que la escala Celsius asigna un valor de 0 °C al punto de congelación del agua y de 100 °C al de ebullición, la escala Kelvin asigna un valor de 0 K a la temperatura más fría posible, −273.15 °C, que en oca-

siones recibe el nombre de *cero absoluto*. Así, 0 K = −273.15 °C y 273.15 K = 0 °C. Por ejemplo, un día cálido de primavera con una temperatura de 25 °C tiene una temperatura Kelvin de 25 + 273.15 = 298 K.

$$\text{Temperatura en K} = \text{Temperatura en °C} + 273.15$$
$$\text{Temperatura en °C} = \text{Temperatura en K} - 273.15$$

En contraste con las escalas Kelvin y Celsius, la escala Fahrenheit especifica un intervalo de 180° entre el punto de congelación (32 °F) y el de ebullición (212 °F) del agua. Así, se requieren 180 grados Fahrenheit para cubrir el mismo intervalo que 100 grados Celsius (o kelvin), por lo que un grado Fahrenheit sólo es 100/180 = 5/9 de un grado Celsius. La figura 1.4 compara las escalas Kelvin, Celsius y Fahrenheit.

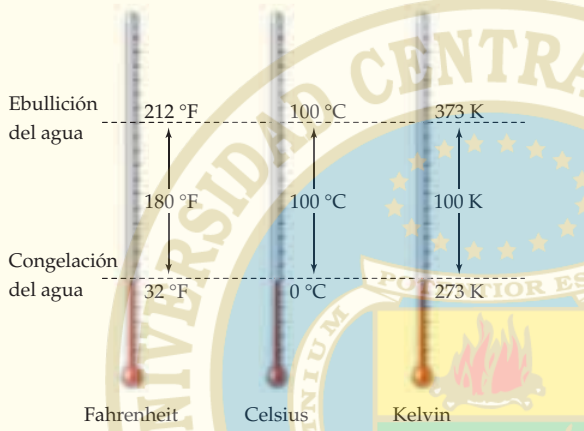


FIGURA 1.4
Comparación entre las escalas de temperatura Fahrenheit, Celsius y Kelvin. Un grado Fahrenheit es 100/180 = 5/9 de un kelvin o de un grado Celsius.

Para hacer conversiones entre las escalas Fahrenheit y Celsius, primero se ajusta la diferencia en el tamaño de las escalas y después se realiza un ajuste a causa de la diferente posición del cero en dichas escalas. Lo primero se realiza usando las relaciones 1 °C = (9/5) °F y 1 °F = (5/9) °C. El segundo ajuste se efectúa recordando que el punto de congelación del agua es mayor por 32 grados en la escala Fahrenheit que en la Celsius. Entonces, si se desea convertir de Celsius a Fahrenheit, se multiplican los °C por 9/5 y al resultado se le suman 32. Si se quiere convertir de grados Fahrenheit a Celsius, primero se resta 32 y luego se multiplica por 5/9. Las siguientes fórmulas se utilizan para efectuar las conversiones anteriores, en tanto que el ejemplo resuelto 1.1 indica la forma de hacer el cálculo.

CELSIUS A FAHRENHEIT

$$°\text{F} = \left(\frac{9\ °\text{F}}{5\ °\cancel{\text{C}}} \times °\cancel{\text{C}}\right) + 32\ °\text{F}$$

FAHRENHEIT A CELSIUS

$$°\text{C} = \frac{5\ °\text{C}}{9\ °\cancel{\text{F}}} \times (°\cancel{\text{F}} - 32\ °\cancel{\text{F}})$$

EJEMPLO RESUELTO 1.1

CONVERSIÓN DE FAHRENHEIT A CELSIUS

El punto de fusión de la sal de mesa es de 1474 °F. ¿A qué temperatura equivale en las escalas Celsius y Kelvin?

SOLUCIÓN

En química, hay dos maneras de resolver éste y cualquier otro problema. Una es razonar las cosas para asegurarse de que se entiende lo que sucede; la otra es sustituir números en una fórmula con la esperanza de que ocurra lo mejor. El método del razo-

continúa en la siguiente página



▲ El punto de fusión del cloruro de sodio es 1474 °F u 801 °C.

namiento siempre funciona; el de la fórmula resulta sólo funciona si se usa la ecuación correcta. Trabajemos con las dos opciones.

***El método del razonamiento*:** Se tiene una temperatura en grados Fahrenheit, que se necesita convertir a Celsius. La temperatura de 1474 °F corresponde a 1474 °F – 32 °F = 1442 °F por arriba del punto de congelación del agua. Como un grado Fahrenheit es sólo 5/9 de un grado Celsius, 1442 grados Fahrenheit por arriba del punto de congelación son igual a 1442 × 5/9 = 801 grados Celsius arriba del punto de congelación (0 °C) u 801 °C. El mismo número de grados por encima de la congelación en la escala Kelvin (273.15 K) corresponde a una temperatura de 273.15 + 801 = 1074 K.

El método de la fórmula: Se plantea una ecuación con el uso de la fórmula para convertir temperaturas expresadas en grados Fahrenheit a otras en grado Celsius:

$$°C = \left(\frac{5\ °C}{9\ °\cancel{F}}\right)(1474\ °\cancel{F} - 32\ °\cancel{F}) = 801\ °C$$

La conversión a Kelvin, da una temperatura de 801° + 273.15° = 1074 K.

Como las respuestas que se obtuvieron con los dos métodos coinciden, confiamos en que nuestro razonamiento es correcto y que comprendemos el tema. (Si las respuestas *no* coincidieran, tendríamos que revisar para identificar cuál fue nuestro error).

PROBLEMA 1.7 La temperatura corporal normal de un adulto saludable es de 98.6 °F. ¿A qué valores corresponde esta temperatura en las escalas Celsius y Kelvin?

PROBLEMA 1.8 Efectúe las conversiones de temperatura indicadas.

a) −78 °C = ? K
b) 158 °C = ? °F
c) 375 K = ? °F

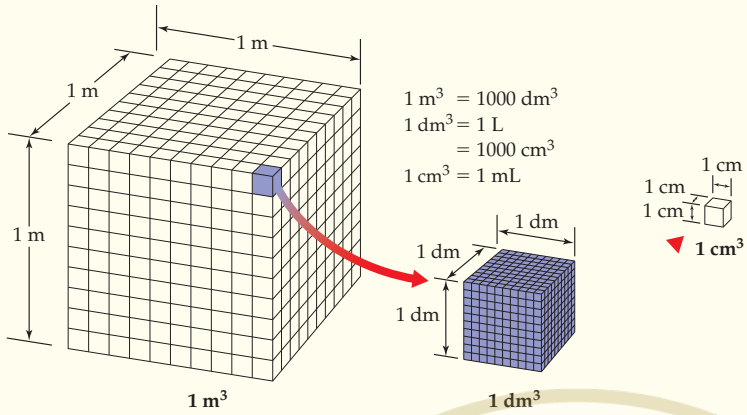
1.9 UNIDADES DERIVADAS: MEDICIÓN DEL VOLUMEN

Consulte las siete unidades fundamentales del SI que están en la tabla 1.3 y encontrará que no existen mediciones para cantidades tan familiares como el área, el volumen, la densidad, la velocidad y la presión. Todas éstas son ejemplos de cantidades *derivadas* y no fundamentales, debido a que se expresan por medio de una o más de las siete unidades básicas (tabla 1.5).

TABLA 1.5 Algunas cantidades derivadas

Cantidad	Definición	Unidad derivada (nombre)
Área	Longitud por longitud	m^2
Volumen	Área por longitud	m^3
Densidad	Masa por unidad de volumen	kg/m^3
Velocidad	Distancia por unidad de tiempo	m/s
Aceleración	Cambio en la velocidad por unidad de tiempo	m/s^2
Fuerza	Masa por aceleración	$(kg \cdot m)/s^2$ (newton, N)
Presión	Fuerza por unidad de área	$kg/(m \cdot s^2)$ (pascal, Pa)
Energía	Fuerza por distancia	$(kg \cdot m^2)/s^2$ (joule, J)

El volumen, que es el espacio que ocupa un objeto, se mide en **metros cúbicos (m^3)**, que son unidades del SI. Un metro cúbico se define como el espacio ocupado por un cubo cuya arista mide 1 metro (figura 1.5).



Cada metro cúbico contiene 1000 decímetros cúbicos (litros).

Cada decímetro cúbico contiene 1000 centímetros cúbicos (mililitros).

FIGURA 1.5
Un metro cúbico es el volumen de un cubo cuyas aristas miden 1 metro cada una.

Un metro cúbico es igual a 264.2 galones de Estados Unidos, cantidad mucho mayor a las de uso normal en química. Como resultado, se emplean medidas más pequeñas y convenientes. Son particularmente adecuadas el **decímetro cúbico** (**1 dm^3** = 0.001 m^3), que es igual a la medida más conocida de **litro (L)**, y el **centímetro cúbico** (**1 cm^3** = 0.001 dm^3 = 10^{-6} m^3), que es igual al **mililitro (mL)**. El litro, que es un poco mayor que 1 cuarto de galón estadounidense, tiene el volumen de un cubo cuya arista mide 1 dm. En forma similar, el volumen de un mililitro es el de un cubo cuya arista mide 1 cm (figura 1.5).

$$1\ m^3 = 1000\ dm^3 = 1{,}000{,}000\ cm^3 \qquad (264.2\ gal)$$
$$1\ dm^3 = 1\ L = 1000\ mL \qquad (1.057\ qt)$$

La figura 1.6 muestra algunos de los equipos que se utilizan con frecuencia en el laboratorio para medir el volumen de líquidos.



FIGURA 1.6
Algunos elementos comunes del equipo de laboratorio que se utiliza para medir el volumen de líquidos.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

1.10 UNIDADES DERIVADAS: MEDICIÓN DE LA DENSIDAD



▲ ¿Qué pesa más, la pieza de latón o el cojín? En realidad, en los dos la masa y el peso son idénticos, pero el latón tiene mayor densidad porque su volumen es más pequeño.

La propiedad intensiva que relaciona la masa de un objeto con su volumen se conoce como *densidad*. La **densidad**, que es la masa de un objeto dividida entre su volumen, se expresa en la unidad derivada del SI de g/cm^3 para un sólido o g/mL para un líquido. En la tabla 1.6 se indican las densidades de algunos materiales comunes.

$$\text{Densidad} = \frac{\text{Masa (g)}}{\text{Volumen (mL o cm}^3\text{)}}$$

TABLA 1.6 Densidades de algunos materiales comunes

Sustancia	Densidad (g/cm^3)	Sustancia	Densidad (g/cm^3)
Hielo (0 °C)	0.917	Grasa humana	0.94
Agua (3.98 °C)	1.0000	Músculo humano	1.06
Oro	19.31	Corcho	0.22–0.26
Helio (25 °C)	0.000 164	Madera de balsa	0.12
Aire (25 °C)	0.001 185	La Tierra	5.54

Como el volumen de la mayoría de las sustancias cambia cuando éstas se calientan o enfrían, su densidad depende de la temperatura. Por ejemplo, a 3.98 °C un recipiente de 1.0000 mL contiene exactamente 1.0000 g de agua (densidad = 1.0000 g/mL). Sin embargo, conforme aumenta la temperatura, el volumen que ocupa el agua se expande, de manera que sólo caben 0.9584 g en el recipiente de 1.0000 mL (densidad = 0.9584 g/mL). Cuando se reporta una densidad, también debe especificarse la temperatura.

Aunque la mayor parte de las sustancias se expanden cuando se calientan y se contraen si se enfrían, el agua se comporta de forma distinta, pues se contrae cuando se enfría de 100 °C a 3.98 °C, pero por debajo de esa temperatura comienza a expandirse otra vez. Así, la densidad del agua líquida alcanza su valor máximo de 1.0000 g/mL a 3.98 °C, pero disminuye a 0.999 87 g/mL a 0 °C (figura 1.7). Cuando ocurre la congelación, la densidad disminuye aún más, hasta llegar a un valor de 0.917 g/cm^3 para el hielo a 0 °C. El hielo y cualquier otra sustancia cuya densidad sea menor que la del agua flotará en ésta, pero cualquiera otra con densidad mayor que la del agua se hundirá.

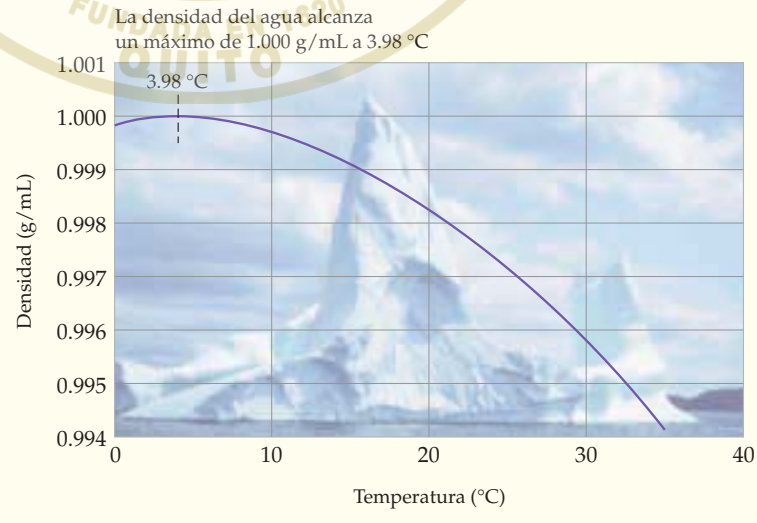


FIGURA 1.7
La densidad del agua a diferentes temperaturas.

Es de mucha utilidad conocer la densidad de una sustancia, en particular si se trata de un líquido, pues con frecuencia es más fácil medir su volumen que su masa. Por ejemplo, suponga que se necesitan 1.55 g de alcohol etílico. En vez de tratar de pesar exactamente la cantidad correcta, sería mucho más fácil averiguar la densidad de ese alcohol (0.7893 g/mL a 20 °C) y medir el volumen requerido con una jeringa.

$$\text{Densidad} = \frac{\text{Masa}}{\text{Volumen}} \qquad \text{por lo que} \qquad \text{Volumen} = \frac{\text{Masa}}{\text{Densidad}}$$

$$\text{Volumen} = \frac{1.55\ \cancel{g}\ \text{alcohol etílico}}{0.7893\ \frac{\cancel{g}}{\text{mL}}} = 1.96\ \text{mL alcohol etílico}$$



▲ Si se conoce la densidad de un líquido, una cantidad precisa de éste se puede medir fácilmente con una jeringa.

EJEMPLO RESUELTO 1.2

CÁLCULO DE LA DENSIDAD

¿Cuál es la densidad del cobre en g/cm^3 si una muestra que pesa 324.5 g tiene un volumen de 36.2 cm^3?

SOLUCIÓN

La densidad es la masa dividida entre el volumen:

$$\text{Densidad} = \frac{\text{Masa}}{\text{Volumen}} = \frac{324.5\ \text{g}}{36.2\ \text{cm}^3} = 8.96\ \text{g/cm}^3$$

EJEMPLO RESUELTO 1.3

USO DE LA DENSIDAD PARA CALCULAR UN VOLUMEN

¿Cuál es volumen, en cm^3, de 454 g de oro? (Véase la tabla 1.6.)

SOLUCIÓN

Ya que la densidad se define como la masa dividida entre el volumen, el volumen es la masa dividida entre la densidad:

$$\text{Volumen} = \frac{454\ \cancel{g}\ \text{oro}}{19.31\ \frac{\cancel{g}}{\text{cm}^3}} = 23.5\ \text{cm}^3\ \text{oro}$$

PROBLEMA 1.9 ¿Cuál es la densidad del vidrio, en g/cm^3, si una muestra que pesa 27.43 g tiene un volumen de 12.40 cm^3?

PROBLEMA 1.10 El cloroformo, que es una sustancia que alguna vez se usó como anestésico, tiene una densidad de 1.483 g/mL a 20 °C. ¿Cuántos mililitros utilizaría si necesitara 9.37 g?

1.11 EXACTITUD, PRECISIÓN Y CIFRAS SIGNIFICATIVAS EN LA MEDICIÓN

Cualquier medición es tan buena como la habilidad de la persona que realice el trabajo y la confiabilidad del equipo que se utilice. Por ejemplo, es probable que haya observado que se obtienen lecturas un poco diferentes cuando se pesa en una báscula o balanza de baño y cuando lo hace en la báscula del consultorio médico, por lo que siempre hay algo de incertidumbre acerca de su peso real. Lo mismo ocurre en la química, donde siempre hay cierta incertidumbre en el valor de una medida.

Respecto del grado de incertidumbre de una medición, se utilizan las palabras *exactitud* y *precisión*. Aunque la mayoría usamos las palabras de manera indistinta en la vida



▲ Esta pelota de tenis tiene una masa de 54 g.

cotidiana, la verdad es que hay una diferencia importante entre ellas. **Exactitud** se refiere a lo cercana que está una medición del valor verdadero, en tanto que la **precisión** tiene que ver con lo bien que concuerdan entre sí mediciones independientes. Para conocer la diferencia, imagine que pesa una pelota de tenis cuya masa verdadera es de 54.44178 g. Suponga que hace tres mediciones independientes en tres tipos distintos de balanza y obtiene los datos que se muestran en la siguiente tabla:

Medición #	Báscula de baño	Balanza de laboratorio	Balanza analítica
1	0.0 kg	54.4 g	54.4419 g
2	0.0 kg	54.5 g	54.4417 g
3	0.1 kg	54.3 g	54.4417 g
(promedio)	(0.03 kg)	(54.4 g)	(54.4418 g)

Si utiliza una báscula o balanza de baño, su medición (promedio = 0.03 kg) no es exacta ni precisa. Su exactitud es baja, pues sólo mide un dígito que se encuentra lejos del valor verdadero (las dos primeras mediciones son 0.0 y la segunda 0.1), y su precisión es deficiente, ya que dos medidas cualesquiera difieren de manera sustancial. Si ahora pesa la pelota en una balanza poco costosa de un solo platillo, el valor resultante (promedio = 54.4 g) tiene tres dígitos y es muy exacto, pero tampoco es muy preciso, porque las tres lecturas varían de 54.3 a 54.5 g, quizá por los movimientos del aire en la habitación o por algún otro mecanismo. Por último, si pesa la pelota en una balanza analítica costosa, como las que hay en los laboratorios de investigación, el promedio de las mediciones (54.4418 g) es tanto preciso como exacto. Es exacto porque está muy cerca del valor verdadero y es preciso porque tiene seis dígitos, que varían poco de una lectura a otra.

Para indicar la incertidumbre en una medición, el valor que registre debe utilizar todos los dígitos de los que esté seguro, más el adicional que estime. Por ejemplo, si lee un termómetro de mercurio con una marca para cada grado, estaría seguro de los dígitos de la marca más cercana —digamos 25 °C—, pero deberá estimar entre dos marcas —por ejemplo, entre 25 °C y 26 °C— para obtener un valor de 25.3 °C.

El número total de dígitos registrados para una medición se denomina número de **cifras significativas** de la medición. Por ejemplo, la masa de la pelota de tenis, según se determinó con la balanza de un solo platillo (54.4 g), tiene tres cifras significativas, mientras que en la que se obtuvo con la balanza analítica (54.4418 g) hay seis cifras significativas. Todos los dígitos, excepto el último, son ciertos; el dígito final es una estimación y, por lo general, se acepta que tiene un error de más o menos 1 (±1).

Por lo regular, calcular el número de cifras significativas en una medición es fácil, aunque llega a ser problemático si se presentan ceros. Considere las cuatro cantidades siguientes:

4.803 cm	Cuatro cifras significativas: 4, 8, 0, 3
0.006 61 g	Tres cifras significativas: 6, 6, 1
55.220 K	Cinco cifras significativas: 5, 5, 2, 2, 0
34,200 m	Cualquiera de tres (3, 4, 2) a cinco (3, 4, 2, 0, 0) cifras significativas

Las siguientes reglas cubren las diferentes situaciones que pueden presentarse:

1. *Los ceros en medio de un número son como cualquier otro dígito; siempre son cifras significativas.* Así, 4.803 tiene cuatro cifras significativas.
2. *Los ceros al comienzo de un número no son significativos;* sólo actúan para colocar el punto decimal. Entonces, 0.00661 g tiene tres cifras significativas. (Observe que 0.006 61 g se escribe como 6.61×10^{-3} g o como 6.61 mg.)
3. *Los ceros al final de un número, y después del punto decimal, siempre son significativos.* La suposición es que esos ceros no se escribirían a menos que fueran significativos. Así, 55.220 K tiene cinco cifras significativas. (Si el valor se conociera sólo con cuatro cifras significativas, se escribiría 55.22 K.)

4. *Los ceros al final de un número, y antes del punto decimal, pueden ser significativos o no.* No es posible asegurar si forman parte de la medición o sólo sirven para ubicar el punto decimal. Así, 34,200 m puede tener tres, cuatro o cinco cifras significativas. Sin embargo, con frecuencia un poco de sentido común es de utilidad. Una lectura de temperatura de 20 °C probablemente tiene dos cifras significativas y no una, ya que una cifra significativa implicaría una temperatura cualquiera entre 10 °C y 30 °C, por lo que sería de poca utilidad. De manera similar, un volumen dado de 300 mL quizá tiene tres cifras significativas. Por otro lado, una cifra de 93,000,000 millas para la distancia entre la Tierra y el Sol seguramente cuenta con sólo dos o tres cifras significativas.

La cuarta regla muestra por qué es preferible escribir números en notación científica que en notación ordinaria. Al hacerlo así es posible indicar el número de cifras significativas. Entonces, si el número 34,200 se escribe como 3.42×10^4, nos indica que tiene tres cifras significativas, pero si se escribe como 3.4200×10^4, significaría que son cinco las cifras significativas.

Otro comentario importante sobre las cifras significativas: ciertos números, como los que se obtienen al contar objetos, son *exactos* y tienen, en efecto, un número infinito de cifras significativas. Los días de la semana son exactamente siete, no 6.9 o 7.0 o 7.1, y un pie tiene exactamente 12 pulgadas, no 11.9 ni 12.0 o 12.1. Además, la potencia de 10 que se emplea en la notación científica es un número exacto. Es decir, el número 10^3 es exacto, pero en el número 1×10^3 sólo hay una cifra significativa.

EJEMPLO RESUELTO 1.4

CIFRAS SIGNIFICATIVAS

¿Cuántas cifras significativas tiene cada una de las siguientes mediciones?

a) 0.036 653 m **b)** 7.2100×10^{-3} g
c) 72,100 km **d)** $25.03

SOLUCIÓN

a) 5, según la regla 2 **b)** 5, según la regla 3
c) 3, 4 o 5, según la regla 4 **d)** $25.03 es un número exacto

PROBLEMA 1.11 Una muestra de 1.000 mL de acetona, solvente común que se usa para eliminar pintura, se coloca en una botella pequeña cuya masa es de 38.0015 g. Al pesar la botella llena de acetona se obtuvieron los siguientes valores: 38.7798 g, 38.7795 g y 38.7801 g. ¿Cómo caracterizaría la precisión y la exactitud de esas mediciones si la masa real de la acetona fue de 0.7991 g?

PROBLEMA 1.12 ¿Cuántas cifras significativas tiene cada una de las siguientes cantidades? Explique sus respuestas:

a) 76.600 kg **b)** $4.502\,00 \times 10^3$ g **c)** 3000 nm
d) 0.003 00 mL **e)** 18 estudiantes **f)** 3×10^{-5} g
g) 47.60 mL **h)** 2070 mi

1.12 REDONDEO DE NÚMEROS

Con frecuencia ocurre en particular cuando se hacen operaciones aritméticas con una calculadora que cierta cantidad parece tener más cifras significativas de las que en realidad se justifican. Por ejemplo, si calcula el consumo de gasolina de su automóvil a partir de la información de que usó 11.70 galones de combustible para recorrer 278 millas:

$$\text{Consumo} = \frac{\text{Millas}}{\text{Galones}} = \frac{278 \text{ mi}}{11.70 \text{ gal}} = 23.760\,684 \text{ mi/gal (mpg)}$$

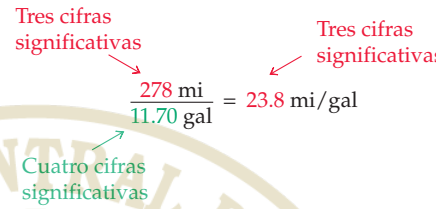
Aunque la respuesta en la calculadora de bolsillo consta de ocho dígitos, en realidad la medición no es tan precisa como parece. Su respuesta es precisa con sólo tres cifras significativas y debe **redondearse** para quedar como 23.8 mi/gal, donde se han eliminado todas las cifras no significativas.



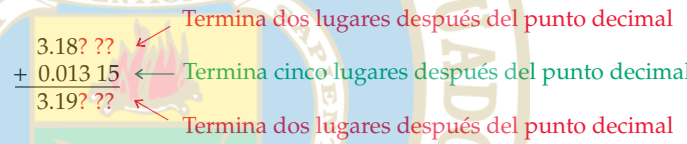
▲ Es frecuente que las calculadoras muestren más cifras de las que están justificadas por la precisión de los datos.

¿Cómo decidir cuántas cifras mantener y cuántas ignorar? La respuesta completa a esta pregunta implica un tratamiento matemático de los datos, conocido como *análisis del error*. No obstante, para la mayor parte de los propósitos, basta un procedimiento simplificado en el que se usan sólo dos reglas, las cuales dan solamente un valor aproximado del error real, pero tal aproximación con frecuencia es suficientemente buena.

1. *Al efectuar una multiplicación o división, la respuesta no puede tener más cifras significativas que las de los números originales.* Si lo piensa, esta regla es de sentido común: si no conoce el número de millas que manejó más allá de tres cifras significativas (278 podría significar 277, 278 o 279), es seguro que no llegará a calcular el consumo con más de ese mismo número de cifras significativas.



2. *Al realizar una suma o una resta, la respuesta no puede tener más dígitos a la derecha del punto decimal que cualquiera de los números originales.* Por ejemplo, si hay 3.18 L de agua y se agregan 0.01315 L más, ahora se contará con 3.19 L. De nuevo, esta regla sólo es de sentido común. Si no se conoce el volumen con el que se comenzó después del segundo decimal (podría ser 3.17, 3.18 o 3.19), no conocerá el total de los volúmenes combinados después del segundo decimal.



Una vez que se decide cuántas cifras conservar en la respuesta, las reglas para el redondeo de números son las siguientes:

1. *Si el primer dígito que se elimina es menor de 5, se redondea eliminando éste y todos los que le siguen.* Así por ejemplo, 5.664 525 se convierte en 5.66 si se redondea con tres cifras significativas, porque el primero de los dígitos eliminados (4) es menor que 5.
2. *Si el primer dígito que se elimina es 6 o mayor, se redondea sumando 1 al dígito de la izquierda.* Entonces, 5.664 525 se transforma en 5.7 si se redondea con dos cifras significativas, ya que el primer dígito de los que se eliminan (6) es mayor que 5.
3. *Si el primer dígito que se elimina es 5 y hay más dígitos distintos de cero, éstos se redondean.* Por lo tanto, 5.664 525 se convierte en 5.665, si se redondea con cuatro cifras significativas, ya que hay dígitos diferentes de cero (2 y 5) después del 5.
4. *Si el dígito que se elimina es 5, sin nada que lo siga, se redondea.* Es decir, 5.664 525 se vuelve 5.664 52, cuando se redondea con seis cifras significativas, porque no hay nada después del 5.

EJEMPLO RESUELTO 1.5

CÁLCULOS CON CIFRAS SIGNIFICATIVAS

Toma 9.25 horas volar de Londres, Inglaterra, a Chicago, Estados Unidos, que se encuentran a una distancia de 3952 millas. ¿Cuál es la velocidad promedio del avión en millas por hora?

SOLUCIÓN

En primer lugar, se plantea una ecuación para dividir el número de millas recorridas entre el número de horas:

$$\text{Velocidad promedio} = \frac{3952\ \text{mi}}{9.25\ \text{h}} = 427.243\,24\ \text{mi/h}$$

continúa en la siguiente página

A continuación se decide cuántas cifras significativas debe haber en la respuesta. Como el problema implica una división, y una de las cantidades de inicio (9.25 h) tiene sólo tres cifras significativas, en la respuesta también debe haber tres cifras significativas. Por último, se redondea la respuesta. El primer dígito por eliminar (2) es menor que 5, por lo que la respuesta 427.243 24 se redondea a 427 mi/h.

Al resolver éste o cualquier otro problema, se utilizan todas las cifras, significativas o no, para hacer el cálculo; después se redondea la respuesta final. No redondee en ninguno de los pasos intermedios.

PROBLEMA 1.13 Redondee cada una de las siguientes cantidades al número de cifras significativas que se indica entre paréntesis:

a) 3.774 499 L (4)
b) 255.0974 K (3)
c) 55.265 kg (4)

PROBLEMA 1.14 Haga los cálculos que siguen; exprese cada resultado con el número correcto de cifras significativas:

a) 24.567 g + 0.044 78 g = **?** g
b) 4.6742 g ÷ 0.003 71 L = **?** g/L
c) 0.378 mL + 42.3 mL − 1.5833 mL = **?** mL

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 1.15 ¿Cuál es la lectura de la temperatura en el termómetro en grados Celsius que se ilustra a continuación? ¿Cuántas cifras significativas hay en la respuesta?



1.13 CÁLCULOS: CONVERSIONES DE UNA UNIDAD EN OTRA

Muchas actividades científicas implican cálculos numéricos —medir, pesar, preparar disoluciones, etcétera—, por lo que con frecuencia es necesario convertir cantidades expresadas en ciertas unidades a otras. La conversión entre unidades no es difícil; la manejamos todos los días. Por ejemplo, si usted corre 7.5 vueltas alrededor de una pista de 200 metros, habrá que convertir la unidad de distancia *vuelta* en la unidad de distancia *metro*, para encontrar que corrió 1500 m (7.5 vueltas por 200 metros/vuelta). Convertir de una unidad científica en otra es igual de sencillo.

$$7.5 \text{ vueltas} \times \frac{200 \text{ metros}}{1 \text{ vuelta}} = 1500 \text{ metros}$$

La forma más sencilla de hacer cálculos que implican unidades diferentes es utilizar el **método de análisis dimensional**. Con este método, una cantidad descrita con ciertas unidades se convierte en una cantidad equivalente con distintas unidades por medio de un **factor de conversión** que expresa la relación entre unidades:

Cantidad original × Factor de conversión = Cantidad equivalente

Por ejemplo, a partir de la sección 1.7, se sabe que 1 metro es igual a 39.37 pulgadas. Esta relación se escribe como fracción para plantearla en forma de factor de conversión, ya sea en metros por pulgada o en pulgadas por metro:

Factores de conversión entre metros y pulgadas

$$\frac{1 \text{ m}}{39.37 \text{ in}} \text{ es igual a } \frac{39.37 \text{ in}}{1 \text{ m}} \text{ es igual a } 1$$



▲ Estos corredores tienen que convertir las vueltas a metros, con la finalidad de saber qué distancia han corrido.

Observe que éste y otros factores de conversión, en efecto, son iguales a 1, porque la cantidad colocada arriba de la línea de la división (numerador) es equivalente en valor a la que está debajo de ella (denominador). Es decir, multiplicar por un factor de conversión es equivalente a multiplicar por 1, de manera que no cambia el valor de la cantidad.

Estas dos cantidades son equivalentes

$$\frac{1\text{ m}}{39.37\text{ in}} \quad \text{o} \quad \frac{39.37\text{ in}}{1\text{ m}}$$

Estas dos cantidades son equivalentes

La clave del método del análisis dimensional para resolver problemas es que las unidades son tratadas como números, por lo que se pueden multiplicar y dividir igual que los números. Cuando se intenta resolver un problema, la idea es plantear una ecuación de manera que las unidades no deseadas se cancelen y queden sólo las que se quiere obtener. Por lo general es mejor comenzar por escribir lo que se conoce, para luego manipular esa cantidad conocida. Por ejemplo, si sabe que su estatura es de 69.5 pulgadas y la quiere convertir a metros, puede escribir la estatura en pulgadas y plantear una ecuación multiplicando la estatura por el factor de conversión en metros por pulgada:

$$69.5\text{ in} \times \frac{1\text{ m}}{39.37\text{ in}} = 1.77\text{ m}$$

Cantidad de inicio — Factor de conversión — Cantidad equivalente

La unidad "in" se cancela en el lado izquierdo de la ecuación, porque aparece tanto arriba como abajo de la línea de división; la única unidad que permanece es "m".

El método del análisis dimensional brinda la respuesta correcta sólo si la ecuación se plantea de manera que se cancelen las unidades que no se desean. Si la ecuación se plantea de otra manera, las unidades no se cancelarán en forma apropiada y no se obtendrá la respuesta correcta. Por lo tanto, si multiplicara su estatura en pulgadas por el factor de conversión incorrecto de pulgadas por metro, obtendría una respuesta incorrecta, expresada en unidades carentes de significado:

$$\text{??} \quad 69.5\text{ in} \times \frac{39.37\text{ in}}{1\text{ m}} = 2{,}740\text{ in}^2/\text{m} \quad \text{??}$$



▲ ¿Cuál es el volumen de un glóbulo rojo?

La desventaja principal de usar el método del análisis dimensional es que es fácil obtener la respuesta correcta, sin entender en realidad lo que se hace. Por lo tanto, es mejor pensar en una estimación gruesa o solución "aproximada" después de resolver un problema, como comprobación del trabajo. Si su estimación no está cerca de la respuesta que obtuvo en la solución detallada, es que hay algo que no ha comprendido y debe reflexionar en todo el problema de nuevo.

Aun si no se cuenta con una estimación, es importante asegurarse de que la respuesta calculada tiene sentido. Si, por ejemplo, usted trata de calcular el volumen de una célula humana y obtiene la respuesta de 5.3 cm^3, debería darse cuenta de que no es posible que tal solución sea correcta. Las células son demasiado pequeñas como para que se distingan a simple vista; sin embargo, un volumen de 5.3 cm^3 es el que ocupa una nuez.

El método del análisis dimensional y el uso de comprobaciones aproximadas son técnicas que lo ayudarán a resolver problemas de muchos tipos, no sólo de conversión de unidades. En ocasiones, los problemas parecen complicados, pero por lo general las dificultades se sortean si se analiza el problema en forma apropiada:

- Identifique la información que se proporciona, incluidas las unidades.
- Identifique la información que se necesita en la respuesta, incluidas las unidades.
- Encuentre una relación entre la información conocida y la respuesta desconocida, luego planee la estrategia para llegar de una a otra.

- Resuelva el problema.
- Haga una estimación gruesa para asegurarse de que la respuesta que se calculó es correcta.

Los ejemplos 1.6 a 1.8 ilustran la forma de desarrollar estrategias y estimar respuestas. Para ahorrar espacio, usaremos este enfoque de forma rutinaria sólo en algunos de los siguientes capítulos, aunque sugerimos que siempre lo incluya como parte de su método para resolver problemas.

EJEMPLO RESUELTO 1.6

CONVERSIÓN DE UNIDADES UTILIZANDO CIFRAS SIGNIFICATIVAS

El automóvil Tesla, que es completamente eléctrico, es aclamado por alcanzar una velocidad máxima de 130 millas por hora. Exprese esta velocidad en kilómetros por hora.



▲ Este automóvil eléctrico de Tesla Motors alcanza una velocidad máxima de 130 mph.

ESTRATEGIA

La información conocida es la velocidad en mi/h; la incógnita es la velocidad en km/h. Primero encuentre el factor de conversión apropiado en la tercera de forros de este libro, luego utilice el método del análisis dimensional para plantear una ecuación de forma que se cancelen las unidades "mi".

SOLUCIÓN

$$\frac{130\ \cancel{\text{mi}}}{1\ \text{h}} \times \frac{1.609\ \text{km}}{1\ \cancel{\text{mi}}} = 209\ \frac{\text{km}}{\text{h}}$$

Observe que no estamos seguros por completo del número de cifras significativas que hay en la respuesta, pues el valor inicial de 130 mi/h podría tener dos o tres cifras significativas. Sin embargo, tres cifras significativas es más razonable que dos, ya que el velocímetro de un automóvil que no diferencie entre 120 mi/h y 140 mi/h no sería de gran utilidad.

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Es probable que el valor obtenido sea grande, quizá más de 200 km/h. Una mejor estimación puede realizarse considerando que como 1 mi = 1.609 km, se requieren alrededor de 1 1/2 veces tantos kilómetros como millas para medir la misma distancia. Así, 130 millas son cerca de 200 km, en tanto que 130 mi/h son alrededor de 200 km/h. La estimación concuerda con la solución detallada.

EJEMPLO RESUELTO 1.7

CONVERSIONES DE UNIDADES COMPLEJAS Y CIFRAS SIGNIFICATIVAS

Un vehículo deportivo grande, que se desplaza a 125 km/h, consume gasolina a razón de 16 L por cada 100 km. ¿A cuánto corresponde este valor en mi/gal?

ESTRATEGIA

Se da un consumo de gasolina en L/km (o km/L) y se necesita encontrar el consumo en mi/gal. Entonces, habría que hacer dos conversiones, una de kilómetros a millas y otra de litros a galones. Las conversiones múltiples es mejor hacerlas una a la vez hasta acostumbrarse. En primer lugar, se convierte la distancia de kilómetros a millas y la cantidad de combustible de litros a galones, para después dividir la distancia entre la cantidad de combustible, con la finalidad de encontrar el consumo.

SOLUCIÓN

$$100\ \cancel{\text{km}} \times \frac{0.6214\ \text{mi}}{1\ \cancel{\text{km}}} = 62.14\ \text{mi} \qquad 16\ \cancel{\text{L}} \times \frac{1\ \text{gal}}{3.78\ \cancel{\text{L}}} = 4.2328\ \text{gal}$$

$$\frac{62.14\ \text{mi}}{4.2328\ \text{gal}} = 14.68\ \frac{\text{mi}}{\text{gal}} \qquad \text{Redondeando a 15 mi/gal}$$

Observe que los dígitos adicionales se conservan en los cálculos intermedios y que sólo se redondean en la respuesta final.

continúa en la siguiente página

Una vez que se obtiene confianza para trabajar con problemas de conversiones múltiples, se puede plantear una sola ecuación grande en la que se cancelen todas las unidades no deseadas:

$$\frac{100\ \cancel{\text{km}}}{16\ \cancel{\text{L}}} \times \frac{3.78\ \cancel{\text{L}}}{1\ \text{gal}} \times \frac{0.6214\ \text{mi}}{1\ \cancel{\text{km}}} = 14.68\ \frac{\text{mi}}{\text{gal}} \qquad \text{Se redondea a 15 mi/gal}$$

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Es probable que el consumo sea bajo, quizás en el intervalo de 10 a 15 mi/gal. No obstante, éste es un problema difícil de estimar, ya que se requieren varias conversiones diferentes. Se puede entonces pensar en resolver el problema en una etapa a la vez y escribir las estimaciones intermedias:

- Una distancia de 100 km por cada 16 L es aproximadamente 6 km/L.
- Como 1 km es alrededor de 0.6 mi, 6 km/L son alrededor de 4 mi/L.
- Puesto que 1 L es aproximadamente 1 cuarto, o 1/4 gal, 4 mi/L son cerca de 16 mi/gal.

Esta estimación concuerda con la solución detallada.

EJEMPLO RESUELTO 1.8

CONVERSIONES COMPLEJAS DE UNIDADES Y CIFRAS SIGNIFICATIVAS

La explosión volcánica que destruyó la isla de Krakatoa, en Indonesia, el 27 de agosto de 1883, arrojó un estimado de 4.3 millas cúbicas (mi^3) de ceniza a la atmósfera y afectó el clima global durante varios años. En unidades del SI, ¿cuántos metros cúbicos (m^3) de ceniza arrojó el volcán?

ESTRATEGIA

Se da un volumen en millas cúbicas, pero se necesita convertirlo a metros cúbicos. Probablemente es más sencillo convertir primero de mi^3 a km^3 y después de km^3 a m^3.

SOLUCIÓN

$$4.3\ \cancel{\text{mi}^3} \times \left(\frac{1\ \text{km}}{0.6214\ \cancel{\text{mi}}}\right)^3 = 17.92\ \text{km}^3$$

$$17.92\ \cancel{\text{km}^3} \times \left(\frac{1000\ \text{m}}{1\ \cancel{\text{km}}}\right)^3 = 1.792 \times 10^{10}\ \text{m}^3$$

$$= 1.8 \times 10^{10}\ \text{m}^3 \qquad \text{Redondeado}$$

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Un metro es bastante menor que una milla, por lo que se requiere un número grande de metros cúbicos para igualar 1 mi^3; la respuesta también será un número muy grande. Como 1 km es alrededor de 0.6 mi, 1 km^3 es $(0.6)^3 = 0.2$ veces el tamaño de 1 mi^3. Entonces, cada mi^3 contiene cerca de 5 km^3 y 4.3 mi^3, más o menos 20 km^3. A la vez, cada km^3 contiene $(1000\ \text{m})^3 = 10^9\ \text{m}^3$. Por lo tanto, el volumen de ceniza que produjo la explosión del Krakatoa fue de cerca de $20 \times 10^9\ \text{m}^3$ o $2 \times 10^{10}\ \text{m}^3$. La estimación coincide con la solución detallada.

PROBLEMA 1.16 Resuelva los siguientes problemas y compruebe las soluciones por medio de estimaciones aproximadas.

a) El punto de fusión del oro es de 1064 °C. ¿Cuál es la temperatura en grados Fahrenheit?

b) ¿Cuál es el volumen, en centímetros cúbicos, de un glóbulo rojo si la célula tiene forma circular con diámetro de 6×10^{-6} m y altura de 2×10^{-6} m?

PROBLEMA 1.17 Las gemas se pesan en *quilates*; 1 quilate = 200 mg (exactamente). ¿Cuál es la masa en gramos del diamante Hope (el diamante azul más grande del mundo) de 44.4 quilates? ¿Cuál es su masa en onzas?

PROBLEMA 1.18 Un diamante puro, con masa de 0.1000 g, contiene 5.014×10^{21} átomos de carbono y una densidad de 3.52 g/cm^3. ¿Cuál es el volumen del diamante Hope (véase el problema 1.17) y cuántos átomos de carbono contiene?

Productos químicos, toxicidad y riesgo

La vida no está exenta de riesgos: cada día enfrentamos muchos, con frecuencia sin pensar en ello. Quizá decidamos ir en bicicleta en vez de manejar, aun cuando la probabilidad por milla de morir trasladándose en bicicleta es 10 veces más grande que la de desplazarse en automóvil. Tal vez decidamos fumar cigarrillos, aunque fumar mata a más de 400,000 personas cada año en Estados Unidos.

¿Qué hay de los riesgos de los "productos químicos"? Las noticias en ocasiones hacen parecer que nuestros alimentos están cubiertos de pesticidas y repletos de aditivos peligrosos, que nuestros suelos están contaminados con desechos tóxicos y que los medicamentos no son seguros. ¿Qué tan grandes son los riesgos de los productos químicos y cómo se evalúan?

En primer lugar, es importante darse cuenta de que *todo*, incluso nuestro cuerpo, está hecho de productos químicos. No existe algo como alimentos, cosméticos o limpiadores "libres de riesgos". En segundo lugar, no hay diferencias significativas entre una sustancia "natural" y una "sintética". Algunas sustancias que produce la naturaleza, como el veneno de las serpientes, son tóxicas en extremo, en tanto que sustancias sintéticas, como el polietileno, son inofensivas.

Para evaluar el riesgo de los productos químicos se exponen animales de prueba, por lo general ratones o ratas, a una sustancia química para después identificar los posibles daños. Para minimizar el costo y tiempo necesarios, las cantidades que se administran con frecuencia son cientos o miles de veces mayores que las que una persona encontraría en forma normal. La *toxicidad química aguda* (en oposición a la toxicidad crónica) observada en las pruebas con animales se reporta como un *valor* LD_{50}, que se refiere a la cantidad de sustancia por kilogramo de peso corporal, la cual es una dosis letal para el 50% de los animales de prueba. En la tabla 1.7 se muestran algunos valores LD_{50}.

TABLA 1.7 Algunos valores LD_{50}

Sustancia	LD_{50} (g/kg)	Sustancia	LD_{50} (g/kg)
Estricnina	0.005	Sulfato de hierro(II)	1.5
Trióxido de arsénico	0.015	Cloroformo	3.2
DDT	0.115	Alcohol etílico	10.6
Aspirina	1.1	Ciclamato de sodio	17

Aun con un valor LD_{50} establecido con animales de prueba, el riesgo para los humanos es difícil de evaluar. Si una sustancia es dañina para las ratas, ¿necesariamente lo es para los humanos? ¿Cómo puede traducirse una dosis grande para un animal pequeño, a una dosis pequeña para los humanos? Hasta cierto punto, todas las sustancias son tóxicas para ciertos organismos, por lo que es frecuente que la diferencia entre daño y beneficio sea cuestión de la dosis. Por ejemplo, la vitamina A es necesaria para la vista, pero en dosis elevadas llega a producir cáncer. El trióxido de arsénico es un veneno clásico, aun cuando induce remisiones en ciertos tipos de leucemia y se vende como el medicamento llamado Trisenox. Hasta el agua es tóxica si se toma en cantidades considerables, porque diluye las sales en los fluidos del cuerpo y genera una condición llamada *hiponatremia*, que ha ocasionado la muerte de varios maratonistas. Además, la forma en que evaluamos el riesgo se ve influida por la familiaridad con él. Muchos alimentos contienen ingredientes naturales mucho más tóxicos que los aditivos sintéticos o los residuos de pesticidas, pero esos ingredientes se ignoran porque las comidas nos resultan conocidas.

Toda decisión supone una negociación. ¿El beneficio de un pesticida que aumenta la producción de alimentos compensa un posible daño en la salud de una persona en un millón? ¿Los efectos benéficos de un nuevo medicamento compensan un efecto colateral potencialmente peligroso en un número pequeño de usuarios? Diferentes personas tendrán diversas opiniones, pero es seguro que la evaluación honesta de los hechos es mejor que una respuesta puramente emocional.

▸ **PROBLEMA 1.19** La sal de mesa (cloruro de sodio) tiene un LD_{50} de 4 g/kg en las ratas. Si se acepta que las ratas y los humanos tienen el mismo LD_{50}, ¿cuánta sal debería consumir una persona de 155 lb para tener el 50% de probabilidades de morir?



▲ ¿Este compuesto actúa como un veneno o como un medicamento para combatir la leucemia?

RESUMEN

La **química** es el estudio de la composición, las propiedades y las transformaciones de la **materia**. Se enfoca mejor si se plantean preguntas, se realizan experimentos y se desarrollan **teorías** para interpretar los resultados experimentales.

Toda la materia está formada por uno o más de los 114 **elementos** conocidos, los cuales son sustancias fundamentales que no se pueden descomponer por medios químicos. Los elementos se simbolizan con abreviaturas de una o dos letras y están organizados en una **tabla periódica** en **grupos** (columnas) y **periodos** (renglones). Los elementos de un mismo grupo de la tabla periódica presentan un comportamiento químico similar. Los dos grupos más grandes a la izquierda y los seis mayores a la derecha de la tabla se denominan **grupos representativos**; los 10 más pequeños, que están a la mitad de la tabla, son los **grupos de los metales de transición**; los 14 que aparecen por separado en la parte inferior de la tabla son los **grupos de los metales de transición interna**. Los elementos se clasifican en **metales**, **no metales** o **semimetales**.

Las características o **propiedades** que se usan para describir la materia se clasifican de diversos modos. Las **propiedades físicas** son aquellas que se pueden determinar sin cambiar la composición química de la muestra, en tanto que las **propiedades químicas** son las que *sí* implican un cambio químico de ella. Las **propiedades intensivas** son aquellas cuyos valores no dependen del tamaño de la muestra, mientras que las **propiedades extensivas** *sí* dependen de ello.

La exactitud en la medición es crucial para la experimentación científica. Las unidades que se emplean son las del Sistema Internacional (**unidades del SI**). Hay siete unidades fundamentales del SI y otras derivadas: la **masa**, cantidad de materia en un objeto, se mide en **kilogramos (kg)**; la **longitud** en **metros (m)**; la **temperatura** en **kelvin (K)**, y el **volumen** se mide en **metros cúbicos (m^3)**. Las unidades métricas más conocidas, el **litro (L)** y el **mililitro (mL)**, se siguen empleando para medir volúmenes, al igual que los **grados Celsius (°C)** para expresar la temperatura. La **densidad** es una propiedad física intensiva que relaciona la masa con el volumen.

Como muchos experimentos requieren cálculos numéricos, con frecuencia resulta necesario manipular y convertir diferentes unidades de medida. La forma más fácil de efectuar tales conversiones es usando el método del **análisis dimensional**, en el que se plantea una ecuación de forma que las unidades no deseadas se cancelen y sólo queden las que se desea obtener. Asimismo, cuando se miden cantidades físicas o se realizan cálculos, es importante indicar la precisión de la medida al **redondear** el resultado al número correcto de **cifras significativas**.

TÉRMINOS CLAVE

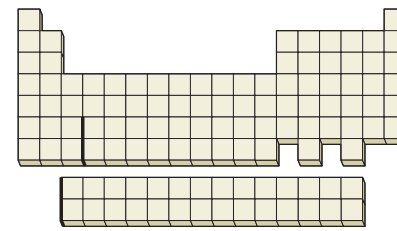
análisis dimensional *21*
centímetro (cm) *12*
centímetro cúbico (cm^3) *15*
cifra significativa *18*
decímetro cúbico (dm^3) *15*
densidad *16*
elemento *2*
exactitud *18*
factor de conversión *21*
gas noble *8*
grado Celsius (°C) *12*
gramo (g) *11*
grupo (tabla periódica) *5*
grupo de los metales de transición (tabla periódica) *5*
grupo de los metales de transición interna *5*
grupo representativo (tabla periódica) *5*
halógeno *8*
kelvin (K) *12*
kilogramo (kg) *11*
litro (L) *15*
masa *11*
materia *11*
metal *9*
metal alcalino *7*
metal alcalinotérreo *7*
metro (m) *12*
metro cúbico (m^3) *14*
microgramo (μg) *11*
micrómetro (μm) *12*
miligramo (mg) *11*
mililitro (mL) *15*
milímetro (mm) *12*
nanómetro (nm) *12*
no metal *9*
notación científica *10*
periodo (tabla periódica) *5*
picómetro (pm) *12*
precisión *18*
propiedad *7*
propiedad extensiva *7*
propiedad física *7*
propiedad intensiva *7*
propiedad química *7*
química *1*
redondeo *19*
semimetal *9*
tabla periódica *5*
teoría *2*
unidad del SI *10*

PROBLEMAS DE CONCEPTOS CLAVE

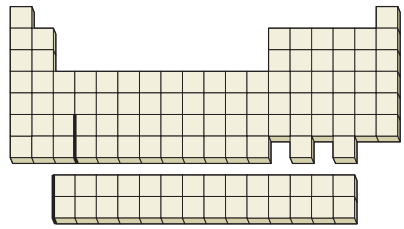
Los ejercicios al final de cada capítulo comienzan con los "Problemas de conceptos clave". En esta sección, los problemas son más visuales que numéricos, buscan probar la comprensión y no la habilidad del estudiante para trabajar con números y fórmulas. Las respuestas a los problemas pares vienen al final del libro, después de los apéndices. Los problemas 1.1 a 1.19 están en el interior del capítulo.

1.20 En la siguiente ilustración de la tabla periódica, indica dónde se encuentran los elementos o grupos de elementos siguientes:

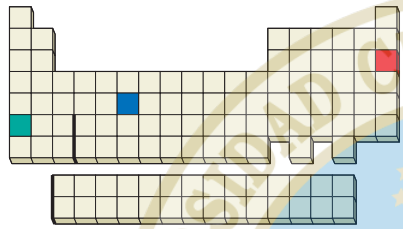
a) Metales alcalinos
b) Halógenos
c) Metales alcalinotérreos
d) Metales de transición
e) Hidrógeno
f) Helio



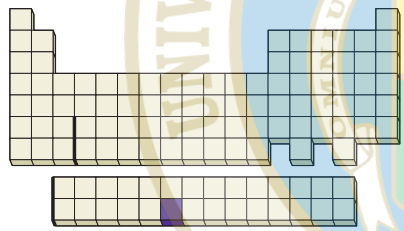
1.21 En la siguiente ilustración ubique dónde se encontraría la línea divisoria de los metales y no metales.



1.22 El elemento señalado con rojo en la tabla periódica siguiente, ¿es un gas, un líquido o un sólido? ¿Cuál es el número atómico del elemento marcado con azul? Mencione el nombre de al menos otro elemento que sea químicamente similar al elemento en verde.



1.23 El elemento radiactivo indicado en la siguiente tabla periódica se utiliza en detectores de humo. Identifíquelo, dé su número atómico y diga en qué grupo se ubica.



1.24 Caracterice cada uno de los siguientes esquemas de acuerdo con la exactitud y precisión de los resultados.



a)

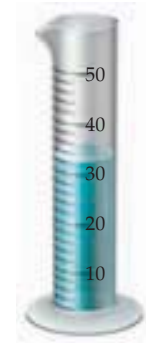


b)

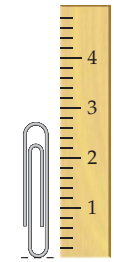


c)

1.25 ¿Cuántos mililitros de agua contiene la probeta graduada del inciso **a)** y cuál es la altura en centímetros del clip en **b)**? ¿Cuántas cifras significativas hay en cada respuesta?

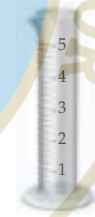


a)

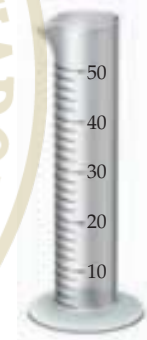


b)

1.26 Suponga que se tienen dos probetas graduadas: **a)** una con capacidad de 5 mL, y **b)** otra con capacidad de 50 mL. Dibuje una línea en cada probeta para señalar cuánto líquido habría que agregar si se necesitara medir 2.64 mL de agua. ¿Cuál de las probetas daría la medición más exacta? Explique su respuesta.

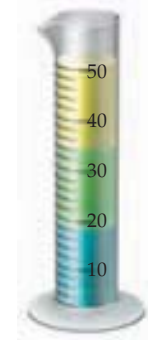


a)



a)

1.27 La siguiente probeta contiene tres líquidos que no se mezclan entre sí: agua (densidad = 1.0 g/mL), aceite vegetal (densidad = 0.93 g/mL) y mercurio (densidad = 13.5 g/mL). Identifique a cada uno de los líquidos.



PROBLEMAS POR SECCIONES

Los problemas de las secciones, que vienen al final de cada capítulo, cubren temas específicos de las distintas secciones del capítulo. Tales problemas se presentan en pares, a los de número par les sigue uno impar, el cual requiere de capacidades similares para su resolución. A esta sección de problemas le acompaña otra llamada *problemas del capítulo*, que se refiere a problemas de distintas partes del capítulo pero que no vienen por pares como en la sección anterior. Las respuestas de los problemas con número par se encuentran al final del libro, después de los apéndices.

Los elementos y la tabla periódica (secciones 1.2 a 1.4)

1.28 ¿Cuántos elementos se conocen? ¿Alrededor de cuántos se encuentran en la naturaleza?

1.29 ¿Cómo se llaman los renglones y las columnas de la tabla periódica?

1.30 ¿Cuántos grupos hay en la tabla periódica? ¿Cómo se llaman?

1.31 ¿Qué características comunes tienen los elementos de un grupo de la tabla periódica?

1.32 ¿Dónde se encuentran los elementos de los grupos representativos en la tabla periódica? ¿Dónde los grupos de los metales de transición?

1.33 ¿Dónde están en la tabla periódica los elementos metálicos? ¿Dónde los no metálicos?

1.34 ¿Qué es un semimetal y dónde se encuentran los semimetales en la tabla periódica?

1.35 Mencione varias propiedades generales de los siguientes grupos:
- **a)** Metales alcalinos
- **b)** Gases nobles
- **c)** Halógenos

1.36 Sin consultar la tabla periódica, haga una lista de todos los metales alcalinos que recuerde (hay cinco muy comunes).

1.37 Sin consultar la tabla periódica, mencione tantos metales alcalinotérreos como sea capaz (hay cinco que son muy comunes).

1.38 Sin consultar la tabla periódica, mencione todos los halógenos que pueda (cuatro son muy comunes).

1.39 Elabore una lista de todos los gases nobles que recuerde, sin ver la tabla periódica (hay seis muy comunes).

1.40 ¿Cuáles son los símbolos de los siguientes elementos?
- **a)** Gadolinio (se usa en las pantallas de televisores a color)
- **b)** Germanio (se emplea en semiconductores)
- **c)** Tecnecio (se utiliza en la obtención de imágenes biomédicas)
- **d)** Arsénico (usado en pesticidas)

1.41 ¿Cuáles son los símbolos de los siguientes elementos?
- **a)** Cadmio (se utiliza en baterías recargables de níquel-cadmio)
- **b)** Iridio (se emplea para endurecer aleaciones)
- **c)** Berilio (lo usan en los transbordadores espaciales)
- **d)** Tungsteno (usado en bombillas eléctricas)

1.42 Mencione los nombres que corresponden a los siguientes símbolos:
- **a)** Te **b)** Re
- **c)** Be **d)** Ar
- **e)** Pu

1.43 Mencione los nombres que corresponden a los siguientes símbolos:
- **a)** B **b)** Rh
- **c)** Cf **d)** Os
- **e)** Ga

1.44 Indique qué está incorrecto en cada una de las siguientes afirmaciones
- **a)** El símbolo del arsénico es Ar.
- **b)** El símbolo del manganeso es Mg.
- **c)** El símbolo del potasio es Po.
- **d)** El símbolo del helio es HE.

1.45 Indique cuál es el error en cada una de las siguientes afirmaciones
- **a)** El símbolo del carbono es Ca.
- **b)** El símbolo del sodio es So.
- **c)** El símbolo del nitrógeno es Ni.
- **d)** El símbolo del cloro es Cr.

Unidades y cifras significativas (secciones 1.5 a 1.12)

1.46 ¿Cuál es la diferencia entre masa y peso?

1.47 ¿En qué se diferencia una unidad derivada del SI de otra fundamental? Dé un ejemplo de cada una.

1.48 ¿Qué unidades del SI se utilizan para medir cada una de las siguientes magnitudes?
- **a)** Masa **b)** Longitud
- **c)** Temperatura **d)** Volumen

1.49 ¿Qué prefijos del SI corresponden a los siguientes múltiplos?
- **a)** 10^3 **b)** 10^{-6}
- **c)** 10^9 **d)** 10^{-12}
- **e)** 10^{-2}

1.50 ¿Qué es más grande, un grado Fahrenheit o uno Celsius? ¿Por cuánto?

1.51 ¿Cuál es la diferencia entre un kelvin y un grado Celsius?

1.52 ¿En qué se diferencian un decímetro cúbico (SI) y un litro (sistema métrico)?

1.53 ¿Cuál es la diferencia entre un centímetro cúbico (SI) y un mililitro (sistema métrico)?

1.54 ¿Cuáles de los siguientes enunciados usan números exactos?
- **a)** 1 ft = 12 in
- **b)** La altura del monte Everest es de 29,035 ft.
- **c)** En atletismo, el récord mundial de la milla, establecido en julio de 1999 por el marroquí Hicham el Guerrouj, es de 3 minutos, 43.13 segundos.

1.55 ¿Cuál es la diferencia en masa entre una moneda que pesa 4.8 g y otra que pesa 4.8673 g?

1.56 En ocasiones, las botellas de vino tienen una etiqueta que dice "Volumen = 75 cL". ¿Qué significa la unidad cL?

1.57 ¿Qué significan las siguientes abreviaturas?
- **a)** dL **b)** dm
- **c)** μm **d)** nL

1.58 ¿Cuántos picogramos hay en un mg? ¿Y en 35 ng?

1.59 ¿Cuántos microlitros hay en 1 L? ¿Y en 20 mL?

1.60 Efectúe las siguientes conversiones:
- **a)** 5 pm = ____cm = ____nm
- **b)** 8.5 cm^3 = ____m^3 = ____mm^3
- **c)** 65.2 mg = ____g = ____pg

1.61 De los siguientes pares de unidades, ¿cuál es mayor y por cuánto?
- **a)** Un litro o un cuarto de galón **b)** Una milla o un kilómetro
- **c)** Un gramo o una onza **d)** Un centímetro o una pulgada

1.62 ¿Cuántas cifras significativas hay en cada una de las siguientes mediciones?
a) 35.0445 g **b)** 59.0001 cm
c) 0.030 03 kg **d)** 0.004 50 m
e) 67,000 m^2 **f)** 3.8200×10^3 L

1.63 En las siguientes mediciones, ¿cuántas cifras significativas hay?
a) \$130.95
b) 2000.003 g
c) 5 ft 3 in

1.64 El edificio de ensamblado de vehículos del Centro Espacial John F. Kennedy, en Cabo Cañaveral, Florida, es el más grande del mundo, con un volumen de 3,666,500 m^3. Exprese el volumen en notación científica.

1.65 El diámetro de la Tierra en el ecuador es de 7926.381 mi. Redondee esta cantidad a cuatro cifras significativas y a dos cifras significativas. Exprese las respuestas en notación científica.

1.66 Exprese las siguientes mediciones en notación científica:
a) 453.32 mg
b) 0.000 042 1 mL
c) 667,000 g

1.67 Convierta las siguientes mediciones de notación científica a notación estándar:
a) 3.221×10^{-3} mm **b)** 8.940×10^5 m
c) $1.350\,82 \times 10^{-12}$ m^3 **d)** 6.4100×10^2 km

1.68 Redondee las siguientes cantidades al número de cifras significativas que se indica entre paréntesis:
a) 35,670.06 m (4, 6) **b)** 68.507 g (2, 3)
c) 4.995×10^3 cm (3) **d)** $2.309\,85 \times 10^{-4}$ kg (5)

1.69 Redondee las siguientes cantidades al número de cifras significativas que se indica entre paréntesis:
a) 7.0001 kg (4) **b)** 1.605 km (3)
c) 13.2151 g/cm^3 (3) **d)** 2,300,000.1 (7)

1.70 Exprese los resultados de los siguientes cálculos con el número correcto de cifras significativas:
a) 4.884×2.05 **b)** $94.61 \div 3.7$
c) $3.7 \div 94.61$ **d)** $5502.3 + 24 + 0.01$
e) $86.3 + 1.42 - 0.09$ **f)** 5.7×2.31

1.71 Escriba los resultados de los siguientes cálculos con el número correcto de cifras significativas:
a) $\dfrac{3.41 - 0.23}{5.233} \times 0.205$ **b)** $\dfrac{5.556 \times 2.3}{4.223 - 0.08}$

Conversión de unidades (sección 1.13)

1.72 Efectúe las siguientes conversiones:
a) ¿Cuántos gramos de carne hay en una hamburguesa de un cuarto de libra (0.25 lb)?
b) ¿Cuál es la altura (en metros) de la Torre Sears en Chicago (1454 ft)?
c) ¿Qué tan grande (en metros cuadrados) es el área terrestre de Australia (2,941,526 mi^2)?

1.73 Convierta las siguientes cantidades a unidades del SI con el número correcto de cifras significativas:
a) 5.4 in **b)** 66.31 lb
c) 0.5521 gal **d)** 65 mi/h
e) 978.3 yd^3 **f)** 2.380 mi^2

1.74 El volumen de agua usado para irrigar cultivos se mide en acre-pies; un acre-pie es la cantidad de agua con profundidad de 1 pie necesaria para cubrir un acre de tierra.
a) Si en una milla cuadrada hay 640 acres, ¿cuántos pies cúbicos de agua hay en 1 acre-pie?
b) ¿Cuántos acre-pies hay en el lago Erie (volumen total = 116 mi^3)?

1.75 La altura de un caballo por lo general se mide en *palmos* y no en pies. Si 1 palmo es igual a 1/3 pie (exactamente):
a) ¿Cuál es la altura (en centímetros) de un caballo que mide 18.6 palmos?
b) ¿Cuál es el volumen (en metros cúbicos) de una caja que mide $6 \times 2.5 \times 15$ palmos?

1.76 Es frecuente que las cantidades de sustancias disueltas en una disolución se expresen como masa por unidad de volumen. Por ejemplo, la sangre humana normal tiene una concentración de colesterol de alrededor de 200 mg/100 mL. Exprese esa concentración en las unidades que se piden a continuación:
a) mg/L
b) mg/mL
c) g/L
d) ng/mL
e) ¿Cuál es el total (en gramos) de colesterol que tiene una persona, si el volumen sanguíneo normal en el cuerpo es de 5 L?

1.77 Los pesos en Inglaterra se miden por lo común en *stones*; 1 *stone* = 14 lb. ¿Cuál es el peso (en libras) de una persona que pesa 8.65 *stones*?

1.78 Entre muchas unidades alternativas de medida que se pueden considerar para medir el tiempo está la *sacudida*, en vez del segundo. Con base en la expresión "más rápido que la sacudida de la cola de un cordero", definiremos la *sacudida* como igual a 2.5×10^{-4} s. Si un automóvil viaja a 55 mi/h, ¿cuál es su velocidad en cm/*sacudida*?

1.79 La administración del medicamento *digitalis*, que se emplea para controlar la fibrilación en pacientes enfermos del corazón, debe realizarse con sumo cuidado porque una pequeña sobredosis puede ser mortal. Para considerar las diferencias entre pacientes, las dosis del medicamento se prescriben en términos de mg/kg de peso corporal. Un niño y un adulto difieren mucho en cuanto a peso, pero reciben la misma dosis por kilogramo de masa corporal. Si se prescribe una dosis de 20 μg/kg, ¿cuántos miligramos de digitalis debe recibir un paciente de 160 lb?

Temperatura (sección 1.8)

1.80 La temperatura normal del cuerpo de una cabra es de 39.9 °C; la de un equidna australiano es de 22.2 °C. Exprese estas temperaturas en grados Fahrenheit.

1.81 De los aproximadamente 90 elementos que existen en la naturaleza, sólo cuatro son líquidos a temperatura cercana a la del ambiente: mercurio (punto de fusión = −38.87 °C), bromo (punto de fusión = −7.2 °C), cesio (punto de fusión = 28.40 °C) y galio (punto de fusión = 29.78 °C). Convierta estos puntos de fusión a grados Fahrenheit.

1.82 El tungsteno, elemento usado para fabricar filamentos de bombillas eléctricas, tiene un punto de fusión de 6192 °F. Convierta esta temperatura a grados Celsius y a kelvin.

1.83 Suponga que su horno está calibrado en grados Fahrenheit, pero una receta dice que hay que hornear a 175 °C. ¿En qué lectura debe graduar el horno?

1.84 Suponga que quiere diseñar su propia escala de temperatura con base en el alcohol etílico (etanol). En la escala Celsius, el etanol tiene un punto de fusión de −117.3 °C y punto de ebullición de 78.5 °C, pero usted define en su nueva escala calibrada en grados etanol, °E, que éste se funde a 0° E y que hierve a 200 °E.

a) ¿Cómo es el tamaño de su grado etanol comparado con un grado Celsius?
b) ¿Cómo es el tamaño de un grado etanol en comparación con un grado Fahrenheit?
c) ¿Cuáles son los puntos de fusión y ebullición del agua en la escala etanol?
d) ¿Cuál es la temperatura normal del cuerpo humano (98.6 °F) en la escala etanol?
e) Si el termómetro exterior da una lectura de 130 °E, ¿cómo se vestiría para salir?

1.85 Responda los incisos ***a)*** a ***d)*** del problema 1.84, con la suposición de que su nueva escala de temperatura se basa en el amoniaco, NH_3. En la escala Celsius, el amoniaco tiene un punto de fusión de −77.7 °C y un punto de ebullición de −33.4 °C, pero en la nueva escala calibrada en unidades de grados amoniaco, °A, se define que éste se funde a 0 °A y que hierve a 100 °A.

Densidad (sección 1.10)

1.86 La aspirina tiene una densidad de 1.40 g/cm^3. ¿Cuál es el volumen (en centímetros cúbicos) de una tableta de aspirina que pesa 250 mg? ¿Y el de otra que pesa 500 lb?

1.87 El hidrógeno gaseoso tiene una densidad de 0.0899 g/L a 0 °C y el cloro gaseoso tiene una densidad de 3.214 g/L a la misma temperatura. ¿Cuántos litros de cada uno se necesitarían si se requieren 1.0078 g de hidrógeno y 35.45 g de cloro?

1.88 ¿Cuál es la densidad del plomo (en g/cm^3) si una barra rectangular mide 0.50 cm de altura y 1.55 cm de ancho, y un tramo de 25.00 cm de largo tiene una masa de 220.9 g?

1.89 ¿Cuál es la densidad (en g/cm^3) del metal litio si un alambre cilíndrico, con diámetro de 2.40 mm y longitud de 15.0 cm, tiene una masa de 0.3624 g?

1.90 Cuando se colocó un trozo irregular de silicio, que pesa 8.763 g, en una probeta graduada que contiene 25.00 mL de agua, el nivel de ésta subió a 28.76 mL. ¿Cuál es la densidad del silicio en g/cm^3?

1.91 Cuando el experimento que se describe en el problema 1.90 se repitió con un trozo del metal sodio, en vez de silicio, ocurrió una explosión. ¿Esto se debió a una propiedad química o a una propiedad física del sodio?

PROBLEMAS DEL CAPÍTULO

1.92 Indique cuál es el símbolo de cada uno de los siguientes elementos:
a) Selenio (se usa en las fotocopiadoras)
b) Renio (se emplea para endurecer aleaciones)
c) Cobalto (utilizado en imanes)
d) Rodio (se usa en convertidores catalíticos)

1.93 Considere los elementos aún no descubiertos con números atómicos 115, 117 y 119.
a) ¿Qué elemento sería un halógeno? Explique su respuesta.
b) ¿Qué elemento tendría propiedades químicas similares a las del cesio?
c) ¿El elemento 115 sería metal o no metal? ¿Y el 117? Explique su respuesta.
d) Describa algunas propiedades que esperarían para el elemento 119.

1.94 El cloruro de sodio tiene un punto de fusión de 1074 K y de ebullición de 1686 K. Convierta estas temperaturas a grados Celsius y a grados Fahrenheit.

1.95 El mercurio de los termómetros se congela a −38.9 °C. Convierta esta temperatura a grados Fahrenheit.

1.96 La densidad del cloroformo, solvente orgánico muy utilizado, es de 1.4832 g/mL a 20 °C. ¿Cuántos mililitros usaría si quisiera obtener 112.5 g de cloroformo?

1.97 La densidad del ácido sulfúrico, H_2SO_4, es de 15.28 lb/gal. ¿Cuál es su densidad en g/mL?

1.98 El ácido sulfúrico (problema 1.97) se produce en mayor cantidad que cualquier otro producto químico (8.728×10^{10} lb en el año 2000). ¿Cuál es el volumen, en litros, de esta cantidad?

1.99 El calibre de un arma se expresa con la medida del diámetro de su cañón, en centésimos de pulgada. El cañón de un rifle ".22", por ejemplo, tiene un diámetro de 0.22 pulgadas. Exprese este diámetro en milímetros.

1.100 Conteste las siguientes preguntas:
a) Una regla práctica de cocina dice: "Una *pinta* es una libra en todo el mundo". ¿Cuál es la densidad (en g/mL) de una sustancia para la que 1 pt = 1 lb exactamente?
b) En una milla cuadrada hay exactamente 640 acres. ¿Cuántos metros cuadrados hay en un acre?
c) Cierto tipo de madera tiene una densidad de 0.40 g/cm^3. ¿Cuál es la masa en kg de 1.0 *cuerda* de esta madera, si una *cuerda* es igual a 128 pies cúbicos de madera?
d) Una muestra particular de petróleo crudo tiene una densidad de 0.85 g/mL. ¿Cuál es la masa en kg de 1.00 barriles de este aceite crudo, si un barril de petróleo contiene exactamente 42 galones?
e) Un galón de helado contiene exactamente 32 porciones y cada porción tiene 165 calorías, de las que el 30.0% se derivan de grasas. ¿Cuántas calorías derivadas de grasa consumiría si comiera medio galón de helado?

1.101 Un trozo de chocolate de una onza contiene 15 mg de cafeína, y una taza de 6.0 onzas de café regular contiene 105 mg. ¿Cuánto chocolate tendría que comer para consumir tanta cafeína como la que hay en 2.0 tazas de café?

1.102 Una bolsa de chocolates Kisses de Hershey contiene la siguiente información:

Tamaño de la porción: 9 piezas = 41 gramos
Calorías por porción: 230
Grasa total por porción: 13 g

a) La bolsa contiene 2.0 lb de Kisses de Hershey. ¿Cuántos Kisses hay en la bolsa?
b) La densidad de un Kiss de Hershey es de 1.4 g/mL. ¿Cuál es el volumen de un solo Kiss de Hershey?
c) ¿Cuántas calorías hay en un Kiss de Hershey?
d) Cada gramo de grasa produce nueve calorías una vez metabolizado. ¿Qué porcentaje de las calorías de los Kisses de Hershey se derivan de la grasa?

1.103 La vinagreta para ensaladas consiste principalmente en aceite y vinagre. La densidad del aceite de olivo es de 0.918 g/cm^3, la densidad del vinagre es de 1.006 g/cm^3 y los dos no se mezclan. Si cierta mezcla de aceite de olivo y vinagre tiene una masa total de 397.8 g y un volumen de 422.8 cm^3, ¿cuál es el volumen del aceite y cuál el del vinagre en la mezcla?

1.104 En cierto punto, las escalas Celsius y Fahrenheit "coinciden", pues hay un punto en el cual dan el mismo valor numérico ambas. ¿A qué temperatura ocurre esta coincidencia?

1.105 Imagine que coloca un corcho que mide 1.30 cm × 5.50 cm × 3.00 cm en un recipiente con agua y arriba del corcho pone un cubo pequeño de plomo que mide 1.15 cm en cada arista. La densidad del corcho es de 0.235 g/cm^3 y la del plomo es de 11.35 g/cm^3. ¿Flotará o se hundirá la combinación del corcho con el plomo?

1.106 Una muestra de 125 mL de agua a 293.2 K se calienta durante ocho minutos y 25 s, de manera que hay un incremento constante de temperatura de 3.0 °F/min. ¿Cuál es la temperatura final del agua en grados Celsius?

1.107 Un matraz volumétrico se llena hasta la marca de 25.00 mL con alcohol etílico. El matraz se pesa antes y después de introducir el alcohol, por lo que se determina que contiene 19.7325 g de ese líquido. En un segundo experimento, se introdujeron 25.0920 g de balines de metal al matraz y éste se llenó de nuevo hasta la marca de 25.00 mL con alcohol etílico. Se determinó que la masa total de metal más alcohol en el matraz es de 38.4704 g. ¿Cuál es la densidad del metal en g/mL?

1.108 El latón es una aleación de cobre y cinc. ¿Cuál es la masa, en gramos, de un cilindro de latón que tiene una longitud de 1.62 pulgadas y un diámetro de 0.514 pulgadas, si la composición del latón es un 67.0% de cobre y un 33.0% de cinc, en masa? La densidad del cobre es de 8.92 g/cm^3 y la del cinc es de 7.14 g/cm^3. Suponga que la densidad del latón varía en forma lineal con la composición.

1.109 Las corrientes oceánicas se miden en *Sverdrups* (sv); 1 sv = 10^9 m^3/s. La Corriente del Golfo, en el extremo de Florida, por ejemplo, tiene un flujo de 35 sv.

a) ¿Cuál es el flujo de la Corriente del Golfo en mililitros por minuto?

b) ¿Cuánta masa de agua de la Corriente del Golfo fluye por un punto dado en 24 horas? La densidad del agua de mar es de 1.025 g/mL.

c) ¿Cuánto tiempo se requiere para que por un punto dado fluya 1 petalitro (PL; 1 PL = 10^{15} L) de agua marina?

1.110 El elemento galio (Ga) ocupa el segundo lugar entre aquellos que permanecen líquidos en un amplio intervalo de temperatura, ya que funde a 29.78 °C y hierve a 2204 °C a presión atmosférica.

a) El galio, ¿es un metal, no metal o semimetal?

b) Mencione otro elemento cuyas propiedades químicas sean similares a las del galio.

c) ¿Cuál es la densidad del galio en g/cm^3 a 25 °C, si un cubo de una pulgada tiene una masa de 0.2133 lb?

d) Suponga que construye un termómetro con galio como fluido de trabajo, en vez de mercurio, y que define que el punto de ebullición del galio es a 0 °G, en tanto que su punto de ebullición es a 1000 °G. ¿Cuál es el punto de fusión del cloruro de sodio (801 °C) en la escala del galio?

1.111 Las distancias en la Tierra se miden en *millas terrestres* (5280 ft), pero en el agua se miden en *millas náuticas*. Una milla náutica se definió por vez primera como un minuto de arco a lo largo de un meridiano terrestre, o 1/21,600 de la circunferencia de la Tierra entre los polos. La velocidad de un barco en el agua se mide en *nudos*; 1 nudo = 1 milla náutica por hora. Históricamente, la unidad *nudo* se deriva de la costumbre de medir la velocidad de un barco arrojando una cuerda con nudos por la borda. La cuerda tenía un nudo a intervalos de 47 pies 3 pulgadas y, para determinar la velocidad, se contaba el número de nudos que recorría en 28 segundos.

a) ¿Cuántos pies hay en una milla náutica? ¿Cuántos metros?

b) El atún de aleta azul del norte pesa hasta 1,500 libras y nada a velocidades de hasta 48 millas por hora. Convierta esta velocidad a nudos.

c) Una *liga* se define como 3 millas náuticas. La Fosa Mariana es el sitio más profundo del océano, con 35,798 pies de profundidad. ¿A cuántas ligas equivale esto?

d) Por acuerdo internacional, la milla náutica ahora se define como 1852 metros exactamente. ¿En qué porcentaje difiere la definición actual de la original? ¿En qué porcentaje difiere de una milla terrestre?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

CAPÍTULO

2

Átomos, moléculas y iones



▲ Si usted pudiera tomar una barra grande de oro y la partiera en trozos cada vez más pequeños, se daría cuenta de que está hecha de un gran número de unidades fundamentales que llamamos *átomos*.

Las personas siempre se han sentido fascinadas con los cambios, en particular con aquellos que ocurren bruscamente o que son de utilidad. En la antigüedad, el cambio que ocurría cuando un madero ardía, daba calor y se convertía en un montón de ceniza tenía una importancia especial. En forma similar, el cambio que se daba cuando un trozo de roca rojiza (mineral de hierro) se calentaba con carbón y producía un metal gris (hierro) útil para fabricar armas, herramientas y otros instrumentos era de un valor enorme. Con el tiempo, la observación de tales cambios hizo que los filósofos pensaran en los distintos materiales de los que estaban compuestos los objetos y concluyeron que se trataba de sustancias fundamentales, a las que llamaron *elementos*.

Al mismo tiempo, los filósofos que analizaban la presencia de tales elementos se hacían preguntas sobre otros temas parecidos. ¿De qué está hecho un elemento? ¿La materia es infinitamente divisible en trozos cada vez más pequeños o hay un límite? ¿Se puede partir una barra de oro en dos, tomar una de las mitades y cortarla en dos, y así sucesivamente hasta el infinito o hay un punto en el que se debe detener el proceso? Aunque la mayoría de los pensadores, incluso Platón y Aristóteles, creían que la materia era continua, el filósofo griego Demócrito (460-370 a. C.) no estaba de acuerdo. Demócrito proponía que los elementos estaban compuestos de partículas diminutas que hoy llamamos *átomos*, término que proviene de la palabra griega *atomon*, que significa indivisible. No se avanzó mucho más sobre el conocimiento de estos elementos y sus átomos sino hasta 2000 años después, cuando surgió la ciencia experimental.

CONTENIDO

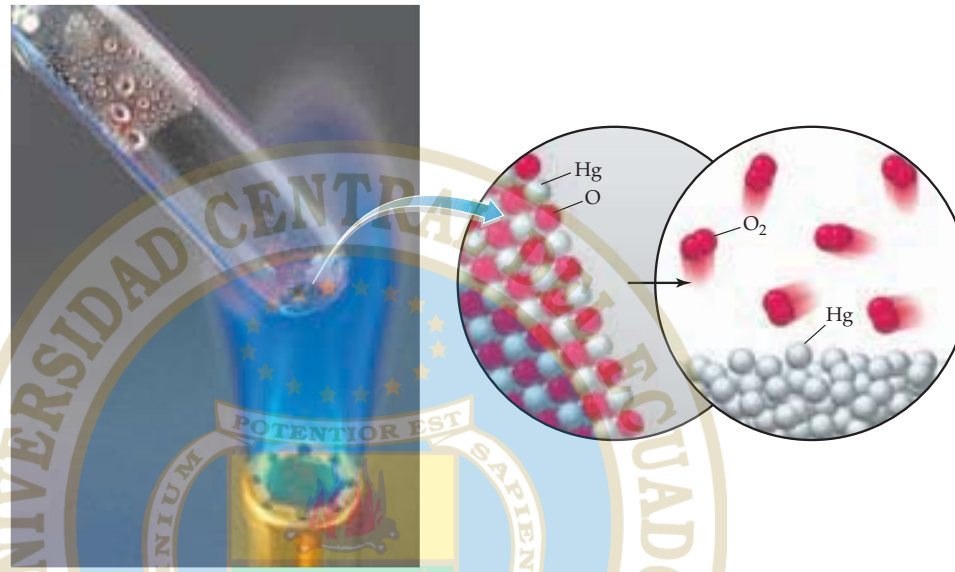
2.1 La conservación de la masa y la ley de las proporciones definidas
2.2 La teoría atómica de Dalton y la ley de las proporciones múltiples
2.3 La estructura de los átomos: Los electrones
2.4 La estructura de los átomos: Protones y neutrones
2.5 Número atómico
2.6 Masa atómica
2.7 Compuestos y mezclas
2.8 Moléculas, iones y enlaces químicos
2.9 Ácidos y bases
2.10 Nomenclatura de los compuestos químicos
■ *Interludio:* ¿Son reales los átomos?

2.1 LA CONSERVACIÓN DE LA MASA Y LA LEY DE LAS PROPORCIONES DEFINIDAS

En general, se considera que el inglés Robert Boyle (1627-1691) fue el primero en estudiar la química como disciplina intelectual independiente y en realizar experimentos químicos rigurosos. A través de una serie cuidadosa de investigaciones sobre la naturaleza y el comportamiento de los gases, Boyle aportó evidencias acerca de la constitución atómica de la materia. Además, fue el primero

en definir con claridad que los elementos eran sustancias que no se podían descomponer por métodos químicos, así como en sugerir que existía un número importante de elementos diferentes.

En las décadas posteriores a Boyle, el progreso de la química fue lento; no fue sino hasta los trabajos de Joseph Priestley (1733-1804) y Antoine Lavoisier (1743-1794) que ocurrió el siguiente gran salto. En 1774, Priestley preparó y aisló el gas *oxígeno*, lo que logró por medio del calentamiento de óxido de mercurio(II), HgO, de acuerdo con la ecuación que hoy escribimos como $2\ HgO \rightarrow 2\ Hg + O_2$.



▶ El calentamiento del polvo rojo HgO hace que éste se descomponga en el líquido plateado llamado mercurio y el gas incoloro llamado oxígeno.

Poco después de este descubrimiento, Lavoisier comprobó que el oxígeno es la sustancia clave en la combustión. Además, con mediciones cuidadosas, demostró que cuando se lleva a cabo la combustión en un recipiente cerrado, la masa de los productos de la combustión es exactamente igual a la de los reactivos iniciales. Por ejemplo, cuando se quema hidrógeno gaseoso y se combina con oxígeno para producir agua (H_2O), la masa del agua que se forma es similar a las masas del hidrógeno y el oxígeno que se consumieron. Este principio, llamado *ley de la conservación de la masa*, es una piedra angular de la ciencia química.

Ley de conservación de la masa En las reacciones químicas, la masa no se crea ni se destruye.

Es fácil demostrar la validez de la ley de la conservación de la masa si se realiza un experimento como el que se ilustra en la figura 2.1. Si por separado se disuelven en agua 3.25 g de nitrato de mercurio(II) [$Hg(NO_3)_2$] y 3.32 g de yoduro de potasio (KI), y luego se ponen en contacto, la consecuencia es una reacción química inmediata que hace que se forme yoduro de mercurio(II) sólido insoluble, de color naranja (HgI_2). Cuando se filtra la mezcla de la reacción se obtienen 4.55 g de yoduro de mercurio(II), en tanto que la evaporación del agua deja 2.02 g de nitrato de potasio (KNO_3). Entonces, la suma de las masas de los reactivos (3.25 g + 3.32 g = 6.57 g) es exactamente igual a la suma de las masas de los productos (4.55 + 2.02 g = 6.57 g).

La suma de las masas de estos dos reactivos... … es igual a la suma de las masas de estos dos productos

$$\underset{\text{Nitrato de mercurio(II)}}{Hg(NO_3)_2} + 2\ \underset{\text{Yoduro de potasio}}{KI} \longrightarrow \underset{\text{Yoduro de mercurio(II)}}{HgI_2} + 2\ \underset{\text{Nitrato de potasio}}{KNO_3}$$



Se pesan cantidades conocidas de KI y $Hg(NO_3)_2$ sólidos y después se disuelven en agua.



Se mezclan las disoluciones y se obtiene HgI_2, que se separa por filtración.



La disolución que queda se evapora hasta obtener KNO_3 sólido. Al pesarlas, se comprueba que la suma de las masas de los productos es igual a la suma de las masas de los reactivos.

FIGURA 2.1
Ilustración de la ley de la conservación de la masa. En una reacción química cualquiera, la suma de las masas de los productos finales es igual a la suma de las masas de los reactivos.

Investigaciones adicionales en las décadas que siguieron a los estudios de Lavoisier llevaron al químico Joseph Proust (1754-1826) a formular el segundo principio químico fundamental que hoy conocemos como *ley de las proporciones definidas*.

LEY DE LAS PROPORCIONES DEFINIDAS Muestras diferentes de una sustancia química pura siempre contienen la misma proporción en masa de sus elementos.

Toda muestra de agua (H_2O) contiene, en masa, una parte de hidrógeno y ocho partes de oxígeno; toda muestra de dióxido de carbono (CO_2) contiene tres partes de carbono y ocho partes de oxígeno en masa; y así sucesivamente. Los *elementos se combinan en proporciones específicas, no al azar.*

2.2 LA TEORÍA ATÓMICA DE DALTON Y LA LEY DE LAS PROPORCIONES MÚLTIPLES

¿Cómo se explican la ley de la conservación de la masa y la ley de las proporciones definidas? Las respuestas a estas preguntas las dio, en 1808, el profesor inglés John Dalton (1766-1844), quien propuso una nueva teoría sobre la materia. El razonamiento de Dalton fue el siguiente:

- *Los elementos están constituidos por partículas llamadas* **átomos**. Aunque Dalton no sabía cómo eran los átomos, pensaba que eran necesarios para explicar por qué había tantos elementos diferentes.
- *Cada elemento se caracteriza por la masa de sus átomos. Los átomos del mismo elemento tienen la misma masa, pero los de elementos diferentes tienen masas diferentes.* Dalton se daba cuenta de que debía haber alguna característica que diferenciara los átomos de un elemento de los de otro. Como la ley de Proust de las proporciones definidas demostraba que los elementos se combinaban en relaciones específicas de masa, Dalton razonó que la característica distintiva entre átomos de elementos diferentes debía ser la *masa*.
- *La combinación química de los elementos para formar sustancias diferentes ocurre cuando los átomos se unen en relaciones pequeñas de números enteros.* Muestras diferentes de un compuesto puro contendrán siempre la misma proporción en masa de los elementos que lo constituyen (ley de las proporciones definidas). En las reacciones químicas, nunca se presentan partes fraccionarias de átomos.



▲ Estas muestras de azufre y carbono poseen masas diferentes, pero contienen el mismo número de átomos.

- *En las reacciones químicas los átomos sólo se reacomodan; los átomos en sí mismos no cambian.* Dalton se dio cuenta de que los átomos debían ser químicamente indestructibles para que la ley de conservación de la masa fuera válida. Si el mismo número y clase de átomos están presentes, tanto en los reactivos como en los productos, entonces las masas de los reactivos y de los productos también deben ser las mismas.

Para que una teoría tenga éxito, no sólo debe explicar las observaciones conocidas, sino también predecir correctamente el resultado de eventos y experimentos aún no conocidos. La teoría atómica de Dalton hace exactamente eso: predice lo que conocemos como *ley de las proporciones múltiples*.



▲ El cobre metálico reacciona con el ácido nítrico (HNO_3) para producir el gas NO_2 color café.

LEY DE LAS PROPORCIONES MÚLTIPLES Los elementos pueden combinarse en formas diferentes para formar sustancias distintas, cuyas relaciones en masa son múltiplos de números enteros y pequeños.

Lea otra vez el tercer enunciado de la teoría atómica de Dalton: "La combinación química… ocurre cuando los átomos se unen en relaciones pequeñas de números enteros". De acuerdo con este enunciado, es posible (y con frecuencia sucede) que los mismos elementos se combinen en relaciones *diferentes* para dar sustancias *diferentes*. Por ejemplo, el nitrógeno y el oxígeno pueden combinarse, ya sea en una relación de masas de 7:8, para formar la sustancia que hoy conocemos como monóxido de nitrógeno (o bien, óxido nítrico, de acuerdo con su nomenclatura alternativa), NO, o en relación de masa 7:16, para formar la sustancia conocida como dióxido de nitrógeno NO_2. La segunda sustancia contiene exactamente el doble de oxígeno que la primera.

NO: 7 g de nitrógeno por 8 g de oxígeno — La relación de masas es N:O = 7:8

NO_2: 7 g de nitrógeno por 16 g de oxígeno — La relación de masas es N:O = 7:16

Comparación de las relaciones N:O en el NO y el NO_2:

$$\frac{\text{Relación de masas N:O en el NO}}{\text{Relación de masas N:O en el } NO_2} = \frac{(7\text{ g N})/(8\text{ g O})}{(7\text{ g N})/(16\text{ g O})} = 2$$

Tal resultado tiene sentido sólo si se supone que la materia está compuesta de átomos discretos, con masas características, que se combinan uno con otro en formas específicas y bien definidas (figura 2.2).

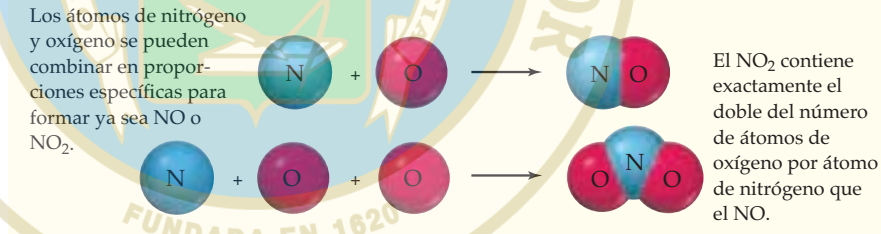


FIGURA 2.2
Ilustración de la ley de Dalton de las proporciones múltiples.

EJEMPLO RESUELTO 2.1

USO DE LA LEY DE LAS PROPORCIONES MÚLTIPLES

El metano y el propano son dos constituyentes del gas natural. Una muestra de metano contiene 5.70 g de átomos de carbono y 1.90 g de átomos de hidrógeno, combinados en cierta forma, mientras que una muestra de propano contiene 4.47 g de átomos de carbono y 0.993 g de átomos de hidrógeno, combinados en forma diferente. Demuestre que las dos sustancias siguen la ley de las proporciones múltiples.

ESTRATEGIA

En cada compuesto hay que encontrar la relación de masas entre C:H y compararlas, para ver si son múltiplos de números enteros y pequeños.

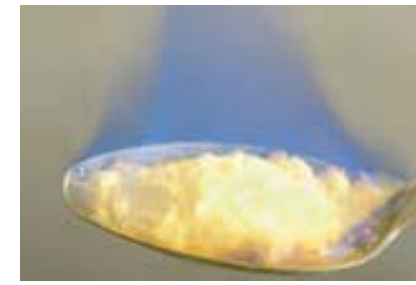
SOLUCIÓN

$$\text{Metano: relación de masa C:H} = \frac{5.70\text{ g C}}{1.90\text{ g H}} = 3.00$$

$$\text{Propano: relación de masa C:H} = \frac{4.47\text{ g C}}{0.993\text{ g H}} = 4.50$$

$$\frac{\text{Relación de masa en el metano C:H}}{\text{Relación de masas en el propano C:H}} = \frac{3.00}{4.50} = \frac{2}{3}$$

PROBLEMA 2.1 Las sustancias A y B son gases incoloros que se obtienen por la combustión del azufre con el oxígeno. La sustancia A se forma al hacer reaccionar 6.00 g de azufre con 5.99 g de oxígeno, en tanto que la sustancia B resulta de combinar 8.60 g de azufre con 12.88 g de oxígeno. Demuestre que las relaciones de las masas de las dos sustancias son múltiplos simples una de la otra.



▲ El azufre se quema con una flama azulosa y produce el gas incoloro SO_2.

2.3 LA ESTRUCTURA DE LOS ÁTOMOS: LOS ELECTRONES

La teoría atómica de Dalton funciona muy bien, pero deja sin respuesta la pregunta: ¿De qué está hecho un átomo? Dalton no sabía cómo responderla. No fue sino hasta casi un siglo después que los experimentos del físico inglés J. J. Thomson (1856-1940) dieron algunas ideas clave.

Los experimentos de Thomson incluyeron el uso de *tubos de rayos catódicos*, los antecesores de los tubos que todavía se utilizan en algunos televisores y pantallas de computadora. Como se aprecia en la figura 2.3, un tubo de rayos catódicos es un bulbo de vidrio sellado del cual se ha extraído el aire y que tiene adheridos dos filamentos delgados de metal llamados *electrodos*. Cuando se aplica a través de los electrodos un voltaje suficientemente elevado, una corriente eléctrica fluye desde el electrodo con carga negativa (el *cátodo*) hasta el que tiene carga positiva (el *ánodo*). Si el tubo no está completamente al vacío, sino que contiene una cantidad pequeña de aire u otro gas, la corriente que fluye es visible como un resplandor llamado *rayo catódico*. Además, si el ánodo tiene un agujero y las paredes del tubo están recubiertas con alguna sustancia fosforescente, como sulfuro de cinc, los rayos pasan a través del agujero y chocan con el extremo del tubo, donde se hacen visibles como un punto brillante de luz (que es exactamente lo que ocurre en un monitor de televisor o uno de computadora).



a) El rayo de electrones viaja por lo general en línea recta.

b) El rayo es desviado por cualquier campo magnético o eléctrico.

FIGURA 2.3
En un tubo de rayos catódicos, una corriente de electrones es emitida desde el cátodo con carga negativa, pasa a través de una ranura, sigue hacia el ánodo con carga positiva y es detectado por un recubrimiento fosforescente.

Los experimentos realizados por varios físicos en la década de 1890 demostraron que los rayos catódicos son desviados si se coloca cerca de ellos cualquier placa magnética o cargada eléctricamente (figura 2.3b). Como el rayo se produce en el electrodo negativo y es desviado hacia una placa positiva, Thomson propuso que los rayos catódicos tenían que consistir en partículas diminutas con carga negativa, que hoy llamamos **electrones**. Además, como los electrones se emiten desde electrodos hechos de metales diferentes, todos debían contener electrones.

Thomson razonó que la magnitud de la desviación que sufría un rayo de electrones, en la cercanía de un campo magnético o eléctrico, debía estar en función de tres factores:

- *La intensidad del campo magnético o eléctrico que provoca la desviación.* Cuanto más potente sea el imán, o más alto el voltaje en la placa cargada, mayor será la desviación.
- *El tamaño de la carga negativa sobre el electrón.* Cuanto más grande sea la carga sobre la partícula, mayor su interacción con el campo magnético o eléctrico y más marcada la desviación.
- *La masa del electrón.* Cuanto más ligera sea la partícula, mayor será la desviación (igual que una pelota de ping-pong se desvía con más facilidad que una bola de boliche).

Con la medición cuidadosa de la magnitud de la desviación causada por los campos eléctrico y magnético de intensidad conocida, Thomson logró calcular la relación de la carga eléctrica del electrón a su masa: su *relación carga a masa*, e/m. El valor moderno es

$$\frac{e}{m} = 1.758\,820 \times 10^{8}\ \mathrm{C/g}$$

donde e es la magnitud de la carga sobre el electrón expresada en *coulombs* (C) y m es la masa del electrón, en gramos. (En el capítulo 17 hablaremos más sobre los coulombs y la carga eléctrica.) Observe que puesto que e está definida como cantidad positiva, la carga real (negativa) sobre el electrón es $-e$.

Thomson pudo medir solamente la relación de la carga a la masa, no la carga ni la masa en sí mismas. Fue el estadounidense R. A. Millikan (1868-1953) quien ideó un método para medir la masa del electrón (figura 2.4). En el experimento de Millikan se dispersa un rocío muy fino de aceite en una cámara y se deja que las gotitas caigan entre dos placas horizontales. La observación de las gotas esféricas con una lente de aumento hizo posible determinar la rapidez con la que caían a través del aire, lo que a la vez permitió calcular sus masas. Las gotas adquirieron una carga negativa al ser irradiadas con rayos X. Al aplicar un voltaje a las placas, fue posible contrarrestar la caída de las gotas cargadas y mantenerlas suspendidas.

Como el voltaje sobre las placas y la masa de las gotas eran conocidos, Millikan pudo demostrar que la carga en una gota dada siempre era un número entero pequeño múltiplo de e, cuyo valor actual es de $1.602\,176 \times 10^{-19}$ C. Al sustituir el valor de e en la relación carga a masa de Thomson se obtiene que la masa m del electrón es $9.109\,382 \times 10^{-28}$ g:

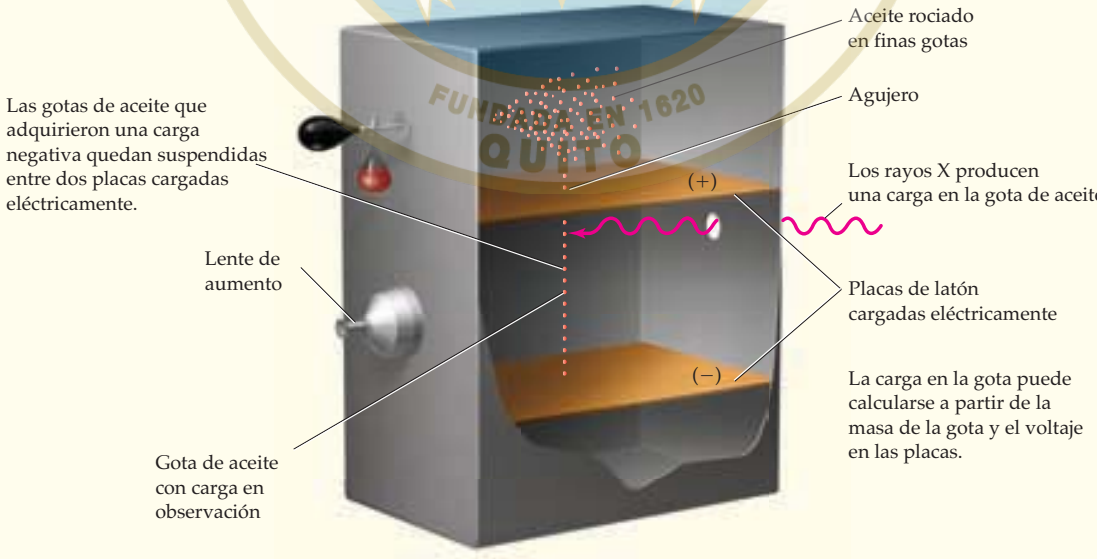


FIGURA 2.4
Experimento de la gota de aceite de Millikan.

$$\text{Como} \quad \frac{e}{m} = 1.758\,820 \times 10^{8}\ \text{C/g}$$

$$\text{entonces} \quad m = \frac{e}{1.758\,820 \times 10^{8}\ \text{C/g}} = \frac{1.602\,176 \times 10^{-19}\ \cancel{\text{C}}}{1.758\,820 \times 10^{8}\ \cancel{\text{C}}/\text{g}}$$

$$= 9.109\,382 \times 10^{-28}\ \text{g}$$

2.4 LA ESTRUCTURA DE LOS ÁTOMOS: PROTONES Y NEUTRONES

Reflexione en las consecuencias de los experimentos de Thomson con rayos catódicos. Como la materia en su conjunto es eléctricamente neutra, el hecho de que los átomos de un electrodo puedan generar partículas cargadas *negativamente* (electrones) debe significar que esos mismos átomos contienen partículas cargadas *positivamente*. La búsqueda de esas partículas con carga positiva y del panorama general de la estructura atómica llevó al físico neozelandés Ernest Rutherford (1871-1937) a realizar un experimento crucial, cuyos resultados fueron publicados en 1911.

El trabajo de Rutherford implicó el uso de *partículas alfa* (α), un tipo de emisión descubierta en algunos elementos radiactivos presentes en la naturaleza, entre los que están el radio, el polonio y el radón. Rutherford sabía que las partículas alfa poseían una masa alrededor de 7000 veces mayor que un electrón y una carga positiva cuya magnitud era del doble de la carga de un electrón, aunque de signo contrario.

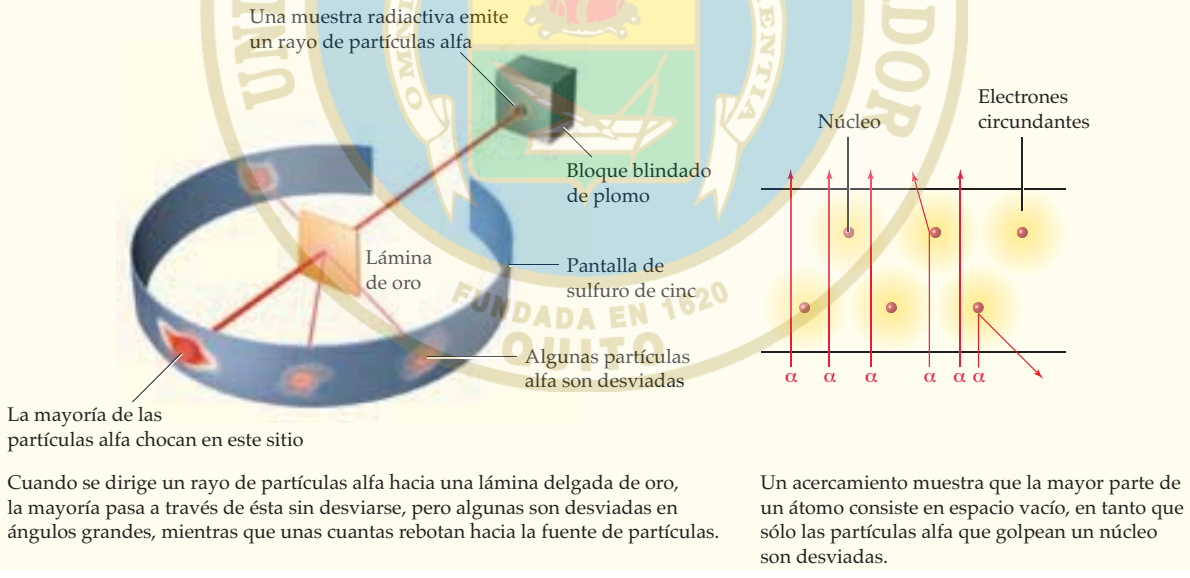
Cuando Rutherford dirigió un rayo de partículas alfa a una delgada lámina de oro, vio que casi todas las partículas pasaban a través de la lámina sin sufrir ninguna desviación. Sin embargo, un número muy pequeño de ellas (alrededor de 1 de cada 20,000) se desviaban con cierto ángulo, mientras que algunas rebotaban hacia la fuente de las partículas (figura 2.5).



Partícula alfa
(masa relativa = 7000;
carga = +2*e*)



Electrón
(masa relativa = 1;
carga = −1*e*)



Cuando se dirige un rayo de partículas alfa hacia una lámina delgada de oro, la mayoría pasa a través de ésta sin desviarse, pero algunas son desviadas en ángulos grandes, mientras que unas cuantas rebotan hacia la fuente de partículas.

Un acercamiento muestra que la mayor parte de un átomo consiste en espacio vacío, en tanto que sólo las partículas alfa que golpean un núcleo son desviadas.

FIGURA 2.5
Experimento de dispersión de Rutherford.

Rutherford explicó sus resultados con la propuesta de que un átomo de metal debe consistir, casi por completo, en espacio vacío y su masa debe estar concentrada en una parte central muy pequeña, a la que llamó **núcleo**. Si el núcleo contiene las cargas positivas del átomo y la mayor parte de su masa, mientras los electrones están a una distancia relativamente grande de aquél, entonces quedaba claro por qué se observaba la dispersión resultante: la mayoría de las partículas alfa encontraban espacio vacío al llegar a la



▲ El tamaño relativo del núcleo con respecto al del átomo es aproximadamente el mismo que el de un guisante con respecto a este enorme estadio.

lámina. Sólo cuando una partícula alfa positiva pasaba cerca de un núcleo positivo, pequeño pero masivo, era repelida con fuerza suficiente para hacerla rebotar (figura 2.5).

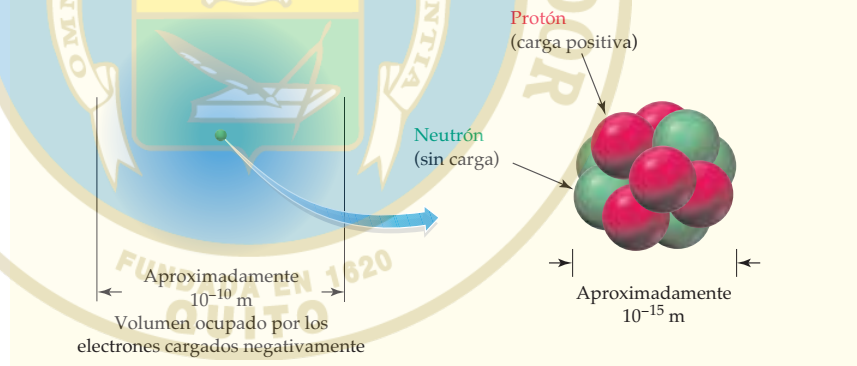
Las mediciones modernas demuestran que un átomo tiene un diámetro aproximado de 10^{-10} m y que el de un núcleo es de cerca de 10^{-15} m. No obstante, a partir de estos números, es difícil imaginar lo pequeño que es en realidad un núcleo. Para fines de comparación, piense que si un átomo fuera del tamaño de un estadio techado, el núcleo tendría el tamaño aproximado de un guisante situado en el centro de la cancha.

Experimentos adicionales de Rutherford y otros en el periodo que va de 1910 a 1930 demostraron que un núcleo está compuesto de dos clases de partículas, llamadas *protones* y *neutrones*. Los **protones** tienen una masa de $1.672\,622 \times 10^{-24}$ g (alrededor de 1836 veces más grande que la del electrón) y carga positiva. Como la carga de un protón es de signo contrario, pero de igual magnitud que la de un electrón, los números de protones y electrones en un átomo neutro son iguales. Los **neutrones** ($1.674\,927 \times 10^{-24}$ g) son casi idénticos a los protones en cuanto a su masa, aunque no tienen carga, y el número de neutrones en un núcleo no se relaciona de manera directa con el de protones y electrones. En la tabla 2.1 se hace una comparación de las tres partículas subatómicas fundamentales, en tanto que la figura 2.6 brinda el panorama general del átomo.

TABLA 2.1 Comparación de partículas subatómicas

Partícula	Masa		Carga	
	gramos	uma*	coulombs	*e*
Electrón	$9.109\,382 \times 10^{-28}$	$5.485\,799 \times 10^{-4}$	$-1.602\,176 \times 10^{-19}$	−1
Protón	$1.672\,622 \times 10^{-24}$	1.007 276	$+1.602\,176 \times 10^{-19}$	+1
Neutrón	$1.674\,927 \times 10^{-24}$	1.008 665	0	0

* La unidad de masa atómica (uma) se define en la sección 2.6.



Un número de electrones igual al número de protones se mueve alrededor del núcleo y determina la mayor parte del volumen del átomo.

Los protones y los neutrones del núcleo ocupan muy poco volumen, pero contienen en esencia toda la masa del átomo.

FIGURA 2.6
Panorama del átomo.

EJEMPLO RESUELTO 2.2

CÁLCULOS A PARTIR DEL TAMAÑO DEL ÁTOMO

Los lápices comunes de "plomo" en realidad están hechos de una forma de carbono llamada grafito. Si la línea de un lápiz tiene un ancho de 0.35 mm, y el diámetro de un átomo de carbono es de 1.5×10^{-10} m, ¿cuántos átomos hay en el ancho de la línea?

ESTRATEGIA

Comencemos con la información conocida y establezcamos una ecuación usando los factores de conversión apropiados, de manera que las unidades no deseadas se cancelen. En

continúa en la siguiente página

este caso iniciaremos con el conocimiento del ancho de la línea del lápiz, en milímetros, luego la convertimos a metros y dividiremos el resultado entre el diámetro de un átomo expresado en metros.

SOLUCIÓN

$$\text{Átomos} = 0.35\ \cancel{\text{mm}} \times \frac{1\ \cancel{\text{m}}}{1000\ \cancel{\text{mm}}} \times \frac{1\ \text{átomo}}{1.5 \times 10^{-10}\ \cancel{\text{m}}} = 2.3 \times 10^{6}\ \text{átomos}$$

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

La sección transversal de un átomo de carbono mide alrededor de 10^{-10} m, por lo que para cubrir una distancia de un metro se requieren 10^{10} átomos de carbono colocados lado a lado, en tanto que 10^{7} átomos de carbono cubrirían 1 mm y cerca de 0.3×10^{7} (o bien, 3×10^{6}; 3 *millones*) de átomos de carbono cubrirían 0.35 mm. La estimación está de acuerdo con la solución.

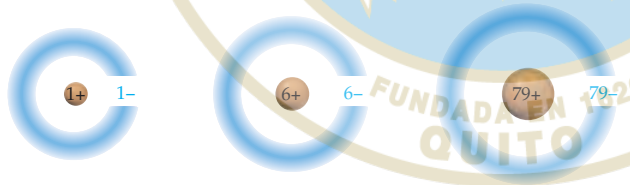
PROBLEMA 2.2 La lámina de oro que usó Rutherford en su experimento de la dispersión tenía un espesor aproximado de 0.0002 pulgadas. Si un átomo de oro tiene un diámetro de 2.9×10^{-8} cm, ¿cuántos átomos caben en el espesor de la lámina de Rutherford?

PROBLEMA 2.3 Una manchita de carbono del tamaño de la cabeza de un alfiler contiene cerca de 10^{19} átomos, el diámetro de un átomo de carbono es de 1.5×10^{-10} m y la circunferencia de la Tierra en el ecuador es de 40,075 km. ¿Por cuántas vueltas alrededor de la Tierra se extenderían los átomos de esta manchita de carbono si se colocaran lado a lado?

2.5 | NÚMERO ATÓMICO

Hasta este momento hemos descrito los átomos sólo en términos generales, pero no hemos respondido a la pregunta más importante: ¿Qué es lo que hace que un átomo sea diferente de otro? Por ejemplo, ¿en qué son distintos un átomo de oro y uno de carbono? La respuesta a esta pregunta es muy sencilla: *los elementos difieren entre sí por el número de protones que hay en el núcleo de sus átomos*, valor que se conoce como **número atómico (*Z*)** del elemento. Es decir, todos los átomos de un elemento dado contienen el mismo número de protones en sus núcleos. Los átomos del hidrógeno, con número atómico 1, tienen un protón; los átomos del helio, cuyo número atómico es 2, cuentan con dos protones; los de carbono, con número atómico 6 tienen seis protones; y así sucesivamente. Por supuesto, un átomo neutro contiene un número de electrones igual a su número de protones.

Número atómico (*Z*) = Número de protones en el núcleo del átomo
= Número de electrones alrededor del núcleo del átomo



Átomo de hidrógeno (1 protón; 1 electrón) — Átomo de carbono (6 protones; 6 electrones) — Átomo de oro (79 protones; 79 electrones)

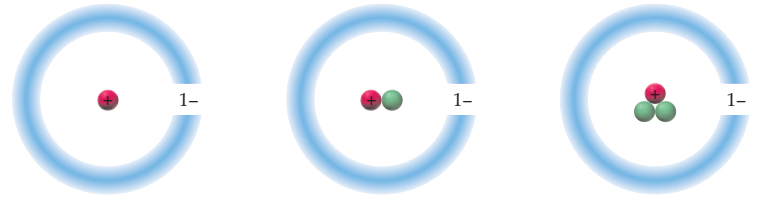
Además de los protones, el núcleo de la mayor parte de los átomos también contiene neutrones. La suma del número de protones (Z) más el número de neutrones (N) de un átomo se denomina **número de masa (*A*)**. Es decir, $A = Z + N$.

Número de masa (*A*) = Número de protones (Z) + Número de neutrones (N)

La mayoría de los átomos de hidrógeno tienen un protón y ningún neutrón, por lo que su número de masa es $A = 1 + 0 = 1$. Casi todos los átomos de helio cuentan con dos protones y dos neutrones, de manera que su número de masa es $A = 2 + 2 = 4$. La mayoría de los átomos de carbono tienen seis protones y seis neutrones, así que su número de masa es $A = 6 + 6 = 12$; y así sucesivamente. Excepto los del hidrógeno, los átomos siempre contienen al menos tantos neutrones como protones, aunque no hay una manera sencilla de predecir cuántos neutrones habrá en un átomo.

Observe que en el párrafo anterior se dijo que *la mayoría* de los átomos de hidrógeno tienen número de masa igual a 1, que *casi todos* los átomos de helio tienen un número de

masa 4 y que en *la mayoría* de los átomos de carbono el número de masa es 12. En realidad, átomos diferentes de un mismo elemento pueden tener números de masa distintos, lo cual depende del número de sus neutrones. Los átomos con números atómicos idénticos, pero distintos números de masa, se denominan **isótopos**. Por ejemplo, el hidrógeno tiene tres isótopos.



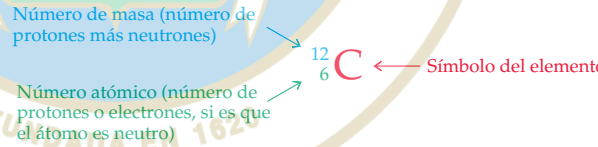
Protio: un protón (●) y ningún neutrón; número de masa = 1

Deuterio: un protón (●) y un neutrón (●); número de masa = 2

Tritio: un protón (●) y dos neutrones (●); número de masa = 3

Todos los átomos de hidrógeno tienen un protón en su núcleo (de otra forma no serían hidrógeno), pero el 99.985% de ellos no tienen neutrones. Estos átomos de hidrógeno, llamados *protio*, tienen número de masa igual a 1. Además, el 0.015% de los átomos de hidrógeno llamados *deuterio*, tienen un neutrón y número de masa 2. Hay otros átomos de hidrógeno, llamados *tritio*, que tienen dos neutrones y su número de masa es 3. Un isótopo del hidrógeno que es inestable y radiactivo, el tritio, se encuentra sólo en trazas en la Tierra, pero se produce de modo artificial en los reactores nucleares. Otros ejemplos son los siguientes: hay 13 isótopos conocidos del carbono, sólo dos de los cuales se encuentran comúnmente en la naturaleza; existen 25 isótopos conocidos del uranio, de los que sólo tres se encuentran regularmente en la naturaleza. En total se han identificado más de 3 500 isótopos de los 114 elementos conocidos.

Un isótopo dado se representa con el símbolo de su elemento, con el número de masa como superíndice en el lado izquierdo, y el número atómico como subíndice también a la izquierda. Así, el protio se representa como $^{1}_{1}\mathrm{H}$, el deuterio como $^{2}_{1}\mathrm{H}$, y el tritio como $^{3}_{1}\mathrm{H}$. De manera similar, los dos isótopos del carbono que se encuentran en la naturaleza se representan como $^{12}_{6}\mathrm{C}$ (se lee: "carbono 12") y $^{13}_{6}\mathrm{C}$ (carbono 13). El número de neutrones en un isótopo no se señala explícitamente, pero se calcula con sólo restar el número atómico (subíndice) del número de masa (superíndice). Por ejemplo, al restar el número atómico 6 del número de masa 12 se sabe que el átomo $^{12}_{6}\mathrm{C}$ tiene seis neutrones.



El número de neutrones en los átomos en realidad tiene poco efecto en las propiedades químicas del elemento. Resulta que las propiedades químicas de un elemento están determinadas casi por completo por el número de electrones que tienen sus átomos, que es igual al de protones en su núcleo. De ahí que los tres isótopos del hidrógeno se comporten en forma similar (pero no idéntica) en sus reacciones químicas.



▲ En este rompehielos, impulsado por energía nuclear, se utiliza como combustible el uranio-235.

EJEMPLO RESUELTO 2.3

INTERPRETACIÓN DEL SÍMBOLO DE UN ISÓTOPO

El isótopo del uranio que se utiliza para generar energía nuclear es el $^{235}_{92}\mathrm{U}$. ¿Cuántos protones, neutrones y electrones tiene un átomo de $^{235}_{92}\mathrm{U}$?

ESTRATEGIA

El número atómico (subíndice 92) en el símbolo $^{235}_{92}\mathrm{U}$ indica el número de protones y electrones en el átomo. El número de neutrones es la diferencia entre el número de masa (superíndice 235) y el número atómico (92).

SOLUCIÓN

Un átomo de $^{235}_{92}\mathrm{U}$ tiene 92 protones, 92 electrones y $235 - 92 = 143$ neutrones.

EJEMPLO RESUELTO 2.4

ENCUENTRE EL SÍMBOLO DE UN ISÓTOPO

El elemento X en concentraciones elevadas es tóxico para los humanos, pero en bajas concentraciones es esencial para la vida. Identifique al elemento X cuyos átomos contienen 24 protones y escriba el símbolo para el isótopo que tiene 28 neutrones.

ESTRATEGIA

El número de protones en el núcleo de un átomo es el número atómico del elemento. El número de masa es la suma del número atómico más el de neutrones.

SOLUCIÓN

De acuerdo con la tabla periódica, el elemento con número atómico 24 es el cromo, Cr. El isótopo particular del cromo de este ejemplo tiene un número de masa de 24 + 28 = 52, que se escribe así: $^{52}_{24}\text{Cr}$.

PROBLEMA 2.4 El isótopo $^{75}_{34}\text{Se}$ se utiliza en medicina para diagnosticar desórdenes del páncreas. ¿Cuántos protones, neutrones y electrones tiene un átomo de $^{75}_{34}\text{Se}$?

PROBLEMA 2.5 El cloro, uno de los elementos de la sal de mesa (sodio y cloro), tiene dos isótopos principales, cuyos números de masa son 35 y 37. Busque el número atómico del cloro, indique cuántos neutrones contiene cada isótopo y luego escriba el símbolo de cada uno.

PROBLEMA 2.6 Un átomo del elemento X contiene 47 protones y 62 neutrones. Identifique el elemento de que se trata y escriba el símbolo del isótopo correspondiente.

2.6 MASA ATÓMICA

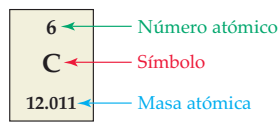
Los átomos son tan pequeños que incluso la mota más pequeña de polvo contiene 10^{16} de ellos. Así que la masa en gramos de un solo átomo es demasiado pequeña como para que convenga utilizarla, por lo que los químicos usan una unidad llamada **unidad de masa atómica (uma)**, también llamada *dalton* (Da) en el campo de la biología. Una uma se define exactamente como la doceava parte de la masa de un átomo de $^{12}_{6}\text{C}$ y es igual a $1.660\,539 \times 10^{-24}$ g:

$$\text{Masa de un átomo de } {}^{12}_{6}\text{C} = 12 \text{ uma (exactas)}$$

$$1 \text{ uma} = \frac{\text{Masa de un átomo de } {}^{12}_{6}\text{C}}{12} = 1.660\,539 \times 10^{-24} \text{ g}$$

Como la masa de los electrones de un átomo es despreciable, comparada con la de sus protones y neutrones, definir 1 uma como 1/12 de la masa de un átomo de $^{12}_{6}\text{C}$ significa que los protones y neutrones tienen, cada uno, una masa de casi 1 uma (tabla 2.1). Entonces, la masa de un átomo expresada en unidades de masa atómica —llamada *masa isotópica*— es un número cercano al número de masa del átomo. Por ejemplo, un átomo de $^{1}_{1}\text{H}$ tiene una masa de 1.007 825 uma; un átomo de $^{235}_{92}\text{U}$ tiene una masa de 235.043 924 uma; y así sucesivamente.

La mayor parte de los elementos se presentan en la naturaleza en forma de una mezcla de diferentes isótopos. Así, si se consulta la tabla periódica en la contraportada del libro, se verá, bajo el símbolo de cada elemento, un valor llamado *masa atómica* del elemento (se entiende que son uma, aunque no se especifica).



La **masa atómica** de un elemento es el promedio ponderado de las masas de los isótopos del elemento que se presentan en forma natural. Por ejemplo, el carbono se encuentra en la Tierra como una mezcla de dos isótopos, $^{12}_{6}\text{C}$ (98.89% de abundancia en la naturaleza) y $^{13}_{6}\text{C}$ (1.11% de abundancia). Aunque la masa isotópica de cualquier átomo de car-

bono individual es de 12 uma (un átomo de carbono 12) o 13.0034 uma (un átomo de cabono 13), la masa isotópica promedio —es decir, la masa atómica— de un conjunto grande de átomos de carbono es de 12.011 uma. (Un tercer isótopo del carbono, el $^{14}_{6}C$, se produce en pequeñas cantidades en la atmósfera superior cuando los rayos cósmicos chocan con el $^{14}_{7}N$, pero su abundancia es tan baja que se puede ignorar cuando se calcula la masa atómica.)

$$\begin{aligned}\text{Masa atómica del C} &= (\text{Masa del } {}^{12}_{6}C)(\text{Abundancia de } {}^{12}_{6}C) + (\text{Masa del } {}^{13}_{6}C)(\text{Abundancia del } {}^{13}_{6}C)\\ &= (12\text{ uma})(0.9889) + (13.0034\text{ uma})(0.0111)\\ &= 11.867\text{ uma} + 0.144\text{ uma} = 12.011\text{ uma}\end{aligned}$$

La utilidad de usar masas atómicas es que permite contar un gran número de átomos pesando una muestra del elemento. Por ejemplo, se puede calcular que una mancha pequeña de carbono que pesa 1.00 mg (1.00×10^{-3} g) contiene 5.01×10^{19} átomos de carbono:

$$1.00 \times 10^{-3}\ \cancel{\text{g}} \times \frac{1\ \cancel{\text{uma}}}{1.6605 \times 10^{-24}\ \cancel{\text{g}}} \times \frac{1\text{ C átomo}}{12.011\ \cancel{\text{uma}}} = 5.01 \times 10^{19}\text{ C átomos}$$

En capítulos posteriores habrá muchas ocasiones para aprovechar esta relación entre la masa, la masa atómica y el número de átomos.

EJEMPLO RESUELTO 2.5

CÁLCULO DE UNA MASA ATÓMICA

El cloro tiene dos isótopos que se encuentran en la naturaleza: el $^{35}_{17}Cl$ con una abundancia del 75.77% y masa isotópica de 34.969 uma, y el $^{37}_{17}Cl$ con abundancia del 24.23%, y masa isotópica de 36.966 uma. ¿Cuál es la masa atómica del cloro?

ESTRATEGIA

La masa atómica de un elemento es el promedio ponderado de las masas isotópicas, que es igual a la suma de las masas de cada isótopo por la abundancia natural de ese isótopo:

Masa atómica = (Masa del $^{35}_{17}Cl$)(Abundancia del $^{35}_{17}Cl$) + (Masa del $^{37}_{17}Cl$)(Abundancia del $^{37}_{17}Cl$)

SOLUCIÓN

Masa atómica = (34.969 uma)(0.7577) + (36.966 uma)(0.2423) = 35.45 uma

✓ ESTIMACIÓN DE LA RESPUESTA

La masa atómica tendrá un valor entre 35 uma y 37 uma, que son las masas de los isótopos individuales, y estará cerca de 35 uma, que es la masa del isótopo más abundante (quizás alrededor de 35.5 uma).

PROBLEMA 2.7 El cobre metálico tiene dos isótopos que se encuentran en la naturaleza: el cobre 63 (69.17%; masa isotópica = 62.94 uma) y el cobre 65 (30.83%; masa isotópica = 64.93 uma). Calcule la masa atómica del cobre y compruebe su respuesta con los datos que se encuentran en la tabla periódica.

PROBLEMA 2.8 Con base en su respuesta al problema 2.7, ¿cuántos átomos de cobre hay en una moneda de cobre puro que pesa 2.15 g? (1 uma = 1.6605×10^{-24} g).

2.7 COMPUESTOS Y MEZCLAS

Aunque sólo existen en la naturaleza cerca de 90 elementos en forma natural, hay más de 90 clases diferentes de materia en la Tierra. Tan sólo mire a su alrededor y es seguro que encontrará varios cientos. Todas las clases de materia se clasifican como *sustancias puras* o

mezclas, según se ilustra en la figura 2.7. A la vez, las sustancias puras sólo son los elementos y los *compuestos químicos*.

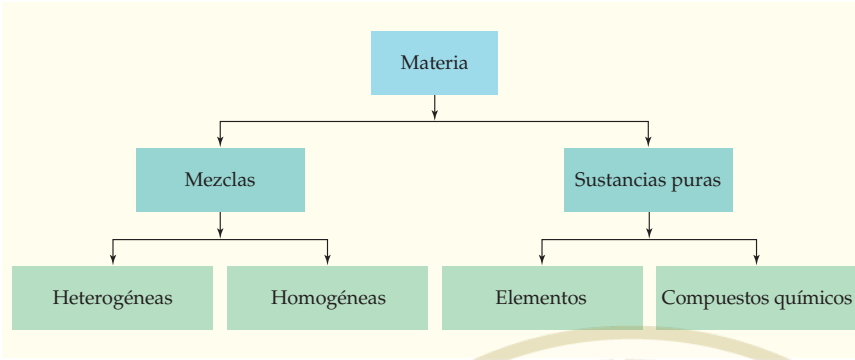


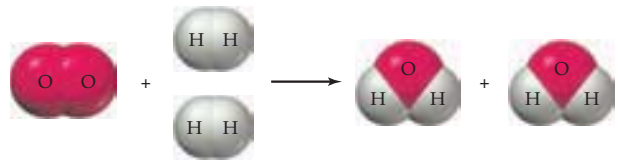
FIGURA 2.7
Esquema de clasificación de la materia.

Compuestos químicos

Un **compuesto químico** es una sustancia que se forma cuando los átomos de dos o más elementos diferentes se combinan en una forma específica para crear un material nuevo con propiedades distintas por completo a las de los elementos que lo constituyen. Un compuesto tiene una composición constante en todas sus partes, y sus unidades constituyentes son idénticas. Por ejemplo, cuando los átomos de sodio (un metal suave y plateado) se combinan con átomos de cloro (gas tóxico amarillo verdoso) se forma el sólido blanco tan familiar para nosotros llamado cloruro de sodio (sal de mesa). De manera similar, cuando dos átomos de hidrógeno se combinan con uno de oxígeno se forma una molécula de agua. Tales transformaciones son ejemplos de **reacciones químicas**.

Un compuesto se representa con su **fórmula condensada**, que consiste en los símbolos de los elementos constituyentes seguidos de un subíndice para indicar el número de átomos de cada elemento. Si no se indica un subíndice, se entiende que el número es 1. Así, el cloruro de sodio se escribe como NaCl, el agua como H_2O y la sacarosa (azúcar de mesa) se representa como $C_{12}H_{22}O_{11}$. Una reacción química se representa por una **ecuación química**, en la que las sustancias de inicio, o *reactivos*, aparecen en el lado izquierdo, y las sustancias finales, o *productos*, en el derecho; entre ellos se coloca una flecha que indica una transformación. Los números y las clases de átomos son los mismos en ambos lados de la flecha de reacción, según lo requiere la ley de conservación de la masa (sección 2.1).

$$O_2 + 2\,H_2 \longrightarrow 2\,H_2O$$



Dos átomos de oxígeno | Cuatro átomos de hidrógeno | Dos moléculas de agua (H_2O, un compuesto químico)

Mezclas

A diferencia de los compuestos químicos, cuyas unidades constituyentes son idénticas, las **mezclas** son uniones simples de dos o más sustancias que se agregan en proporción arbitraria sin que haya cambio químico alguno. De esta forma, el hidrógeno y el oxígeno gaseosos pueden mezclarse en cualquier proporción sin modificarse (en tanto no haya

una flama cercana que inicie una reacción), del mismo modo en que es posible mezclar una cucharada de azúcar con otra de sal.



▶ La arena de cuarzo cristalino de esta bahía es un compuesto puro (SiO_2), pero el agua de mar es una mezcla líquida de muchos compuestos disueltos en el agua.

Las mezclas se clasifican en *heterogéneas* y *homogéneas*. Las **mezclas heterogéneas** son aquellas en las que el mezclado no es uniforme, por lo que tienen regiones de composición distinta. La sal con azúcar, el agua con gasolina y el polvo con aire son ejemplos de mezclas heterogéneas. Las **mezclas homogéneas** son aquellas en las que el mezclado *sí* es uniforme, de manera que su composición es constante en cualquier parte de la mezcla. El aire es una mezcla gaseosa de oxígeno y nitrógeno (sobre todo), el agua marina es una mezcla líquida de cloruro de sodio (principalmente) disuelto en agua, en tanto que el latón es una mezcla sólida de cobre y cinc. Todas estas mezclas son homogéneas.

Es frecuente que con sólo mirar los líquidos se distinga entre una mezcla homogénea y una heterogénea. Las mezclas heterogéneas tienden a ser turbias, aunque si están en reposo se separan, mientras que no es raro que las mezclas homogéneas sean transparentes. En el capítulo 11 estudiaremos más la naturaleza y las propiedades de las mezclas líquidas.

2.8 MOLÉCULAS, IONES Y ENLACES QUÍMICOS

Imagine lo que pasa cuando dos átomos se acercan uno al otro al comienzo de una reacción química. Como los electrones de un átomo ocupan un volumen mucho mayor que el núcleo, son los electrones los que entran en contacto cuando los átomos colisionan. Así, son ellos los que forman las conexiones o **enlaces químicos** que unen a los átomos en los compuestos.

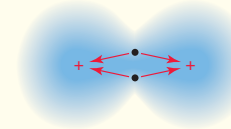
Los enlaces químicos entre los átomos por lo general se clasifican como *iónicos* y *covalentes*. Por regla general, los enlaces covalentes se forman entre átomos de no metales, mientras que los enlaces iónicos se dan entre átomos de metales y no metales. A continuación se analizan brevemente ambos tipos de enlaces.

Enlaces covalentes: Moléculas

El **enlace covalente** es el tipo más común de enlace químico y se presenta cuando dos átomos comparten varios electrones (dos, por lo general). Una forma sencilla de pensar en un enlace covalente es imaginarlo como un juego de tirar de la cuerda. Si dos personas tiran de la misma cuerda, en realidad se mantienen unidas. Ninguna de ellas puede escapar de la otra mientras las dos tiren. Pasa algo similar con los átomos: cuando dos átomos se mantienen unidos por algunos electrones, los átomos permanecen juntos (figura 2.8).



Los dos equipos se mantienen unidos porque tiran de la misma cuerda.



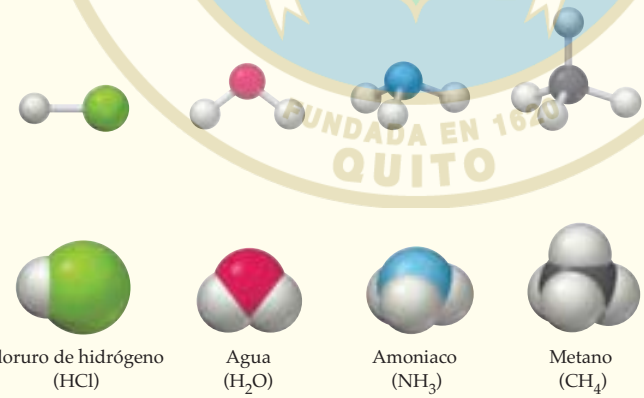
De manera similar, dos átomos permanecen unidos cuando los dos núcleos (+) tiran de los mismos electrones (puntos).

FIGURA 2.8
Un enlace covalente entre átomos es análogo al juego de tirar de la cuerda.

La unidad de materia que resulta cuando dos o más átomos están unidos por enlaces covalentes se denomina **molécula**. Una molécula de cloruro de hidrógeno (HCl) resulta cuando un átomo de hidrógeno y uno de cloro comparten dos electrones. Una molécula de agua (H_2O) se origina cuando dos átomos de hidrógeno comparten, cada uno, dos electrones con un átomo de oxígeno. Si cada uno de tres átomos de hidrógeno comparte un electrón con un mismo átomo de nitrógeno, se forma una molécula de amoniaco (NH_3), y así sucesivamente. Para visualizar éstas y otras moléculas, es útil imaginar a los átomos individuales como esferas unidas para formar moléculas tridimensionales específicas, como se ilustra en la figura 2.9. Los modelos llamados de *esferas y líneas* indican específicamente los enlaces covalentes entre átomos, en tanto que los modelos de *llenar espacios* ilustran de manera general la forma de la molécula, pero no señalan de manera explícita los enlaces covalentes.

Los modelos de esferas y líneas representan átomos (esferas) unidos por enlaces covalentes (líneas).

El modelo de llenar espacios representa la forma general de la molécula, pero no muestra de forma explícita los enlaces covalentes.

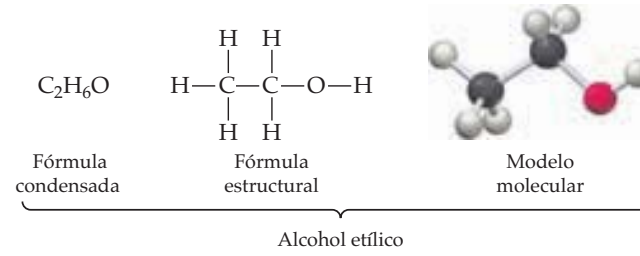


Cloruro de hidrógeno (HCl) | Agua (H_2O) | Amoniaco (NH_3) | Metano (CH_4)

FIGURA 2.9
Dibujos como éstos ayudan a visualizar las moléculas.

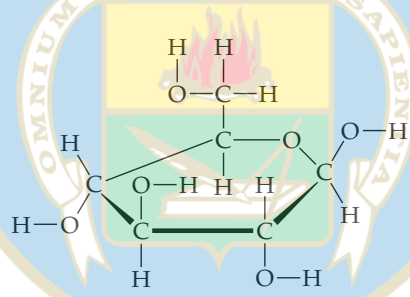
Por lo regular, los químicos representan una molécula con su **fórmula estructural**, que indica las conexiones específicas entre los átomos, por lo que da mucha más informa-

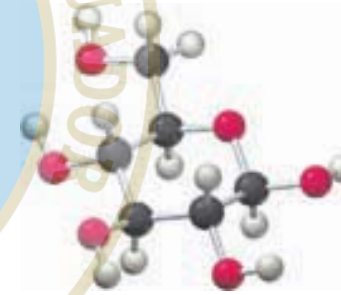
ción que la sola fórmula condensada. Por ejemplo, el alcohol etílico tiene la fórmula condensada C_2H_6O, en tanto que su fórmula estructural es la que se muestra a continuación:



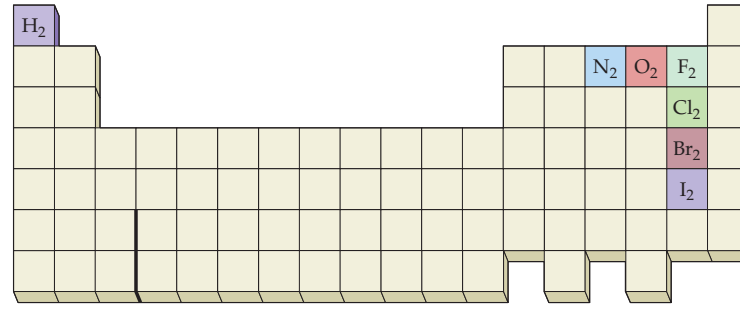
Una fórmula estructural usa líneas entre los átomos para indicar los enlaces covalentes. Así, los dos átomos de carbono en el alcohol etílico están unidos por un enlace covalente. El átomo de oxígeno está unido con uno de los átomos de carbono, en tanto que los seis átomos de hidrógeno se distribuyen tres con un carbono, dos con el otro carbono y uno con el oxígeno.

Las fórmulas estructurales son importantes, en particular en la *química orgánica* —que es la que estudia los compuestos del carbono—, en la que el comportamiento de moléculas grandes y complejas está gobernado casi por entero por su estructura. Como ejemplo ilustrativo, tome una sustancia relativamente sencilla, como la glucosa. La fórmula condensada de la glucosa, $C_6H_{12}O_6$, no dice nada sobre la manera en que están unidos sus átomos. En realidad, es probable que se imagine un gran número de formas diferentes en que esto ocurre. Sin embargo, la fórmula estructural muestra que cinco carbonos y un oxígeno forman un anillo de átomos, con los cinco oxígenos remanentes enlazados, cada uno con un hidrógeno y distribuidos en carbonos diferentes.


Glucosa—$C_6H_{12}O_6$


[Rojo = O, gris = C, marfil = H]

Incluso hay *elementos* que existen como moléculas y no como átomos. El hidrógeno, el nitrógeno, el oxígeno, el flúor, el cloro, el bromo y el yodo existen como moléculas diatómicas (es decir, formadas por dos átomos), cuyos dos átomos se mantienen unidos por enlaces covalentes. Por esto, al usar cualquiera de esos elementos en una ecuación química tenemos que escribirlos como H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2, Br_2 y I_2. Observe que todos estos elementos diatómicos, excepto el hidrógeno, se agrupan en el lado derecho de la tabla periódica.

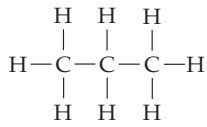


EJEMPLO RESUELTO 2.6

DIBUJO DE UNA FÓRMULA ESTRUCTURAL

El propano, C_3H_8, tiene una estructura en la que tres átomos de carbono están enlazados en una fila: cada carbono de los extremos se enlaza con tres hidrógenos y el carbono de en medio está enlazado con dos hidrógenos. Dibuje la fórmula estructural utilizando líneas que representen enlaces covalentes entre los átomos.

SOLUCIÓN



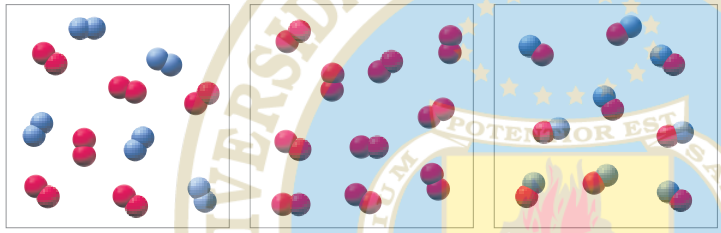
Propano



EJEMPLO RESUELTO DE CONCEPTO CLAVE 2.7

REPRESENTACIONES VISUALES DE MEZCLAS Y COMPUESTOS

¿Cuál de los siguientes dibujos representa una mezcla, cuál un compuesto y cuál un elemento?



a) b) c)

ESTRATEGIA

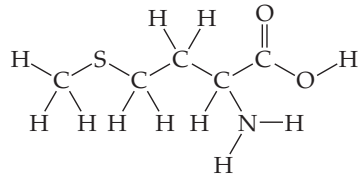
Muchas personas (incluso químicos profesionales) encuentran que la química es más fácil de entender si pueden visualizar el comportamiento de los átomos, traduciendo los símbolos a dibujos. Los problemas de concepto clave en este libro tratan de ayudarlo a lograr esto, por lo que es frecuente que se representen átomos y moléculas como conjuntos de esferas. No tome los dibujos en forma demasiado literal; más bien, céntrese en interpretar lo que representan.

SOLUCIÓN

El dibujo *a*) representa una mezcla de dos elementos diatómicos, uno compuesto por dos átomos rojos y otro por dos azules. El dibujo *b*) representa moléculas de un elemento diatómico, porque todos los átomos son idénticos. El dibujo *c*) representa moléculas de un compuesto formado por un átomo rojo y otro azul.

PROBLEMA 2.9 Dibuje la fórmula estructural de la metilamina, CH_5N, sustancia responsable del olor del pescado en putrefacción. El átomo de carbono está enlazado con el de nitrógeno y con tres hidrógenos. El átomo de nitrógeno se enlaza con el del carbono y con dos hidrógenos.

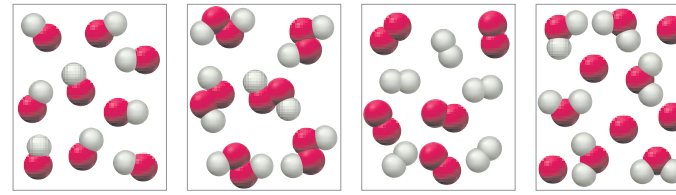
PROBLEMA 2.10 La metionina, que es uno de los 20 aminoácidos formadores de proteínas, tiene la siguiente estructura. ¿Cuál es la fórmula condensada de la metionina? Al escribir la fórmula coloque los elementos en orden alfabético.



Metionina
(un aminoácido)

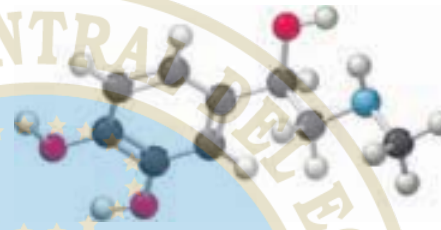
UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 2.11 ¿Cuál de los siguientes dibujos representa un conjunto de moléculas de peróxido de hidrógeno (H_2O_2)? Las esferas rojas representan átomos de oxígeno y las de color marfil, de hidrógeno.

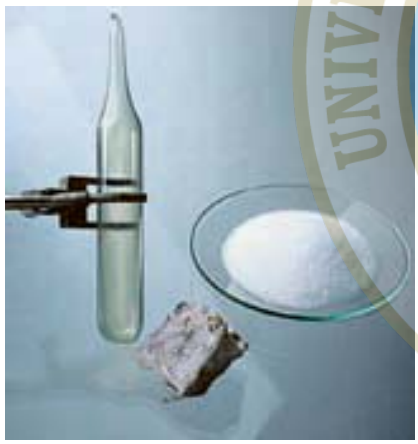


a) b) c) d)

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 2.12 La adrenalina, que es la llamada hormona de "pelea o huida", puede representarse con un modelo de esferas y líneas como el siguiente. ¿Cuál es su fórmula condensada? (Gris = C, marfil = H, rojo = O, azul = N).



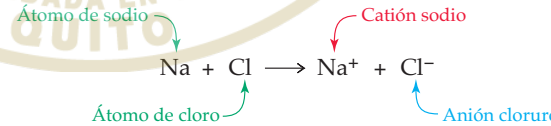
Enlaces iónicos



▲ El cloro es un gas tóxico de color verde, el sodio es un metal reactivo, y el cloruro de sodio es un sólido blanco inofensivo.

En contraste con un enlace covalente, un **enlace iónico** no se forma al compartir electrones, sino cuando sucede la transferencia de uno o más de ellos de un átomo a otro. Como ya se dijo, los enlaces iónicos por lo general se forman entre un metal y un no metal. Los elementos metálicos, como el sodio, el magnesio y el cinc, tienden a ceder electrones, en tanto que los no metálicos, por ejemplo el oxígeno, el nitrógeno y el cloro, tienden a ganar electrones.

Para comprender el modelo de enlace iónico, imagine lo que sucede cuando el sodio metálico entra en contacto con el gas cloro. Un átomo de sodio cede un electrón a un átomo de cloro, lo que resulta en la formación de dos partículas cargadas llamadas **iones**. Puesto que un átomo de sodio pierde un electrón, también pierde una carga negativa y se convierte en un ion Na^+ con carga de +1. A esos iones positivos se les llama **cationes**. Por otro lado, como cada átomo de cloro gana un electrón, también gana una carga negativa y se convierte en un ion Cl^- con carga de −1. Tales iones negativos reciben el nombre de **aniones**.



Sucede una reacción similar cuando el magnesio metálico y moléculas de cloro (Cl_2) entran en contacto y forman $MgCl_2$. Un átomo de magnesio transfiere *dos* electrones a dos átomos de cloro, lo que produce el catión Mg^{2+}, con carga doble, y dos aniones Cl^-.

$$Mg + Cl_2 \longrightarrow Mg^{2+} + Cl^- + Cl^- \quad (MgCl_2)$$

Como cargas opuestas se atraen, los cationes con carga positiva como el Na^+ y el Mg^{2+} experimentan una atracción eléctrica fuerte con aniones de carga negativa como el Cl^-, atracción que llamamos enlace iónico. No obstante, a diferencia de lo que ocurre cuando se forman enlaces covalentes, en realidad no podemos hablar de *moléculas* discretas de Na^+Cl^-, sino de un **sólido iónico** en el que existe la misma cantidad de iones Na^+ y Cl^- acomodados en un orden específico (figura 2.10). En un cristal de sal de mesa, por ejemplo, cada ion Na^+ está rodeado por seis iones vecinos de Cl^- y cada ion Cl^- está rodeado por seis iones vecinos de Na^+, por lo que no es posible especificar cuál ion "pertenece" a cuál otro, lo que sí se puede hacer con los átomos de moléculas covalentes.

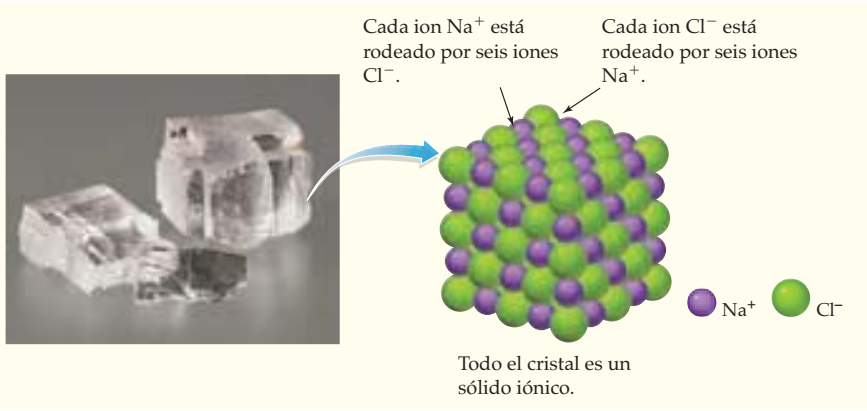


FIGURA 2.10
Arreglo de los iones Na^+ y Cl^- en un cristal de cloruro de sodio. No hay una "molécula" discreta de NaCl, sino que todo el cristal es un sólido iónico.

También son comunes los *grupos* de átomos enlazados de forma covalente y que tienen carga eléctrica, a los que se les llama **iones poliatómicos**: por ejemplo el ion amonio (NH_4^+), el ion hidróxido (OH^-), el ion nitrato (NO_3^-) y el ion sulfato (SO_4^{2-}). A estos iones poliatómicos se les puede considerar "moléculas cargadas", porque consisten en un número y tipo específicos de átomos unidos por enlaces covalentes, con una carga total positiva o negativa. Cuando se escriben las fórmulas de sustancias que contienen más de uno de estos iones, deben colocarse paréntesis que encierren a toda la unidad poliatómica. Por ejemplo, la fórmula $Ba(NO_3)_2$ indica que se trata de una sustancia formada por cationes Ba^{2+} y aniones poliatómicos NO_3^- en una proporción de 1:2. En la sección 2.10 se hablará más de estos iones.

EJEMPLO RESUELTO 2.8

IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS IÓNICOS Y MOLECULARES

¿Cuáles de los siguientes compuestos se esperaría que fueran iónicos y cuáles moleculares?

a) BaF_2 **b)** SF_4 **c)** PH_3 **d)** CH_3OH

ESTRATEGIA

Recuerde que los enlaces covalentes por lo general se forman entre átomos de elementos no metálicos, mientras que los enlaces iónicos se forman entre átomos de metales y de no metales.

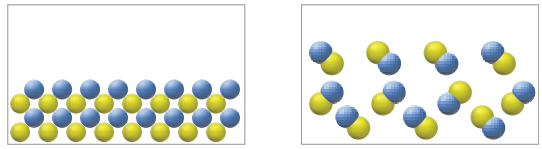
SOLUCIÓN

El compuesto **a)** está formado por un metal (bario) y un no metal (flúor), por lo que es probable que sea iónico. Los compuestos **b)** a **d)** sólo contienen elementos no metálicos, por lo que quizá sean moleculares.

PROBLEMA 2.13 ¿Cuáles de los siguientes compuestos se esperaría que fueran iónicos y cuáles moleculares?

a) LiBr **b)** $SiCl_4$ **c)** BF_3 **d)** CaO

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 2.14 ¿Cuál de los siguientes dibujos es más probable que represente un compuesto iónico y cuál uno molecular? Explique su respuesta.



a) **b)**

2.9 | ÁCIDOS Y BASES

Entre los muchos iones que estudiaremos en este libro, dos de los más importantes son el catión hidrógeno (H^+) y el anión hidróxido (OH^-). Como un *átomo* de hidrógeno contiene un protón y un electrón, el *catión* hidrógeno es simplemente un protón. En contraste, el ion hidróxido es un anión poliatómico en el que un átomo de oxígeno está enlazado en forma covalente con un átomo de hidrógeno. Aunque gran parte del capítulo 14 se dedica a la química de los iones H^+ y OH^-, será útil dar ahora un vistazo preliminar a estas dos especies.

La importancia del catión H^+ y el anión OH^- es que son fundamentales para el concepto de *ácidos* y *bases*. De hecho, una definición útil para **ácido** es que se trata de una sustancia que proporciona iones H^+ cuando se disuelve en agua, en tanto que una **base** es aquella sustancia que proporciona iones OH^- cuando se disuelve en agua.

Ácido Sustancia que proporciona iones H^+ en agua: HCl, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4

Base Sustancia que proporciona iones OH^- en agua: NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$

Los ácidos clorhídrico (HCl), nítrico (HNO_3), sulfúrico (H_2SO_4) y fosfórico (H_3PO_4) están entre los ácidos más comunes. Cuando cualquiera de estas sustancias se disuelve en agua, se forman iones H^+, junto con el anión correspondiente. Por ejemplo, el HCl genera iones H^+ y iones Cl^- cuando se disuelve en agua. En ocasiones se agrega la notación (*ac*) para indicar que los iones están en disolución acuosa. De la misma forma, es frecuente que se escriban las notaciones (*g*) para gas, (*l*) para líquido o (*s*) para un sólido, con la finalidad de indicar el estado de agregación de los reactivos o productos. Por ejemplo, el HCl puro es un gas, HCl(*g*), y el HNO_3 puro es un líquido, $HNO_3(l)$.

En función de su estructura, ácidos diferentes proporcionan distintos números de iones H^+. Los ácidos clorhídrico y nítrico proporcionan cada uno un ion H^+ por molécula; el ácido sulfúrico, dos iones H^+ por molécula; y el ácido fosfórico, tres iones H^+ por molécula.

$$\text{Ácido clorhídrico: } HCl(g) \xrightarrow{\text{Se disuelve en } H_2O} H^+(ac) + Cl^-(ac)$$

$$\text{Ácido nítrico: } HNO_3(l) \xrightarrow{\text{Se disuelve en } H_2O} H^+(ac) + NO_3^-(ac)$$

$$\text{Ácido sulfúrico: } H_2SO_4(l) \xrightarrow{\text{Se disuelve en } H_2O} H^+(ac) + HSO_4^-(ac)$$

$$HSO_4^-(ac) \longrightarrow H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac)$$

$$\text{Ácido fosfórico: } H_3PO_4(l) \xrightarrow{\text{Se disuelve en } H_2O} H^+(ac) + H_2PO_4^-(ac)$$

$$H_2PO_4^-(ac) \longrightarrow H^+(ac) + HPO_4^{2-}(ac)$$

$$HPO_4^{2-}(ac) \longrightarrow H^+(ac) + PO_4^{3-}(ac)$$

El hidróxido de sodio (NaOH, también conocido como *lejía* o *sosa cáustica*), el hidróxido de potasio (KOH, conocido como *potasa cáustica*) y el hidróxido de bario [$Ba(OH)_2$] son ejemplos de bases. Cuando cualquiera de esos compuestos se disuelve en agua, quedan en disolución aniones OH^- junto con el catión metálico correspondiente. El hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio aportan un ion OH^- cada uno y el hidróxido de bario proporciona dos iones OH^-, como lo indica su fórmula.

$$\text{Hidróxido de sodio: } NaOH(s) \xrightarrow{\text{Se disuelve en } H_2O} Na^+(ac) + OH^-(ac)$$

$$\text{Hidróxido de potasio: } KOH(s) \xrightarrow{\text{Se disuelve en } H_2O} K^+(ac) + OH^-(ac)$$

$$\text{Hidróxido de bario: } Ba(OH)_2(s) \xrightarrow{\text{Se disuelve en } H_2O} Ba^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac)$$

PROBLEMA 2.15 ¿Cuáles de los siguientes compuestos son ácidos y cuáles bases? Explique su respuesta.

a) HF **b)** $Ca(OH)_2$ **c)** LiOH **d)** HCN

2.10 NOMENCLATURA DE LOS COMPUESTOS QUÍMICOS

En los inicios de la química, cuando se conocían pocas sustancias, era frecuente que a los compuestos recién descubiertos se les dieran nombres extravagantes, como morfina, cal viva, potasa y ácido barbitúrico (de este último se dice que su descubridor le dio ese nombre en honor de una de sus amigas llamada Bárbara), por mencionar algunos. Hoy, con más de 30 millones de compuestos conocidos, habría un caos si no se empleara un método sistemático para darles nombre. Cada compuesto químico debe recibir un nombre que no sólo lo defina en forma única, sino también que permita que los químicos (y las computadoras) conozcan su estructura química.

Diferentes clases de compuestos reciben su nombre según reglas distintas. Por ejemplo, la sal de mesa se llama *cloruro de sodio* por su fórmula NaCl, pero el azúcar de mesa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) recibe el de *β*-D-*fructofuranosil*-*α*-D-*glucopiranósido*, por la existencia de reglas especiales para los carbohidratos. (Los compuestos orgánicos con frecuencia tienen estructuras y nombres muy complejos). Comenzaremos por saber cómo llamar a los compuestos binarios —aquellos formados sólo por dos elementos— y presentaremos reglas adicionales cuando surja la necesidad.



▲ La morfina, agente que calma el dolor y se encuentra en la amapola, recibió su nombre en honor de Morfeo, el dios griego de los sueños.

Nomenclatura de los compuestos iónicos binarios

Los compuestos iónicos binarios se nombran identificando primero al ion negativo y después al positivo. El ion positivo toma el mismo nombre del elemento; el ion negativo toma la primera parte de su nombre del elemento seguido de la terminación *uro*. Por ejemplo, el KBr se llama bromuro de potasio –*bromuro*, por el ion negativo Br^- derivado del elemento *bromo*, y *potasio*, por el ion K^+. La figura 2.11 muestra algunos iones comunes de los grupos representativos, en tanto que la figura 2.12 presenta los iones comunes de los metales de transición.

LiF	$CaBr_2$	$AlCl_3$
Fluoruro de litio	Bromuro de calcio	Cloruro de aluminio

Hay varios puntos interesantes respecto de la figura 2.11. Por ejemplo, observe que los metales tienden a formar cationes y los no metales, aniones, como se dijo en la sección 2.8. También note que los elementos que pertenecen a un mismo grupo de la tabla periódica forman iones similares y que la carga del ion depende del número del grupo. Los metales de los grupos representativos, por lo general, forman cationes cuya carga es igual al número del grupo. Los elementos del grupo 1A forman iones monopositivos (M^+, donde M es un metal), los del grupo 2A forman iones doblemente positivos (M^{2+}) y los del grupo 3A forman iones triplemente positivos (M^{3+}). Por lo general, los elementos no metálicos de los grupos representativos forman aniones cuya carga es igual al número del grupo (con nomenclatura de números y letras) menos ocho. Así, los elementos del grupo 6A forman iones doblemente negativos ($6 - 8 = -2$), los elementos del grupo 7A forman iones mononegativos ($7 - 8 = -1$), en tanto que los del grupo 8A no forman iones ($8 - 8 = 0$).

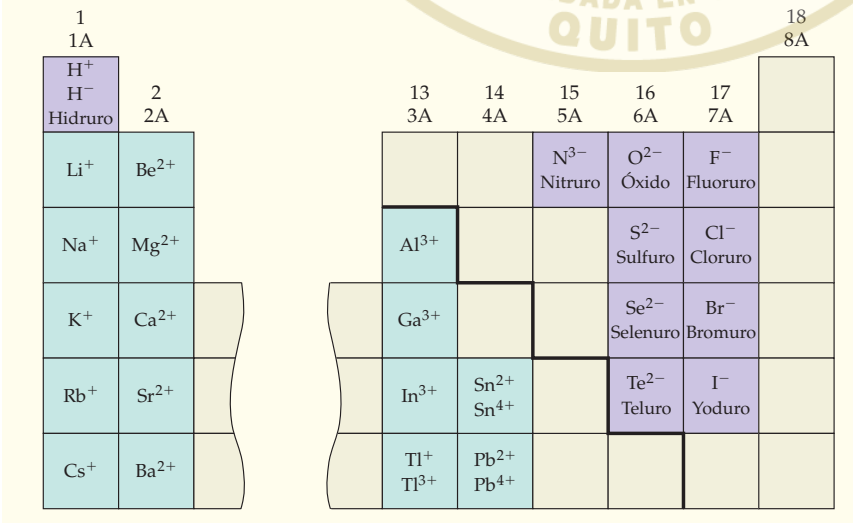


FIGURA 2.11
Cationes (verde) y aniones (púrpura) de los grupos representativos. Un catión toma el mismo nombre que el del elemento del que se deriva; el nombre del anión adopta la terminación *uro*.

VETERINARIA CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SAPIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

FIGURA 2.12
Iones comunes de los metales de transición. Sólo se muestran aquellos que existen en disolución acuosa.

3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B
Sc^{3+}	Ti^{3+}	V^{3+}	Cr^{2+} Cr^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{2+} Fe^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Y^{3+}					Ru^{3+}	Rh^{3+}	Pd^{2+}	Ag^{+}	Cd^{2+}
La^{3+}									Hg^{2+}



▲ Los cristales de cloruro de hierro(II) tetrahidratado son verdosos y los del cloruro de hierro(III) hexahidratado son de color café amarillento.

Observe que tanto en la figura 2.11 como en la 2.12 ciertos metales forman más de un tipo de catión. El hierro, por ejemplo, forma el ion doblemente cargado Fe^{2+} y el triplemente cargado Fe^{3+}. Al dar nombre a estos iones, los diferenciamos utilizando un número romano entre paréntesis para indicar el número de cargas. Así, el $FeCl_2$ se llama cloruro de hierro(II) y el $FeCl_3$ es cloruro de hierro(III). Alternativamente, un método más antiguo diferencia los iones empleando el nombre en latín del elemento (*ferrum*, en el caso del hierro) junto con la terminación *oso* para el ion con carga más baja e *ico* para el ion con carga mayor. Así, en ocasiones se llama al $FeCl_2$, cloruro ferroso y al $FeCl_3$ cloruro férrico. Aunque aún se emplea este antiguo sistema de nomenclatura, en la actualidad está quedando en desuso, por lo que no se empleará en este libro.

Fe^{2+}	Fe^{3+}	Sn^{2+}	Sn^{4+}
ion hierro(II)	ion hierro(III)	ion estaño(II)	ion estaño(IV)
ion ferroso	ion férrico	ion estannoso	ion estánnico
(Del latín *ferrum* = hierro)		(Del latín *stannum* = estaño)	

En cualquier compuesto eléctricamente neutro, el número total de cargas positivas debe ser igual al de las negativas. Así, en un compuesto binario es posible conocer el número de cargas positivas de un catión con el conteo del número de cargas negativas en el anión (o aniones) asociado(s). Por ejemplo, en el $FeCl_2$, el ion hierro debe ser Fe(II), porque hay dos iones Cl^- asociados a él. En forma similar, en el $TiCl_3$, el ion titanio es Ti(III) porque hay tres iones Cl^- asociados a él. Por regla general, se utiliza un número romano para nombrar a los compuestos de los metales de transición con la finalidad de evitar ambigüedades. Además, los metales de grupos representativos —como el estaño (Sn), talio (Tl) y plomo (Pb)— forman más de un tipo de ion, por lo cual se usan números romanos al nombrar a sus compuestos. Los metales en los grupos 1A y 2A sólo forman un tipo de catión, por lo que en ese caso no son necesarios los números romanos.

EJEMPLO RESUELTO 2.9

NOMENCLATURA DE COMPUESTOS IÓNICOS BINARIOS

Dé los nombres sistemáticos para los siguientes compuestos:

a) $BaCl_2$ **b)** $CrCl_3$ **c)** PbS **d)** Fe_2O_3

ESTRATEGIA

Determine la carga positiva de cada catión, contando el número de cargas negativas en el anión (o aniones) asociado(s). Si no está seguro, consulte las figuras 2.11 y 2.12.

SOLUCIÓN

a) Cloruro de bario — No es necesario un número romano porque el bario, elemento del grupo 2A, sólo forma al Ba^{2+}.

b) Cloruro de cromo(III) — Se necesita el número romano (III) para especificar la carga 3+ del cromo (un metal de transición).

c) Sulfuro de plomo(II) — El anión sulfuro (S^{2-}) tiene una carga doblemente negativa, por lo que el catión plomo debe ser doblemente positivo.

d) Óxido de hierro(III) — Los tres aniones óxido (O^{2-}) aportan una carga total negativa de 6−, de manera que los dos cationes hierro deben tener una carga total de 6+. Así, cada uno es Fe(III).

EJEMPLO RESUELTO 2.10

CONVERSIÓN DE NOMBRES EN FÓRMULAS

Escriba fórmulas para los siguientes compuestos:

a) Fluoruro de magnesio **b)** Óxido de estaño(IV) **c)** Sulfuro de hierro(III)

ESTRATEGIA

Para los compuestos de los metales de transición, la carga del catión está indicada por el número romano en el nombre. Si se conoce el número de cargas positivas, entonces se puede obtener el número de cargas negativas requeridas para los aniones asociados.

SOLUCIÓN

a) MgF_2 El magnesio (grupo 2A) sólo forma un catión 2+, por lo que debe haber dos iones fluoruro (F^-) para balancear esa carga.

b) SnO_2 El estaño(IV) tiene una carga de 4+, por lo que debe haber dos iones óxido (O^{2-}) para balancearla.

c) Fe_2S_3 El hierro(III) tiene una carga de 3+ y el ion sulfuro una carga de 2− (S^{2-}), por lo que debe haber dos hierros y tres sulfuros.

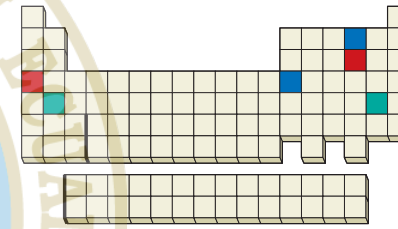
PROBLEMA 2.16 Escriba los nombres sistemáticos de los siguientes compuestos:

a) CsF **b)** K_2O **c)** CuO **d)** BaS **e)** $BeBr_2$

PROBLEMA 2.17 Escriba las fórmulas para los siguientes compuestos:

a) Cloruro de vanadio(III) **b)** Óxido de manganeso(IV)

c) Sulfuro de cobre(II) **d)** Óxido de aluminio

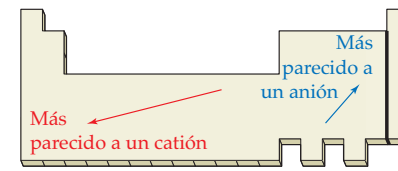


PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 2.18 En la tabla periódica adyacente se presentan tres compuestos iónicos binarios: rojo con rojo, verde con verde y azul con azul. Mencione el nombre de cada uno y su fórmula probable.

Nomenclatura de compuestos moleculares binarios

Los compuestos moleculares binarios se nombran suponiendo que uno de los elementos del compuesto es un catión y que el otro es un anión. Como sucede con los compuestos iónicos, el elemento que funge como catión toma el nombre del elemento mismo y el que lo hace como anión adopta la terminación *uro*. Por ejemplo, el compuesto HF se llama *fluoruro de hidrógeno*.

HF El hidrógeno es más parecido a un catión porque se encuentra más a la izquierda de la tabla periódica y el fluoruro es más similar a un anión debido a que está más a la derecha. Entonces, el compuesto se llama *fluoruro de hidrógeno*.



En la sección 7.4 veremos una forma cuantitativa para decidir cuál elemento es más parecido a un catión y cuál a un anión, pero de momento consideremos que por lo general es posible decidirlo analizando las posiciones relativas de los elementos en la tabla periódica. Cuanto más a la izquierda y hacia bajo de la tabla periódica se encuentre un elemento, es más probable que sea parecido a un catión; cuanto más a la derecha y hacia arriba esté el elemento (excepto para los gases nobles), es más probable que sea como el anión del compuesto molecular.

Los siguientes ejemplos ilustran cómo se aplica esta generalización:

CO Monóxido de carbono (el C está en el grupo 4A; el O está en el grupo 6A)

CO_2 Dióxido de carbono

PCl_3 Tricloruro de fósforo (el P está en el grupo 5A; el Cl está en el grupo 7A)

SF_4 Tetrafluoruro de azufre (el S está en el grupo 6A; el F está en el grupo 7A)

N_2O_4 Tetróxido de dinitrógeno (el N está en el grupo 5A; el O está en el grupo 6A)

Como es frecuente que los no metales se combinen uno con otro en proporciones distintas para formar compuestos diferentes, por lo general se usan los prefijos numéricos incluidos en los nombres de los compuestos moleculares binarios para especificar cuántos átomos de cada tipo están presentes. Por ejemplo, el compuesto CO se conoce como

TABLA 2.2 Prefijos numéricos para nombrar a los compuestos

Prefijo	Significado
mono-	1
di-	2
tri-	3
tetra-	4
penta-	5
hexa-	6
hepta-	7
octa-	8
nona-	9
deca-	10

*mon*óxido de carbono, en tanto que el CO_2 recibe el nombre de *di*óxido de carbono. La tabla 2.2 incluye los prefijos numéricos más comunes. Observe que cuando el prefijo termina en *a* o en *o* (pero no en *i*) y el nombre del anión comienza con una vocal (*óxido*, por ejemplo), se eliminan la *a* o la *o* del prefijo para no tener juntas dos vocales en el nombre. Así, escribimos *monóxido* de carbono y no *monoóxido* para el CO, y *tetróxido* de dinitrógeno en vez de *tetraóxido* para el N_2O_4. Sin embargo, note que el prefijo *mono* no se utiliza para el átomo que se menciona primero: el CO_2 se llama dióxido de carbono y no dióxido de monocarbono.

EJEMPLO RESUELTO 2.11

NOMENCLATURA DE LOS COMPUESTOS MOLECULARES BINARIOS

Mencione los nombres sistemáticos de los siguientes compuestos:

a) PCl_3 **b)** N_2O_3 **c)** P_4O_7 **d)** BrF_3

ESTRATEGIA

Consulte una tabla periódica para ver cuál elemento de cada compuesto funge como catión (cuanto más a la izquierda o más abajo) y cuál como anión (cuanto más a la derecha o más arriba). Después indique el nombre del compuesto; para ello, use el prefijo numérico apropiado.

SOLUCIÓN

a) Tricloruro de fósforo **b)** Trióxido de dinitrógeno
c) Heptóxido de tetrafósforo **d)** Trifluoruro de bromo

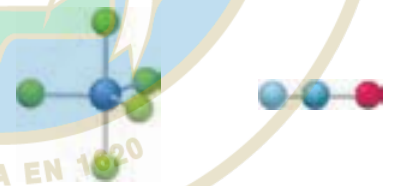
PROBLEMA 2.19 Dé los nombres sistemáticos para los siguientes compuestos:

a) NCl_3 **b)** P_4O_6 **c)** S_2F_2 **d)** SeO_2

PROBLEMA 2.20 Escriba fórmulas para los compuestos con los siguientes nombres:

a) Dicloruro de diazufre
b) Monocloruro de yodo
c) Triyoduro de nitrógeno

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 2.21 Mencione los nombres sistemáticos para los siguientes compuestos:



Púrpura = P, verde = Cl Azul = N, rojo = O
a) **b)**

Nomenclatura de compuestos que contienen iones poliatómicos

Los compuestos iónicos que contienen iones poliatómicos (sección 2.8) reciben su nombre de la misma manera que los compuestos iónicos binarios: primero se nombra al anión y luego al catión. Por ejemplo, $Ba(NO_3)_2$ se conoce como *nitrato de bario* porque Ba^{2+} es el catión y el anión poliatómico NO_3^- recibe el nombre de *nitrato*. Por desgracia, no hay un modo sencillo de dar nombre a los iones poliatómicos en sí, por lo que es necesario memorizar los nombres, las fórmulas y las cargas de los más comunes, mismos que se muestran en la tabla 2.3. El ion amonio (NH_4^+) es el único catión en la lista; todos los demás son aniones.

Varios aspectos sobre los iones de la tabla 2.3 necesitan mención especial. En primer lugar, observe que los nombres de la mayoría de esos iones poliatómicos terminan en *ito* o en *ato*; sólo el cianuro (CN^-), el hidróxido (OH^-), y el peróxido (O_2^{2-}) tienen las terminaciones *uro* e *ido*. En segundo lugar, varios de los iones forman series de **oxianiones**, en los que un

TABLA 2.3 Algunos iones poliatómicos comunes

Fórmula	Nombre	Fórmula	Nombre
Catión		**Aniones con una sola carga (continuación)**	
NH_4^+	Amonio	NO_2^-	Nitrito
		NO_3^-	Nitrato
Aniones con una sola carga			
$CH_3CO_2^-$	Acetato	**Aniones con dos cargas**	
CN^-	Cianuro	CO_3^{2-}	Carbonato
ClO^-	Hipoclorito	CrO_4^{2-}	Cromato
ClO_2^-	Clorito	$Cr_2O_7^{2-}$	Dicromato
ClO_3^-	Clorato	O_2^{2-}	Peróxido
ClO_4^-	Perclorato	HPO_4^{2-}	Hidrogenofosfato
$H_2PO_4^-$	Dihidrógeno-fosfato	SO_3^{2-}	Sulfito
HCO_3^-	Hidrogenocarbonato (o bicarbonato)	SO_4^{2-}	Sulfato
		$S_2O_3^{2-}$	Tiosulfato
HSO_4^-	Hidrógeno sulfato (o bisulfato)	**Anión con triple carga**	
OH^-	Hidróxido	PO_4^{3-}	Fosfato
MnO_4^-	Permanganato		

átomo de un elemento dado se combina con números diferentes de átomos de oxígeno, por ejemplo, hipoclorito (ClO^-), clorito (ClO_2^-), clorato (ClO_3^-) y perclorato (ClO_4^-). Cuando en una serie sólo hay dos oxianiones, como en el sulfito (SO_3^{2-}) y el sulfato (SO_4^{2-}), el ion con menos oxígenos toma la terminación *ito* y el ion con más oxígenos, la terminación *ato*.

SO_3^{2-} ion sulf*ito* (menos oxígenos) SO_4^{2-} ion sulf*ato* (más oxígenos)
NO_2^- ion nitr*ito* (menos oxígenos) NO_3^- ion nitr*ato* (más oxígenos)

Cuando hay más de dos oxianiones en una serie, se usa el prefijo *hipo* (que significa "menos que") para el ion con menos oxígenos, y el prefijo *per* (que significa "más que"), para el ion con más oxígenos.

ClO^- Ion *hipo*clorito (menos oxígenos que el clorito)
ClO_2^- Ion clorito
ClO_3^- Ion clorato
ClO_4^- Ion *per*clorato (más oxígenos que el clorato)

En tercer lugar, observe que varios pares de iones están relacionados por la presencia o ausencia de un hidrógeno. El anión hidrogenocarbonato (HCO_3^-) difiere del anión carbonato (CO_3^{2-}) por la presencia de un H^+ y el anión hidrogenosulfato (HSO_4^-) del anión sulfato (SO_4^{2-}), por la misma razón. En ocasiones se utiliza el prefijo *bi* para nombrar al ion que tiene el hidrógeno adicional, aunque esta forma está entrando en desuso; por ejemplo, el $NaHCO_3$ en ocasiones recibe el nombre de bicarbonato de sodio.

HCO_3^- ion hidrogenocarbonato (*bi*carbonato) CO_3^{2-} ion carbonato
HSO_4^- ion hidrogenosulfato (*bi*sulfato) SO_4^{2-} ion sulfato

EJEMPLO RESUELTO 2.12

NOMENCLATURA DE COMPUESTOS CON IONES POLIATÓMICOS

Mencione los nombres sistemáticos de los siguientes compuestos:

a) $LiNO_3$ **b)** $KHSO_4$ **c)** $CuCO_3$ **d)** $Fe(ClO_4)_3$

ESTRATEGIA

Deben memorizarse los nombres y las cargas de los iones poliatómicos comunes. Si necesita ayuda consulte la tabla 2.3.

continúa en la siguiente página

SOLUCIÓN

a)	Nitrato de litio	El litio (grupo 1A) sólo forma el ion Li^+, por lo que no necesita un número romano.
b)	Hidrogenosulfato de potasio	El potasio (grupo 1A) sólo forma el ion K^+.
c)	Carbonato de cobre(II)	El ion carbonato sólo tiene una carga 2−, por lo que el cobre debe tener una carga 2+. Se necesita un número romano porque el cobre, un metal de transición, puede formar más de un ion.
d)	Perclorato de hierro(III)	Hay tres iones de perclorato, cada uno con una carga 1−, por lo que el hierro debe tener una carga de 3+.

EJEMPLO RESUELTO 2.13

ENCUENTRE LAS FÓRMULAS DE COMPUESTOS CON IONES POLIATÓMICOS

Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos:

a) Hipoclorito de potasio **b)** Cromato de plata(I)
c) Carbonato de hierro(III)

SOLUCIÓN

a)	KClO	El potasio sólo forma el ion K^+, por lo que sólo se necesita un ion ClO^-.
b)	Ag_2CrO_4	El ion poliatómico cromato tiene una carga 2−, de manera que son necesarios dos iones Ag^+.
c)	$Fe_2(CO_3)_3$	El hierro(III) tiene una carga de 3+ y el ion poliatómico carbonato una de 2−, de manera que debe haber dos iones de hierro y tres de carbonato. El ion poliatómico carbonato se escribe entre paréntesis para indicar que hay tres de ellos.

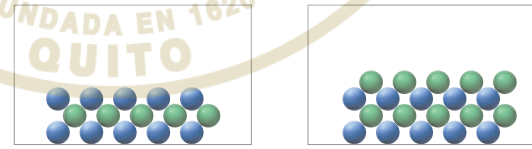
PROBLEMA 2.22 Dé los nombres sistemáticos de los siguientes compuestos:

a) $Ca(ClO)_2$ **b)** $Ag_2S_2O_3$ **c)** NaH_2PO_4
d) $Sn(NO_3)_2$ **e)** $Pb(CH_3CO_2)_4$ **f)** $(NH_4)_2SO_4$

PROBLEMA 2.23 Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos:

a) Fosfato de litio **b)** Hidrogenosulfato de magnesio
c) Nitrato de manganeso(II) **d)** Sulfato de cromo(III)

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 2.24 Los siguientes dibujos son de compuestos iónicos sólidos; en ellos las esferas verdes representan los cationes y las azules, los aniones.



1) **2)**

¿Cuáles de las siguientes fórmulas son consistentes con cada dibujo?

a) LiBr **b)** $NaNO_2$ **c)** $CaCl_2$ **d)** K_2CO_3 **e)** $Fe_2(SO_4)_3$

Nomenclatura de ácidos

La mayoría de los ácidos son **oxoácidos** (u **oxiácidos**) es decir, contienen oxígeno, además de hidrógeno y otro elemento. Cuando se disuelve en agua, un oxiácido produce uno o más iones H^+ y un oxianión como los que se listan en la tabla 2.4.

Los nombres de los oxiácidos se relacionan con los de los oxianiones correspondientes cambiando la terminación *ito* o *ato* del nombre del anión por la palabra *ácido* y las terminaciones *oso* o *ico*, respectivamente. En otras palabras, el nombre del ácido con menos oxígenos termina en *oso* y el del que tiene más oxígenos, en *ico*. Por ejemplo, el

TABLA 2.4 Algunos oxiácidos comunes y sus aniones

Oxiácido		Oxianión	
HNO_2	Ácido nitr*oso*	NO_2^-	Ion nitr*ito*
HNO_3	Ácido nítr*ico*	NO_3^-	Ion nitr*ato*
H_3PO_4	Ácido fosfór*ico*	PO_4^{3-}	Ion fosf*ato*
H_2SO_3	Ácido sulfur*oso*	SO_3^{2-}	Ion sulf*ito*
H_2SO_4	Ácido sulfúr*ico*	SO_4^{2-}	Ion sulf*ato*
HClO	Ácido *hipocloroso*	ClO^-	Ion *hipoclorito*
$HClO_2$	Ácido cloroso	ClO_2^-	Ion clor*ito*
$HClO_3$	Ácido clór*ico*	ClO_3^-	Ion clor*ato*
$HClO_4$	Ácido *per*clór*ico*	ClO_4^-	Ion *per*clor*ato*

compuesto HNO_2 se llama *ácido nitroso*, porque tiene menos oxígenos y en disolución acuosa produce el ion nitr*ito* (NO_2^-), en tanto que el HNO_3 se conoce como *ácido nítrico*, ya que cuenta con más oxígenos y en disolución acuosa produce el ion nitr*ato* (NO_3^-).

El *ácido* nitr*oso* da el *ion* nitr*ito*

$$HNO_2(ac) \longrightarrow H^+(ac) + NO_2^-(ac)$$

El *ácido* nítr*ico* da el *ion* nitr*ato*

$$HNO_3(ac) \longrightarrow H^+(ac) + NO_3^-(ac)$$

En forma similar, el ácido hipocloro*so* produce el ion hipoclor*ito*; el ácido cloro*so*, el ion clor*ito*; el ácido clór*ico*, el ion clor*ato*, y el ácido perclór*ico*, el ion perclor*ato* (tabla 2.4).

Además de los oxiácidos, hay un número menor de otros ácidos como el HCl, que no contienen oxígeno. Aunque el compuesto gaseoso puro HCl se conoce como cloruro de hidrógeno, de acuerdo con las reglas para los compuestos binarios, la disolución acuosa se denomina *ácido clorhídrico*, HCl(*ac*). Lo mismo se aplica para otros ácidos que no contienen oxígeno. En tales casos se emplean la palabra *ácido*, un prefijo con la raíz del nombre del elemento y la terminación *hídrico*, para la disolución acuosa.

Cloruro de hidrógeno $HCl(g) \xrightarrow{\text{Se disuelve en agua}} HCl(ac)$ *Ácido clorhídrico*

Bromuro de hidrógeno $HBr(g) \xrightarrow{\text{Se disuelve en agua}} HBr(ac)$ *Ácido bromhídrico*

EJEMPLO RESUELTO 2.14

NOMENCLATURA DE ÁCIDOS

Mencione el nombre de los siguientes ácidos:

a) HBrO(*ac*) **b)** HCN(*ac*)

ESTRATEGIA

Para dar nombre a un ácido, observe la fórmula y decida si el compuesto es un oxiácido. Si lo es, el nombre debe reflejar el número de átomos de oxígeno, de acuerdo con la tabla 2.4. Si el compuesto no es un oxiácido, su nombre se forma con la palabra *ácido*, *la raíz del nombre del elemento unido al hidrógeno* y la terminación *hídrico*.

SOLUCIÓN

a) Este compuesto es un oxiácido que produce el ion hipobromito (BrO^-) cuando se disuelve en agua. Su nombre es ácido hipobromoso.

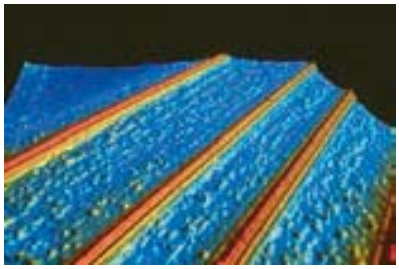
b) Este compuesto no es un oxiácido, pero produce el ion cianuro si se disuelve en agua. Como gas puro, el HCN se llama cianuro de hidrógeno. En disolución acuosa se denomina ácido cianhídrico.

PROBLEMA 2.25 Mencione el nombre de los siguientes ácidos:

a) HIO_4 **b)** $HBrO_2$ **c)** H_2CrO_4

UNIVERSIDAD DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

¿Son reales los átomos?



▲ Una imagen de alambres delgados, con espesor de sólo 10 átomos, colocados sobre una superficie de silicio. La imagen se obtuvo con un microscopio de barrido de efecto túnel.

La teoría atómica de la materia es el corazón de la química. Los químicos explican toda reacción química y cada una de las leyes que describen el comportamiento de la materia en términos de átomos. Pero, ¿cómo sabemos que los átomos son reales? La mejor respuesta para este problema es que ahora es posible "ver" átomos individuales con un instrumento novedoso llamado *microscopio de barrido de efecto túnel* (*STM*, por las siglas de *scanning tunneling microscope*). Fue inventado en 1981 por un equipo de investigadores de la corporación IBM; este microscopio especial ha logrado aumentos de hasta *10 millones de veces*, lo que permite que los químicos "vean" átomos individuales de manera directa.

El principio que subyace en la operación de un STM se ilustra en la figura 2.13. Una sonda fina de tungsteno, cuya punta tiene apenas el diámetro de uno o dos átomos, se coloca cerca de la superficie de la muestra y se aplica un pequeño voltaje. Cuando la punta está a unos cuantos diámetros atómicos de la muestra, una pequeña corriente eléctrica fluye de la muestra a la sonda en un proceso que se denomina *túnel (o tunelado) de electrones*. La intensidad del flujo de corriente es sumamente sensible a la distancia entre la muestra y la sonda, que varía hasta 1000 veces en una distancia de sólo 100 pm (menos de un diámetro atómico). Al pasar la sonda sobre la muestra mientras se mueve hacia arriba y hacia abajo sobre los átomos individuales con la finalidad de mantener constante el flujo de corriente, se obtiene un mapa en dos dimensiones de la trayectoria de la sonda. De esta forma, si se mueve la sonda hacia delante y atrás en una serie de trayectorias paralelas muy cercanas, es posible construir una imagen en tres dimensiones de la superficie.

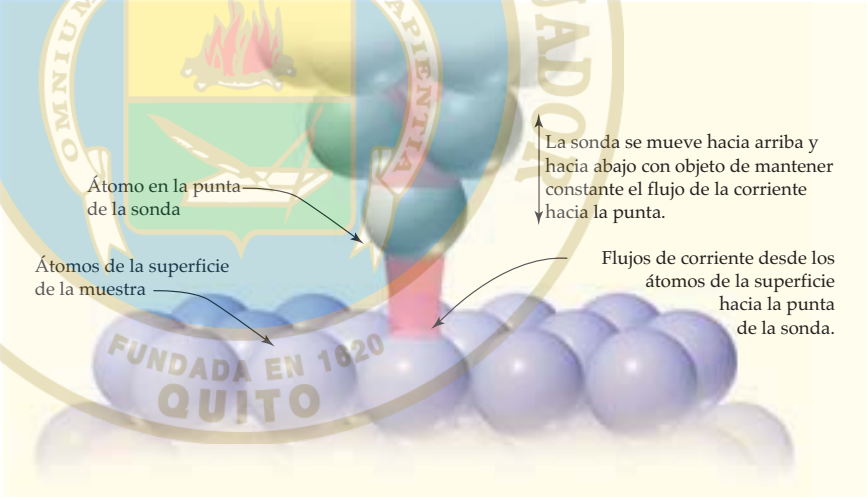


FIGURA 2.13
Un microscopio de barrido de efecto túnel funciona cuando se mueve una sonda sumamente fina a lo largo de la superficie de una muestra mientras se aplica un voltaje pequeño y se mide el flujo de la corriente entre los átomos de la muestra y el átomo en la punta de la sonda. Al subir y bajar la sonda para mantener constante el flujo de la corriente conforme la punta pasa sobre los átomos se obtiene un mapa de la superficie.

La clase de imagen que produce un microscopio de barrido de efecto túnel es muy diferente de la que vemos. Una imagen visual normal resulta cuando la luz del Sol u otra fuente se refleja en un objeto, llega a la retina de nuestro ojo y se convierte en señales eléctricas que el cerebro se encarga de procesar. En contraste, la imagen que se obtiene con un microscopio de barrido de efecto túnel es una gráfica de datos tridimensionales generada por computadora que usa un flujo de corriente en túnel para simular la percepción de profundidad. La naturaleza de la imagen generada por computadora depende de la identidad de las moléculas o los átomos de la superficie, de la precisión con que esté elaborado el extremo de la sonda, de cómo se manipulen los datos y de otras variables experimentales.

El microscopio de barrido de efecto túnel se usa comúnmente en estudios de química de superficies. Con él es posible estudiar procesos tales como el depósito de capas monomoleculares sobre superficies suaves, probar la naturaleza de catalizadores industriales y examinar la corrosión de los metales. También ofrece la posibilidad de determinar estructuras biológicas complejas.

PROBLEMA 2.26 ¿En qué difiere la imagen que se obtiene con un microscopio de barrido de efecto túnel de aquella que produce el microscopio óptico habitual?

UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

RESUMEN

Los **elementos** están constituidos por partículas diminutas llamadas **átomos**, que se combinan en relaciones numéricas sencillas de acuerdo con la **ley de proporciones múltiples**. Los átomos están compuestos de tres partículas fundamentales: los **protones**, que tienen carga positiva, y los **electrones,** con la carga negativa, mientras que los **neutrones,** como su nombre lo indica, son neutros. De acuerdo con el modelo nuclear de un átomo, propuesto por Ernest Rutherford, los protones y los neutrones se agrupan en un espacio denso llamado **núcleo**, en tanto que los electrones se mueven alrededor de éste a una distancia relativamente grande.

Los elementos difieren uno de otro de acuerdo con el número de protones que contienen sus átomos, valor que se conoce como **número atómico (*Z*)** del elemento. La suma de los protones y los neutrones de un átomo es su **número de masa (*A*)**. Aunque todos los átomos de un elemento específico tienen el mismo número atómico, átomos diferentes de un elemento pueden tener distintos números de masa, lo que depende del número de neutrones que tengan. Los átomos con números atómicos idénticos, pero números de masa diferentes, se llaman **isótopos**. Las masas atómicas se expresan en **unidades de masa atómica (uma)**. Una uma se define como 1/12 de la masa de un átomo de ^{12}C. Como los protones y los neutrones tienen una masa de aproximadamente 1 uma, la masa de un átomo en unidades de masa atómica (la masa isotópica) está cerca, numéricamente, del número de masa atómica. La **masa atómica** de un elemento es un promedio ponderado de las masas de los isótopos que existen en la naturaleza.

La mayoría de sustancias que existen en la Tierra son **compuestos químicos**, que se forman cuando los átomos de dos o más elementos se combinan durante una **reacción química**. Los átomos de un compuesto se mantienen unidos por uno de los dos principales tipos de **enlace químico**. Los **enlaces covalentes** se forman cuando dos átomos comparten electrones para dar origen a una entidad nueva de materia llamada **molécula**. Los **enlaces iónicos** se forman cuando un átomo transfiere por completo uno o más electrones a otro átomo, lo que da por resultado la formación de **iones**. Los iones con carga positiva (**cationes**) son atraídos con fuerza por iones con carga negativa (**aniones**) debido a fuerzas eléctricas.

El ion hidrógeno (H^+) y el ion **poliatómico** hidróxido (OH^-) son muy importantes en el estudio de la química, porque son fundamentales para la idea de ácidos y bases. De acuerdo con una de las definiciones más empleadas, un **ácido** es una sustancia que produce iones H^+ cuando se disuelve en agua y una **base** es una sustancia que genera iones OH^- si se disuelve en agua.

Los compuestos químicos reciben su nombre aplicando una serie de reglas sistemáticas. Los compuestos iónicos binarios se nombran identificando primero al ion negativo y luego al positivo. Para nombrar a los compuestos moleculares binarios se hace algo similar. Se identifica qué elemento funge como "anión" y cuál como "catión". Los nombres de los compuestos con iones poliatómicos deben memorizarse, así como los de las fórmulas más comunes. La mayoría de ácidos son **oxiácidos,** y se nombran según el número de átomos de oxígeno que contienen.

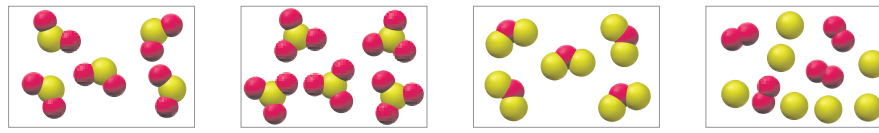
TÉRMINOS CLAVE

ácido *52*
anión *50*
átomo *35*
base *52*
catión *50*
compuesto químico *45*
ecuación química *45*
electrón *37*
enlace covalente *46*
enlace iónico *50*
enlace químico *46*
fórmula estructural *47*
fórmula condensada *45*
ion *50*
ion poliatómico *51*
isótopo *42*
ley de conservación de la masa *34*
ley de las proporciones definidas *35*
ley de las proporciones múltiples *36*
masa atómica *43*
mezcla *45*
mezcla heterogénea *46*
mezcla homogénea *46*
molécula *47*
neutrón *40*
núcleo *39*
número atómico (*Z*) *41*
número de masa (*A*) *41*
oxiácido *58*
oxianión *56*
protón *40*
reacción química *45*
sólido iónico *50*
unidad de masa atómica (uma) *43*

PROBLEMAS DE CONCEPTOS CLAVE

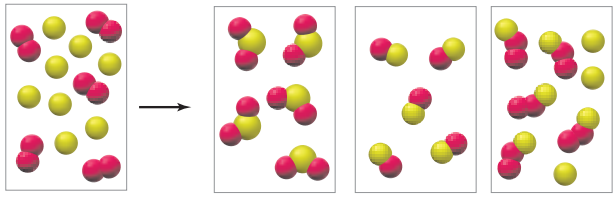
Los problemas 2.1 a 2.26 se localizan en el interior del capítulo.

2.27 Si las esferas amarillas representan átomos de azufre y las rojas, átomos de oxígeno, ¿cuáles de los siguientes dibujos representan un conjunto de moléculas de dióxido de azufre? ¿Cuál dibujo representa una mezcla?



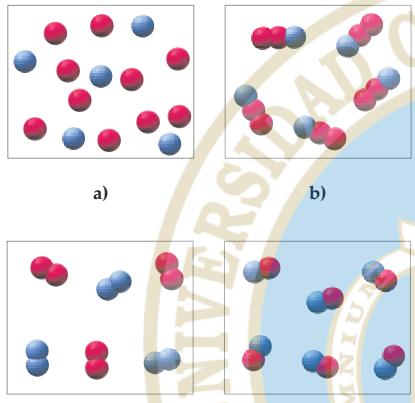
a) **b)** **c)** **d)**

2.28 Suponga que la mezcla de sustancias en el dibujo del inciso **a)** ilustra una reacción. ¿Cuál de los dibujos de los incisos **b)** a **d)** representa el producto de la reacción, de acuerdo con la ley de conservación de la masa?



a) **b)** **c)** **d)**

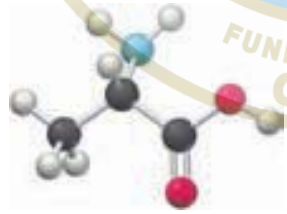
2.29 Si las esferas rojas y azules representan átomos de elementos diferentes, ¿cuáles de los siguientes dibujos ilustran la ley de las proporciones múltiples?



a) **b)** **c)** **d)**

2.30 Señale las fórmulas moleculares correspondientes a cada una de las representaciones de esferas y líneas que se muestran a continuación (rojo = O, gris = C, azul = N, marfil = H). Al escribir la fórmula, anote los elementos en orden alfabético.

a) Alanina (un aminoácido)



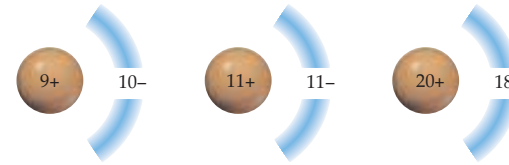
b) Etilenglicol (anticongelante para automóviles)



c) Ácido acético (vinagre)



2.31 ¿Cuál de los dibujos que siguen representa a un átomo de Na? ¿A un ion Ca^{2+}? ¿A un ion F^-?



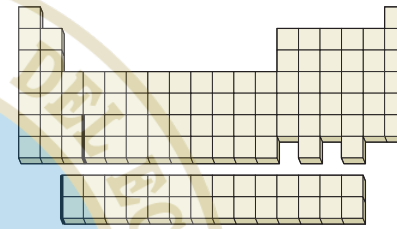
a) **b)** **c)**

2.32 Indique en qué lugar de la tabla periódica se encuentran los siguientes elementos:

(a) Elementos que comúnmente forman aniones

(b) Elementos que comúnmente forman cationes

(c) Elementos que por lo común forman enlaces covalentes



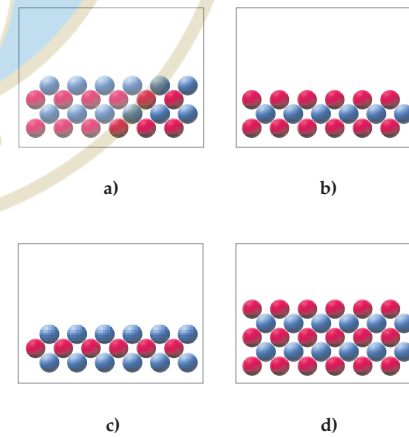
2.33 En los siguientes dibujos, las esferas rojas representan cationes y las azules, aniones. Relacione cada uno de los dibujos de los incisos **a)** a **d)** con los siguientes compuestos iónicos:

a) $Ca_3(PO_4)_2$

b) Li_2CO_3

c) $FeCl_2$

d) $MgSO_4$



a) **b)** **c)** **d)**

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIBUS
FUNDADA EN 1620
QUITO

PROBLEMAS POR SECCIONES

Teoría atómica (secciones 2.2 a 2.6)

2.34 ¿Qué tiene que ver la teoría atómica de Dalton con la ley de conservación de la masa y la ley de las proporciones definidas?

2.35 ¿Cuál es la ley de las proporciones múltiples y cómo la predice la teoría atómica de Dalton?

2.36 El benceno, el etano y el etileno son sólo tres de un gran número de *hidrocarburos* (compuestos que contienen sólo carbono e hidrógeno). Demuestre que los datos que siguen son consistentes con la ley de las proporciones múltiples.

Compuesto	Masa del carbono en una muestra de 5.00 g	Masa del hidrógeno en una muestra de 5.00 g
Benceno	4.61 g	0.39 g
Etano	4.00 g	1.00 g
Etileno	4.29 g	0.71 g

2.37 Además de monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO_2), hay un tercer compuesto de carbono y oxígeno llamado *subóxido de carbono*. Si una muestra de subóxido de carbono de 2.500 g contiene 1.32 g de C y 1.18 g de O, demuestre que cumple la ley de las proporciones múltiples.

2.38 La masa atómica del carbono (12.011 uma) es aproximadamente 12 veces la del hidrógeno (1.008 uma).

a) Demuestre cómo se puede usar este conocimiento para calcular posibles fórmulas para el benceno, el etano y el etileno (problema 2.36).

b) Demuestre que su respuesta del inciso a) es consistente con las fórmulas reales del benceno (C_6H_6), del etano (C_2H_6) y del etileno (C_2H_4).

2.39 ¿Cuál es una posible fórmula del subóxido de carbono (problema 2.37)?

2.40 **a)** Si la masa promedio de un solo átomo de hidrógeno es de 1.67×10^{-24} g, ¿cuál es la masa en gramos de 6.02×10^{23} átomos de hidrógeno? ¿Cómo se compara su respuesta, numéricamente, con la masa atómica del hidrógeno?

b) Si la masa promedio de un solo átomo de oxígeno es de 26.558×10^{-24} g, ¿cuál es la masa, en gramos, de 6.02×10^{23} átomos de oxígeno? ¿Cómo se compara, en cuanto al número, esta respuesta con la masa atómica del oxígeno?

2.41 **a)** Si la masa atómica de un elemento es x, ¿cuál es la masa en gramos de 6.02×10^{23} átomos del elemento? (Véase el problema 2.40).

b) Si 6.02×10^{23} átomos del elemento Y tienen una masa de 83.80 g, ¿cuál es la identidad de Y?

2.42 Un compuesto binario de cinc y azufre contiene un 67.1% de cinc en masa. ¿Cuál es la relación de los átomos de cinc y azufre en el compuesto?

2.43 Hay dos compuestos binarios de titanio y cloro. Uno de ellos contiene un 31.04% de titanio en masa; el otro contiene un 74.76% de cloro en masa. ¿En qué proporción están presentes los átomos de titanio y cloro en los dos compuestos?

Elementos y átomos (secciones 2.3 a 2.6)

2.44 ¿Cuál es la diferencia entre el número atómico de un átomo y su número de masa?

2.45 ¿Cuál es la diferencia entre el número atómico de un elemento y su masa atómica?

2.46 ¿Qué es un isótopo?

2.47 El carbono 14 y el nitrógeno 14 tienen el mismo número de masa, pero son elementos diferentes. Explique por qué.

2.48 El subíndice que indica el número atómico de un átomo con frecuencia se elimina cuando se escribe un símbolo de un isótopo. Por ejemplo, no es raro que el $^{13}_{6}C$ se escriba como ^{13}C. ¿Por qué es permisible esto?

2.49 El yodo tiene una masa atómica *menor* que la del teluro (126.90 para el yodo contra 127.60 para el teluro), aun cuando tiene un número atómico *mayor* (53 para el yodo contra 52 para el teluro). Explique lo anterior.

2.50 Indique los nombres y los símbolos de los siguientes elementos:

a) Un elemento con número atómico 6

b) Un elemento con 18 protones en su núcleo

c) Un elemento con 23 electrones

2.51 Durante el desastre de Chernobil, Ucrania, en 1986, se produjeron grandes cantidades del isótopo radiactivo cesio 137. Escriba el símbolo de este isótopo.

2.52 Escriba los símbolos de los siguientes isótopos:

a) Radón 220

b) Polonio 210

c) Oro 197

2.53 Escriba los símbolos de los siguientes isótopos:

a) $Z = 58$ y $A = 140$

b) $Z = 27$ y $A = 60$

2.54 ¿Cuántos protones, neutrones y electrones hay en cada uno de los siguientes átomos?

a) $^{15}_{7}N$ **b)** $^{60}_{27}Co$

c) $^{131}_{53}I$ **d)** $^{142}_{58}Ce$

2.55 ¿Cuántos protones y neutrones hay en el núcleo de los siguientes átomos?

a) ^{27}Al **b)** ^{32}S

c) ^{64}Zn **d)** ^{207}Pb

2.56 Identifique los siguientes elementos:

a) $^{24}_{12}X$ **b)** $^{58}_{28}X$

c) $^{104}_{46}X$ **d)** $^{183}_{74}X$

2.57 Identifique los siguientes elementos:

a) $^{202}_{80}X$ **b)** $^{195}_{78}X$

c) $^{184}_{76}X$ **d)** $^{209}_{83}X$

2.58 Existen dos isótopos del boro en la naturaleza: ^{10}B (19.9%), con masa isotópica de 10.0129 uma, y ^{11}B (80.1%), con masa isotópica de 11.009 31 uma. ¿Cuál es la masa atómica del boro? Revise su respuesta con ayuda de la tabla periódica.

2.59 Existen dos isótopos de la plata en la naturaleza: ^{107}Ag (51.84%), con masa isotópica de 106.9051 uma, y ^{109}Ag (48.16%), con masa isotópica de 108.9048 uma. ¿Cuál es la masa atómica de la plata? Compruebe su respuesta consultando la tabla periódica.

2.60 Existen tres isótopos del magnesio en la naturaleza: ^{24}Mg (23.985 uma), con abundancia del 78.99%; ^{25}Mg (24.986 uma), con un 10.00% de abundancia, y un tercero, con un 11.01% de abundancia. Busque la masa atómica del magnesio y después calcule la masa del tercer isótopo.

2.61 Una muestra de silicio que existe en la naturaleza consiste en ^{28}Si (27.9769 uma), ^{29}Si (28.9765 uma) y ^{30}Si (29.9738

uma). Si la masa atómica del silicio es de 28.0855 uma y la abundancia natural del ^{29}Si es del 4.67%, ¿cuál es la abundancia en la naturaleza del ^{28}Si y del ^{30}Si?

Compuestos y mezclas, moléculas y iones (secciones 2.7 y 2.8)

2.62 ¿Cuáles de las siguientes mezclas son homogéneas y cuáles heterogéneas?
a) Agua turbia
b) Concreto
c) Pintura para muros
d) Bebida refrescante

2.63 ¿Cuáles de las siguientes mezclas son homogéneas?
a) Oro de 18 quilates
b) Vidrio para ventanas
c) Jugo de tomate
d) Aire licuado

2.64 ¿Cuál es la diferencia entre un átomo y una molécula? Dé un ejemplo de cada uno.

2.65 ¿En qué se diferencian una molécula y un ion? Dé un ejemplo de cada uno.

2.66 ¿Cuál es la diferencia entre un enlace covalente y un enlace iónico? Dé un ejemplo de cada uno.

2.67 ¿Cuál de los siguientes enlaces es probable que sea covalente y cuál iónico? Explique su respuesta.
a) B···Br
b) Na···Br
c) Br···Cl
d) O···Br

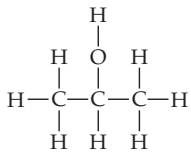
2.68 El símbolo CO representa al monóxido de carbono, pero el símbolo Co se utiliza para el elemento cobalto. Explique.

2.69 Corrija el error en cada una de las siguientes afirmaciones:
a) La fórmula del amoniaco es NH_3.
b) Las moléculas del cloruro de potasio tienen la fórmula KCl.
c) El Cl^- es un catión.
d) El CH_4 es un ion poliatómico.

2.70 ¿Cuántos protones y electrones hay en cada uno de los siguientes iones?
a) Be^{2+} **b)** Rb^+
c) Se^{2-} **d)** Au^{3+}

2.71 ¿Cuál es la identidad del elemento X en los siguientes iones?
a) X^{2+}, un catión que tiene 36 electrones
b) X^-, anión que tiene 36 electrones

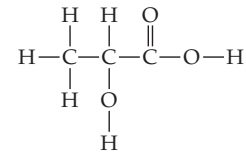
2.72 A continuación se muestra la fórmula estructural del alcohol isopropílico, mejor conocido como "alcohol para frotar". ¿Cuál es su fórmula condensada?



Alcohol isopropílico



2.73 El ácido láctico, compuesto que se encuentra tanto en la leche agria como en los músculos cansados, tiene la estructura que se muestra a continuación. ¿Cuál es su fórmula condensada?



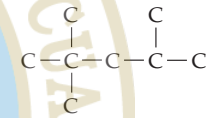
Ácido láctico



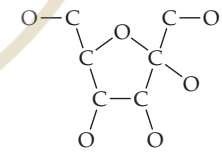
2.74 El butano, combustible usado en los encendedores desechables, tiene la fórmula C_4H_{10}. Los átomos de carbono están conectados en la secuencia C-C-C-C y cada carbono tiene cuatro enlaces covalentes. Dibuje la fórmula estructural del butano.

2.75 El ciclohexano, C_6H_{12}, es una materia prima importante que se usa en la síntesis industrial del nylon. Cada carbono tiene cuatro enlaces covalentes: dos con el hidrógeno y dos con los otros carbonos. Dibuje la fórmula estructural del ciclohexano.

2.76 El isooctano, sustancia presente en la gasolina de la que se deriva el término *octanaje*, tiene la fórmula C_8H_{18}. Cada carbono tiene cuatro enlaces covalentes y los átomos están conectados en la secuencia que se muestra. Dibuje la fórmula estructural completa del isooctano.



2.77 La fructosa, $C_6H_{12}O_6$, es el azúcar más dulce que se encuentra en la naturaleza y está presente en muchas frutas y bayas. Cada carbono tiene cuatro enlaces covalentes, cada oxígeno tiene dos enlaces covalentes, cada hidrógeno tiene un enlace covalente y los átomos están conectados en la secuencia que se indica. Dibuje la fórmula estructural completa de la fructosa.



Ácidos y bases (sección 2.9)

2.78 ¿Cuáles de los siguientes compuestos son ácidos y cuáles bases?
a) HI
b) CsOH
c) H_3PO_4
d) $Ba(OH)_2$
e) H_2CO_3

2.79 Para cada uno de los ácidos identificados en el problema 2.78, indique cuántos iones H^+ pueden ser donados por una molécula de ácido.

2.80 Identifique el anión que resulta cuando cada uno de los ácidos del problema 2.78 se disuelve en agua.

2.81 Identifique el catión que se origina si cada una de las bases del problema 2.78 se disuelve en agua.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SAPIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

Nomenclatura de los compuestos (sección 2.10)

2.82 Escriba las fórmulas de cada uno de los siguientes compuestos binarios:
a) Cloruro de potasio
b) Bromuro de estaño(II)
c) Óxido de calcio
d) Cloruro de bario
e) Hidruro de aluminio

2.83 Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos:
a) Acetato de calcio
b) Cianuro de hierro(II)
c) Dicromato de sodio
d) Sulfato de cromo(III)
e) Perclorato de mercurio(II)

2.84 Mencione los nombres de los siguientes iones:
a) Ba^{2+} **b)** Cs^{+}
c) V^{3+} **d)** HCO_3^{-}
e) NH_4^{+} **f)** Ni^{2+}
g) NO_2^{-} **h)** ClO_2^{-}
i) Mn^{2+} **j)** ClO_4^{-}

2.85 Dé los nombres de los siguientes compuestos moleculares binarios:
a) CCl_4 **b)** ClO_2
c) N_2O **d)** N_2O_3

2.86 Mencione las fórmulas y cargas de los siguientes iones:
a) Ion sulfito
b) Ion fosfato
c) Ion circonio(IV)
d) Ion cromato
e) Ion acetato
f) Ion tiosulfato

2.87 ¿Cuáles son las cargas de los iones positivos en los siguientes compuestos?
a) $Zn(CN)_2$
b) $Fe(NO_2)_3$
c) $Ti(SO_4)_2$
d) $Sn_3(PO_4)_2$
e) Hg_2S
f) MnO_2
g) KIO_4
h) $Cu(CH_3CO_2)_2$

2.88 Mencione los nombres de los compuestos del problema 2.87.

2.89 Mencione los nombres de los siguientes compuestos:
a) $MgSO_3$
b) $Co(NO_2)_2$
c) $Mn(HCO_3)_2$
d) $ZnCrO_4$
e) $BaSO_4$
f) $KMnO_4$
g) $Al_2(SO_4)_3$
h) $LiClO_3$

2.90 Complete la información que falta en las fórmulas de los siguientes compuestos:
a) $Na_?SO_4$
b) $Ba_?(PO_4)_?$
c) $Ga_?(SO_4)_?$

2.91 Escriba las fórmulas de cada uno de los compuestos que se mencionan enseguida:
a) Peróxido de sodio
b) Bromuro de aluminio
c) Sulfato de cromo(III)

PROBLEMAS DEL CAPÍTULO

2.92 El germanio tiene cinco isótopos que existen en la naturaleza: ^{70}Ge, 20.5%, 69.924 uma; ^{72}Ge, 27.4%, 71.922 uma; ^{73}Ge, 7.8%, 72.923 uma; ^{74}Ge, 36.5%, 73.921 uma; y ^{76}Ge, 7.8%, 75.921 uma. ¿Cuál es la masa atómica del germanio?

2.93 Las mejores balanzas que hay en los laboratorios son capaces de pesar cantidades tan pequeñas como 10^{-5} g. Si usted fuera a contar átomos de carbono a razón de dos por segundo, ¿cuánto tiempo le llevaría contar una cantidad suficientemente grande para ser pesada?

2.94 Mencione los nombres de los siguientes compuestos:
a) $NaBrO_3$ **b)** H_3PO_4
c) H_3PO_3 **d)** V_2O_5

2.95 Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos:
a) Hidrogenosulfato de calcio
b) Óxido de estaño(II)
c) Nitrato de rutenio(III)
d) Carbonato de amonio
e) Ácido yodhídrico
f) Fosfato de berilio

2.96 El amoniaco (NH_3) y la hidracina (N_2H_4) son compuestos binarios del nitrógeno y el hidrógeno. Con base en la ley de las proporciones múltiples, ¿cuántos gramos de hidrógeno esperaría que se combinaran con 2.34 g de nitrógeno con la finalidad de producir amoniaco? ¿Y para producir hidracina?

2.97 Si 3.670 g de nitrógeno reaccionan con 0.5275 g de hidrógeno para producir un compuesto X, ¿cuántos gramos de nitrógeno reaccionarían con 1.575 g de hidrógeno para producir el mismo compuesto? El compuesto X, ¿es amoniaco o hidracina? (Véase el problema 2.96.)

2.98 El teluro, elemento del grupo 6A, forma los oxianiones TeO_4^{2-} y el TeO_3^{2-}. ¿Cuáles son los nombres probables de estos iones? ¿A qué otro grupo son análogos los oxianiones del grupo 6A?

2.99 Dé las fórmulas y los nombres probables de los ácidos derivados de los oxianiones que contienen teluro, que vienen en el problema 2.98.

2.100 Identifique los átomos o iones siguientes:
a) Un anión halógeno con 54 electrones
b) Un catión metal con 79 protones y 76 electrones
(c) Un gas noble con $A = 84$

2.101 Antes de 1961, se definía la unidad de masa atómica como 1/16 de la masa atómica del oxígeno. Es decir, la masa atómica del oxígeno se definía como 16 uma, exactamente. ¿Cuál era la masa de un átomo de ^{12}C antes de 1961, si la masa atómica del oxígeno en la escala actual es de 15.9994 uma?

2.102 ¿Cuál era la masa de un átomo de ^{40}Ca antes de 1961, si su masa en la escala actual es de 39.9626 uma? (Véase el problema 2.101).

2.103 Los oxianiones análogos de los elementos en el mismo grupo de la tabla periódica reciben nombres similares. Con base en los nombres de los oxianiones del fósforo y el azufre, mencione los nombres de los siguientes aniones:

a) AsO_4^{3-} **b)** SeO_3^{2-}
c) SeO_4^{2-} **d)** $HAsO_4^{2-}$

2.104 Identifique los átomos o iones siguientes y, donde sea pertinente, escriba el símbolo del isótopo específico. Si no hubiera información suficiente para responder la pregunta, indíquelo.

a) Un átomo de los metales alcalinotérreos con 20 protones y 20 neutrones
b) Un átomo metálico con 63 neutrones
c) Un catión 3+ con 23 electrones y 30 neutrones
d) Un anión 2− con 34 protones

2.105 El flúor existe de manera natural como isótopo solitario. ¿Cuántos protones, neutrones y electrones están presentes en una molécula de fluoruro de deuterio? ¿El fluoruro de deuterio es un ácido o una base? (El deuterio es ^2H).

2.106 El hidrógeno tiene tres isótopos (^1H, ^2H y ^3H) y el cloro dos (^{35}Cl y ^{37}Cl). ¿Cuántas clases de moléculas de HCl hay? Escriba la fórmula de cada una, luego diga cuántos protones, neutrones y electrones contienen.

2.107 Mencione el número de protones, neutrones y electrones que hay en cada uno de los siguientes átomos o iones:

a) ^{40}Ar **b)** $^{40}Ca^{2+}$
c) $^{39}K^+$ **d)** $^{35}Cl^-$

2.108 Cada par de los siguientes elementos reaccionará para formar un compuesto iónico. Escriba la fórmula de cada compuesto que se forma y mencione su nombre.

a) Magnesio y cloro
b) Calcio y oxígeno
c) Litio y nitrógeno
d) Aluminio y oxígeno

2.109 El tetrahidrofurano, una sustancia orgánica que se usa como disolvente en muchos procesos farmacéuticos, tiene la fórmula C_4H_8O. En éste, los cuatro átomos de C están enlazados en fila y cada uno tiene enlaces con dos átomos de H; cada átomo de H se enlaza con un átomo de C y el átomo de O tiene enlaces con dos átomos de C. Escriba una fórmula estructural para el tetrahidrofurano.

2.110 El pentano, un disolvente que se encuentra en el petróleo, tiene la fórmula C_5H_{12}. En una molécula de éste, cada átomo de C forma cuatro enlaces, y cada átomo de H forma un enlace. Escriba tres posibles fórmulas estructurales para el pentano.

2.111 Una cantidad de 9.520 g de cinc se dejó reaccionar con 40.00 mL de ácido sulfúrico, cuya densidad es de 1.3028 g/mL. La reacción produjo H_2 gaseoso y una disolución de sulfato de cinc. La densidad del gas se determinó como 0.0899 g/L y la masa de la disolución resultó ser de 61.338 g. ¿Cuántos litros de H_2 se formaron?

2.112 La *masa molecular* de una molécula es la suma de las masas atómicas de los átomos que la constituyen. ¿Cuál es la masa molecular del acetaminofeno, $C_8H_9NO_2$, el ingrediente activo del Tilenol?



Acetaminofeno

2.113 La *masa porcentual* de un elemento en un compuesto es la masa del elemento (masa total de los átomos del elemento en la molécula) dividida entre la masa del compuesto (masa total de todos los átomos de la molécula) y multiplicada por 100. ¿Cuál es la masa porcentual de cada elemento en el acetaminofeno? (Véase el problema 2.112).

2.114 La aspirina contiene C, H y O en los siguientes porcentajes en masa: C, 60.00%; H, 4.48%; y O, 35.52%. (Véase los problemas 2.112 y 2.113).

a) ¿Es probable que la aspirina sea un compuesto iónico o uno molecular?
b) ¿Cuál es una fórmula posible de la aspirina?

2.115 El elemento X reacciona con el elemento Y para dar un producto que contiene iones X^{3+} y iones Y^{2-}.

a) El elemento X, ¿es probable que sea un metal o un no metal? Explique su respuesta.
b) El elemento Y, ¿es probable que sea un metal o un no metal? Explique su respuesta.
c) ¿Cuál es la fórmula del producto?
d) ¿En cuáles grupos de la tabla periódica es probable que estén los elementos X y Y?

2.116 El cinc tiene masa atómica A = 65.39 uma y cinco isótopos que existen en forma natural: ^{64}Zn, 48.63%, 63.929 uma; ^{66}Zn, 27.90%, **?** uma; ^{67}Zn, 4.10%, 66.927 uma; ^{68}Zn, 18.75%, 67.925 uma; y ^{70}Zn, 0.62%, 69.925 uma. ¿Cuál es la masa isotópica del ^{66}Zn?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

CAPÍTULO

3

Fórmulas, ecuaciones y moles



▲ La reacción entre el aluminio metálico y el óxido de hierro, para obtener hierro metálico y óxido de aluminio, libera tanto calor que la temperatura alcanza más de los 2000 °C. A este proceso se le conoce como aluminotermia.

Cuando se empieza a estudiar química, es fácil olvidar que en el corazón de tal ciencia están las *reacciones*. Palabras, ideas y principios nuevos se introducen tan rápidamente que el tema principal de la química —el cambio de una sustancia en otra— se pierde de vista.

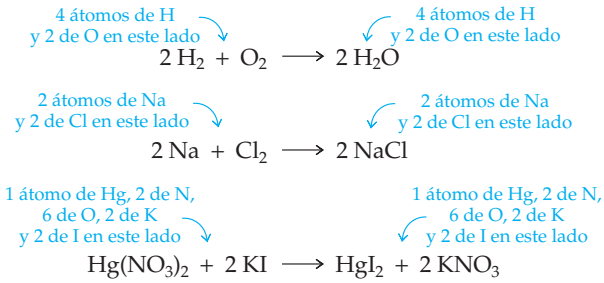
En este capítulo aprenderemos cómo describir las reacciones químicas, comenzando con las convenciones para escribir las ecuaciones químicas y con las relaciones de masa necesarias entre reactivos y productos. Como la mayoría de las reacciones químicas se llevan a cabo usando disoluciones más que materiales puros, también estudiaremos las unidades para describir la concentración de una disolución. Por último, veremos la manera de determinar las fórmulas químicas y cómo se miden las masas moleculares.

CONTENIDO

3.1 Balanceo de ecuaciones químicas
3.2 Símbolos químicos en niveles diferentes
3.3 El número de Avogadro y el mol
3.4 Estequiometría: Aritmética química
3.5 Rendimientos de las reacciones químicas
3.6 Reacciones con reactivo limitante
3.7 Concentraciones de los reactivos en disolución: Molaridad
3.8 Dilución de disoluciones concentradas
3.9 Estequiometría en disoluciones
3.10 Titulación
3.11 Composición porcentual y fórmulas empíricas
3.12 Determinación de las fórmulas empíricas: análisis elemental
3.13 Determinación de las masas moleculares: Espectrometría de masas
■ *Interludio:* ¿Benjamín Franklin conocía el número de Avogadro?

3.1 BALANCEO DE ECUACIONES QUÍMICAS

En los dos capítulos anteriores se dieron varios ejemplos de reacciones: el hidrógeno reacciona con el oxígeno para producir agua; el sodio reacciona con el cloro y produce cloruro de sodio; el nitrato de mercurio(II) reacciona con el yoduro de potasio y genera yoduro de mercurio(II), etcétera. Las ecuaciones para tales reacciones se pueden escribir en el siguiente formato:



Observe con cuidado la forma en que están escritas tales ecuaciones. Como el hidrógeno, el oxígeno y el cloro existen como moléculas diatómicas covalentes: H_2, O_2 y Cl_2, y no como átomos aislados (sección 2.8), se deben escribir como tales en las ecuaciones químicas. Ahora observe los símbolos de los átomos a cada lado de la flecha que indica reacción. En cada ecuación, el número y el tipo de átomos de los dos lados de la flecha de reacción son idénticos; por ello, se dice que la ecuación está **balanceada**.

El requerimiento de que una ecuación esté balanceada es consecuencia directa de la ley de la conservación de la masa, que se estudió en la sección 2.1: todas las ecuaciones químicas deben balancearse porque en las reacciones químicas los átomos no se crean ni se destruyen. Los números y las clases de átomos tienen que ser los mismos, tanto en los productos como en los reactivos.

Balancear una ecuación química implica encontrar cuántas *unidades fórmula* de cada sustancia diferente toman parte en la reacción. Una **unidad fórmula**, como el nombre lo indica, es una unidad —átomo, ion o molécula— correspondiente a una fórmula dada. Una unidad fórmula de NaCl, por ejemplo, es un ion de Na^+ y uno de Cl^-, una unidad de $MgBr_2$ es un ion de Mg^{2+} y dos de Br^-, en tanto que una unidad fórmula de H_2O es una molécula de H_2O.

Las ecuaciones complicadas por lo general necesitan balancearse utilizando un método sistemático, pero las sencillas con frecuencia se balancean con una mezcla de sentido común y de ensayo y error:

1. Escriba la ecuación sin balancear, empleando la fórmula química correcta de cada reactivo y producto. Por ejemplo, en la reacción del hidrógeno con oxígeno, para producir agua, se comienza por anotar lo siguiente:

$$H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O$$

2. Encuentre **coeficientes** apropiados, que son los números que se colocan antes de las fórmulas para indicar cuántas unidades fórmula de cada sustancia se requieren para balancear la ecuación. *Cuando se balancea una ecuación sólo pueden cambiar estos coeficientes; las fórmulas en sí no pueden modificarse.* Tomaremos como ejemplo de nuevo la reacción del hidrógeno con el oxígeno: se balancea la ecuación agregando un coeficiente 2 tanto al H_2 como al H_2O. Al hacerlo, tenemos cuatro átomos de hidrógeno y dos átomos de oxígeno en cada lado de la ecuación:

Para balancear la ecuación, se agregan estos *coeficientes*.

$$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O$$

A primera vista, parece fácil balancear la ecuación con sólo agregar un subíndice 2 al átomo de oxígeno en el agua, con lo que se cambiaría H_2O por H_2O_2. Sin embargo, eso no está permitido, porque la ecuación resultante no describiría la misma reacción. Las sustancias H_2O (agua) y H_2O_2 (peróxido de hidrógeno) son dos compuestos diferentes por completo. El agua es una sustancia que se emplea para beber y nadar, en tanto que el peróxido de hidrógeno sirve para aclarar el pelo y esterilizar heridas.



Agua: H_2O



Peróxido de hidrógeno: H_2O_2

$$H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O_2$$

¡NO ESTÁ PERMITIDO!
Cuando se agrega este subnd ice se tiene una reacción diferente por completo.

3. Reduzca los coeficientes a sus valores enteros más pequeños, si fuera necesario, con la división entre un divisor común.
4. Compruebe su respuesta cerciorándose de que los números y los tipos de átomos son los mismos en ambos lados de la ecuación.

A continuación se resolverán ejemplos para ver cómo se balancean ecuaciones químicas.

EJEMPLO RESUELTO 3.1

BALANCEO DE UNA ECUACIÓN QUÍMICA

El propano, C_3H_8, es un gas incoloro e inodoro que a menudo se utiliza como combustible en la cocina y para calefacción, tanto en vehículos de campamento como en casas rurales. Escriba una ecuación balanceada para la reacción de combustión del propano con oxígeno, que produce dióxido de carbono y agua.

continúa en la siguiente página

ESTRATEGIA Y SOLUCIÓN

Siga los cuatro pasos que se describen en el libro:

Paso 1 Escriba la ecuación sin balancear empleando las fórmulas químicas correctas para todas las sustancias:

$$C_3H_8 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O \qquad \text{Sin balancear}$$

Paso 2 Encuentre coeficientes para balancear la ecuación. Por lo general, es mejor comenzar con la sustancia más compleja —en este caso, C_3H_8— y trabajar con un elemento a la vez. Observe la ecuación sin balancear y note que hay tres átomos de carbono en el lado izquierdo de la ecuación, pero sólo uno en el derecho. Si se agrega un coeficiente de 3 al CO_2 de la derecha, los átomos de carbono quedan balanceados.

$$C_3H_8 + O_2 \longrightarrow 3\,CO_2 + H_2O \qquad \text{Balanceada para el C}$$

A continuación, observe el número de átomos de hidrógeno. En el lado izquierdo hay ocho átomos de hidrógeno, pero en el derecho sólo dos (en el H_2O). Al agregar un coeficiente de 4 al H_2O de la derecha, el hidrógeno queda balanceado.

$$C_3H_8 + O_2 \longrightarrow 3\,CO_2 + 4\,H_2O \qquad \text{Balanceada para el C y el H}$$

Por último, observe el número de átomos de oxígeno. En el lado izquierdo hay dos, pero en el derecho, 10; al agregar un coeficiente de 5 al O_2 en la izquierda, los oxígenos se balancean:

$$C_3H_8 + 5\,O_2 \longrightarrow 3\,CO_2 + 4\,H_2O \qquad \text{Balanceada para el C, el H, y el O}$$

Paso 3 Asegúrese de que los coeficientes estén reducidos a sus valores enteros más pequeños. De hecho, nuestra respuesta es correcta, pero por ensayo y error quizá se hubiera llegado a una respuesta diferente:

$$2\,C_3H_8 + 10\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 8\,H_2O$$

Aunque la ecuación anterior se encuentra balanceada, los coeficientes no son los números enteros más pequeños. Es necesario dividir todos los coeficientes entre 2 para llegar a la ecuación final.

Paso 4 Compruebe su respuesta. Cuente los números y las clases de átomos en ambos lados de la ecuación para asegurarse de que son los mismos:

En este lado hay 3 átomos de C, 8 de H y 10 de O — En este lado hay 3 átomos de C, 8 de H y 10 de O

$$C_3H_8 + 5\,O_2 \longrightarrow 3\,CO_2 + 4\,H_2O$$



▲ El propano se utiliza como combustible en estufas de campamento y casas rurales.

EJEMPLO RESUELTO 3.2

BALANCEO DE UNA ECUACIÓN QUÍMICA

El ingrediente principal en los cerillos de seguridad comunes es el clorato de potasio, $KClO_3$, una sustancia que actúa como fuente de oxígeno en las reacciones de combustión. Su reacción con el azúcar de mesa (sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$) ocurre con violencia y produce cloruro de potasio, dióxido de carbono y agua. Escriba una ecuación balanceada para dicha reacción.

ESTRATEGIA Y SOLUCIÓN

Paso 1 Escriba la ecuación sin balancear, pero asegúrese de que las fórmulas de todas las sustancias son correctas:

$$KClO_3 + C_{12}H_{22}O_{11} \longrightarrow KCl + CO_2 + H_2O \qquad \text{Sin balancear}$$

Paso 2 Encuentre los coeficientes para balancear la ecuación, primero la sustancia más compleja (sacarosa); considere un elemento a la vez. Como hay 12 átomos de C en el lado izquierdo y sólo uno en el derecho, se balancea para el carbono agregando un coeficiente de 12 al CO_2:

$$KClO_3 + C_{12}H_{22}O_{11} \longrightarrow KCl + 12\,CO_2 + H_2O \qquad \text{Balanceada para el C}$$

Como hay 22 átomos de H en la parte izquierda y sólo dos en la derecha, se balancea para el hidrógeno agregando un coeficiente de 11 para el H_2O:

$$KClO_3 + C_{12}H_{22}O_{11} \longrightarrow KCl + 12\,CO_2 + 11\,H_2O \qquad \text{Balanceada para el C y el H}$$

Ahora hay 35 átomos de O en el lado derecho y sólo 14 en el izquierdo (11 en la sacarosa y tres en el $KClO_3$). Por ello, deben agregarse 21 átomos de oxígeno a la izquierda. Lo anterior se hace sin alterar el balance del C y del H, agregando 7 $KClO_3$ más, lo que da un coeficiente de 8 para este último compuesto:

$$8\,KClO_3 + C_{12}H_{22}O_{11} \longrightarrow KCl + 12\,CO_2 + 11\,H_2O \qquad \text{Balanceada para el C, el H y el O}$$

continúa en la siguiente página



▲ Los fósforos de seguridad contienen clorato de potasio, que actúa como fuente de oxígeno para la ignición.

El potasio y el cloro se balancean al agregar un coeficiente de 8 al KCl:

8 átomos de K, 8 de Cl, 12 de C, 22 de H y 35 de O

8 átomos de K, 8 de Cl, 12 de C, 22 de H y 35 de O

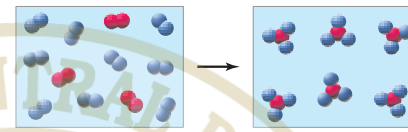
$$8\,KClO_3 + C_{12}H_{22}O_{11} \longrightarrow 8\,KCl + 12\,CO_2 + 11\,H_2O$$

Pasos 3 y 4 Los coeficientes en la ecuación balanceada ya están reducidos a sus valores enteros más pequeños, además de que la revisión demuestra que los números y las clases de átomos en ambos lados de la ecuación son los mismos.

EJEMPLO RESUELTO DE CONCEPTO CLAVE 3.3

BALANCEO DE UNA ECUACIÓN QUÍMICA

Escriba una ecuación balanceada para la reacción del elemento A (esferas rojas) con el elemento B (esferas azules), como se ilustra en seguida.



ESTRATEGIA

Para balancear reacciones que se representan en ilustraciones como éstas sólo se requiere contar los números de las unidades del producto y de los reactivos. En este ejemplo, la figura de los reactivos contiene tres moléculas rojas A_2 y nueve azules B_2, en tanto que la representación del producto contiene seis moléculas AB_3 y no queda ningún reactivo sin reaccionar:

SOLUCIÓN

$$3\,A_2 + 9\,B_2 \longrightarrow 6\,AB_3 \quad \text{o} \quad A_2 + 3\,B_2 \longrightarrow 2\,AB_3$$

PROBLEMA 3.1 El clorato de sodio, $NaClO_3$, se descompone si se calienta, y produce cloruro de sodio y oxígeno, reacción que se utiliza para obtener oxígeno para las máscaras de respiración de emergencia en muchos aviones. Balancee la ecuación.

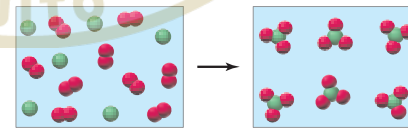
PROBLEMA 3.2 Balancee las siguientes ecuaciones:

a) $C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_2H_6O + CO_2$ (fermentación del azúcar que produce alcohol etílico)

b) $CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + O_2$ (reacción de la fotosíntesis en las plantas verdes)

c) $NH_3 + Cl_2 \rightarrow N_2H_4 + NH_4Cl$ (síntesis de la hidracina usada como combustible de cohetes)

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 3.3 Escriba una ecuación balanceada para la reacción del elemento A (esferas rojas) con el elemento B (esferas verdes), según se representa a continuación. Sin embargo, tome en cuenta que no se puede hablar de átomos coloridos. Estas esferas sólo son un modelo que nos ayuda a representar a los átomos.

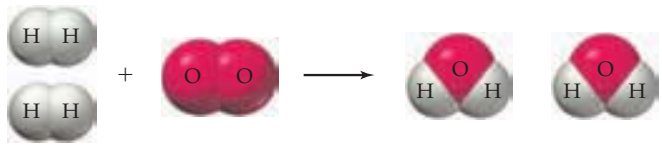


3.2 SÍMBOLOS QUÍMICOS EN NIVELES DIFERENTES

¿Qué significa escribir una fórmula o una ecuación química? Responder a esta pregunta no es tan fácil como parece, ya que un símbolo químico tiene significados diferentes en circunstancias distintas. Los químicos usan los mismos símbolos para representar tanto un nivel de pequeña escala (submicroscópico) como uno de escala grande (macroscópico), a la vez que tienden a pasar de uno a otro nivel sin darse cuenta de la confusión que esto provoca en los recién llegados al campo de la química.

En el nivel submicroscópico, los símbolos químicos representan átomos y moléculas individuales. Los átomos y las moléculas son demasiado pequeños como para verse; no obstante, podemos describir su comportamiento submicroscópico si leemos la ecuación

$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$ como "dos moléculas de hidrógeno reaccionan con una molécula de oxígeno y se obtienen dos moléculas de agua". Es el mundo submicroscópico con el que nos enfrentamos al tratar de entender cómo ocurren las reacciones; para lograrlo, con frecuencia es útil visualizar una molécula como un conjunto de esferas adheridas. Al tratar de comprender la forma en que reacciona el H_2 con el O_2, por ejemplo, es posible imaginar las moléculas de H_2 y O_2 como constituidas cada una por dos esferas que se comprimen, en tanto que una molécula de agua estaría formada por tres esferas.



En el nivel macroscópico, las fórmulas y las ecuaciones representan a gran escala los átomos y las moléculas que dan lugar a las propiedades visibles. En otras palabras, los símbolos H_2, O_2 y H_2O no sólo representan moléculas aisladas, sino un vasto número de ellas que, en conjunto, tienen una serie de propiedades físicas mensurables. Una *sola* molécula de H_2O aislada no es un sólido, ni un líquido ni un gas, pero un conjunto enorme de moléculas de H_2O se manifiestan como un líquido incoloro que se congela a 0 °C y entra en ebullición a 100 °C. Es este comportamiento macroscópico con el que tratamos en el laboratorio cuando pesamos cantidades específicas de reactivos, los colocamos en un matraz y observamos los cambios visibles.

Del mismo modo, un solo átomo de cobre no es sólido, ni líquido ni gas; no conduce la electricidad y no tiene color. Sin embargo, un conjunto grande de átomos de cobre es un sólido brillante, de color café rojizo, que puede convertirse en cables eléctricos o acuñarse en forma de monedas.

¿Qué significan una fórmula o una ecuación química? Lo que usted desee, en función del contexto. El símbolo H_2O puede significar bien una molécula, diminuta e invisible, o un número de moléculas tan vasto que es posible nadar en ellas.

3.3 | EL NÚMERO DE AVOGADRO Y EL MOL

Imagine un experimento de laboratorio; por ejemplo, la reacción del etileno (C_2H_4) con el cloruro de hidrógeno (HCl) para preparar cloruro de etilo (C_2H_5Cl), que es un líquido incoloro que hierve a baja temperatura y que usan los médicos y entrenadores deportivos como anestésico en aerosol para lesiones menores.



$C_2H_4(g)$ + $HCl(g)$ $\longrightarrow$ $C_2H_5Cl(g)$

Etileno + Cloruro de hidrógeno → Cloruro de etilo (anestésico)



▲ El cloruro de etilo se usa con frecuencia como anestésico en forma de aerosol para atender lesiones en los deportistas.

¿Cuánto etileno y cuánto cloruro de hidrógeno se deben usar para el experimento? De acuerdo con los coeficientes de la ecuación balanceada, se necesita una relación numérica de 1:1 de los dos reactivos. Pero como las moléculas son tan pequeñas y el número de ellas que se requiere para obtener una muestra visible es tan grande, el experimento debe incluir un número vasto de moléculas de etileno —digamos 10^{20} o más— que reaccionen con un número igualmente enorme de moléculas de cloruro de hidrógeno. Por desgracia, no es posible contar las moléculas de los reactivos, así que es necesario pesarlas. Es decir, se debe convertir una relación *numérica* de moléculas del reactivo, como indican los coeficientes en la ecuación balanceada, en una relación de *masa* que se pueda pesar; de esta forma, podemos asegurarnos de que se están usando las cantidades correctas.

Las relaciones de masa se determinan usando las *masas moleculares* (también llamadas *pesos moleculares*) de las sustancias que participan en una reacción. Así como la *masa atómi-*

ca de un elemento es la masa promedio de los *átomos* de un elemento, la **masa molecular** de una sustancia es la masa promedio de las *moléculas* de la sustancia. Numéricamente, la masa molecular (también llamada **masa fórmula**) es igual a la suma de las masas atómicas de todos los átomos en la molécula.

Masa molecular Es la suma de las masas atómicas de todos los átomos de una molécula.

Masa fórmula Es la suma de las masas atómicas de todos los átomos de una unidad fórmula de cualquier compuesto, molecular o iónico.

Como ejemplos, la masa molecular del etileno es de 28.0 uma, la del cloruro de hidrógeno es de 36.5 uma, la del cloruro de etilo es de 64.5 uma, en tanto que la masa fórmula del cloruro de sodio es de 58.5 uma. (Por conveniencia, tales números están redondeados a una cifra decimal; los valores reales se conocen con más precisión).

Para el etileno, C_2H_4:

masa atómica de 2 C = 2 × 12.0 uma	= 24.0 uma
masa atómica de 4 H = 4 × 1.0 uma	= 4.0 uma
Masa molecular del C_2H_4	= 28.0 uma

Para el cloruro de hidrógeno, HCl:

masa atómica del H	= 1.0 uma
masa atómica de Cl	= 35.5 uma
Masa molecular de HCl	= 36.5 uma

Para el cloruro de etilo, C_2H_5Cl:

masa atómica de 2 C = 2 × 12.0 uma	= 24.0 uma
masa atómica de 5 H = 5 × 1.0 uma	= 5.0 uma
Masa atómica de Cl	= 35.5 uma
Masa molecular de C_2H_5Cl	= 64.5 uma

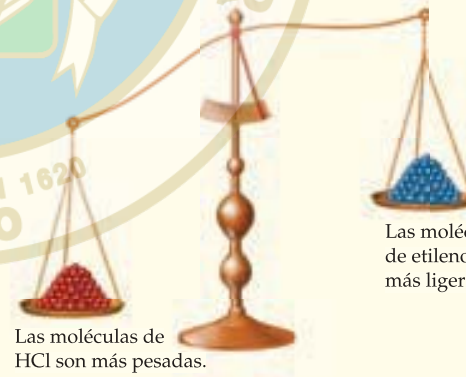
Para el cloruro de sodio, Na^+Cl^-:

masa atómica de Na	= 23.0 uma
masa atómica de Cl	= 35.5 uma
Masa fórmula del NaCl	= 58.5 uma

¿Cómo se usan las masas moleculares? Como la relación de masa de una molécula de HCl a una de etileno es de 36.5:28.0, la relación o proporción de masa de cualquier número dado de moléculas de HCl para el mismo número de moléculas de etileno también es de 36.5:28.0. En otras palabras, la relación de masa de 36.5:28.0 del HCl y el etileno siempre corresponde a una relación numérica 1:1. *Los números iguales de moléculas diferentes (o unidades fórmula) siempre tienen una proporción de masa igual a su relación de masa molecular (o masa fórmula)* (figura 3.1).



Como una pastilla de goma pesa más que un caramelo de goma, si se toman masas iguales no se obtienen números iguales.



Ocurre algo similar para los átomos y las moléculas: números iguales de moléculas de HCl y etileno tienen una relación de masa igual a la relación de sus masas moleculares, 36.5:28.0

FIGURA 3.1
Relación entre números de objetos y masa.

Una forma particularmente conveniente de usar esta relación masa-número es medir cantidades en gramos, que sean numéricamente iguales a las masas moleculares. Si, por ejemplo, usted va a realizar su experimento con 36.5 g de HCl y 28.0 g de etileno, podrá estar seguro de tener la relación numérica correcta 1:1 de moléculas reactivas.

Cuando nos referimos a números enormes de moléculas o iones que toman parte en una reacción química visible, es conveniente usar una unidad especial llamada **mol**. Un mol de cualquier sustancia es la cantidad cuya masa, llamada **masa molar**, es igual a la masa molecular o masa fórmula de la sustancia expresada en gramos. Un mol de etileno tiene una masa de 28.0 g, un mol de HCl tiene una masa de 36.5 g, un mol de NaCl tiene una masa de 58.5 g, etcétera. (Para ser más preciso, un mol se define formalmente como la cantidad de una sustancia que contiene el mismo número de moléculas o unidades fórmula que hay en exactamente 12 g de carbono 12).

¿Cuántas moléculas hay en un mol? Los experimentos demuestran que un mol de cualquier sustancia contiene 6.022×10^{23} unidades fórmula, valor que se conoce como **número de Avogadro** y se abrevia N_A, en honor del científico italiano que fue el primero en reconocer la importancia de la relación masa/número. El número de Avogadro de las unidades fórmula de cualquier sustancia —es decir, un mol— tiene una masa en gramos igual a la masa molecular o masa fórmula de la sustancia.

Masa molecular del HCl = 36.5 uma	Masa molar del HCl = 36.5 g	1 mol HCl = 6.022×10^{23} HCl moléculas
Masa molecular del C_2H_4 = 28.0 uma	Masa molar del C_2H_4 = 28.0 g	1 mol C_2H_4 = 6.022×10^{23} C_2H_4 moléculas
Masa molecular del C_2H_5Cl = 64.5 uma	Masa molar del C_2H_5Cl = 64.5 g	1 mol C_2H_5Cl = 6.022×10^{23} C_2H_5Cl moléculas
Masa fórmula del NaCl = 58.5 uma	Masa molar del NaCl = 58.5 g	1 mol NaCl = 6.022×10^{23} NaCl unidades fórmula



▲ Estas muestras de azúcar de mesa, municiones de plomo, dicromato de potasio, mercurio, agua, cobre, cloruro de sodio y azufre contienen un mol. ¿Poseen la misma masa?

Es difícil captar la magnitud de una cantidad tan grande como el número de Avogadro, pero algunas comparaciones le darán una idea de la escala:

Número de Avogadro: 602,200,000,000,000,000,000,000

- Cantidad de agua en los océanos del mundo (litros)
- Edad de la Tierra (segundos)
- Población de la Tierra
- Distancia de la Tierra al Sol (centímetros)
- Colegiatura promedio en la universidad (dólares estadounidenses)

En efecto, la masa molar actúa como un factor de conversión entre el número de moléculas y la masa. Si se conoce la masa de una muestra, es posible calcular cuántas moléculas tiene; si se sabe cuántas moléculas tiene, se puede calcular su masa total. No obstante, observe que cuando se usa la masa molar siempre es necesario especificar la fórmula de la sustancia en cuestión. Por ejemplo, un mol de *átomos* de hidrógeno, H, tiene una

masa molar de 1.0 g/mol, pero un mol de *moléculas* de hidrógeno, H_2, tiene una masa molar de 2.0 g/mol.

En cualquier ecuación química balanceada, los coeficientes indican cuántas moléculas, y por lo tanto cuántos moles, de cada sustancia se necesitan para la reacción. Así, se puede usar la masa molar para calcular las masas de los reactivos. Por ejemplo, la siguiente ecuación balanceada, que representa la síntesis industrial del amoniaco, nos dice que se requieren tres moles de H_2 (3 moles × 2.0 g/moles = 6.0 g) y un mol de N_2 (28 g), para producir dos moles de NH_3 (2 moles × 17.0 g/moles = 34.0 g).

Este número de moles de hidrógeno... . . . reacciona con este número de moles de nitrógeno... para producir este número de moles de amoniaco.

$$3\,H_2 + 1\,N_2 \longrightarrow 2\,NH_3$$

EJEMPLO RESUELTO 3.4

CÁLCULO DE LA MASA MOLECULAR

¿Cuál es la masa molecular de la sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, y cuál es su masa molar en g/mol?

ESTRATEGIA

La masa molecular de una sustancia es la suma de las masas atómicas de los átomos que la constituyen. Elabore una lista de los elementos presentes en la molécula y busque la masa atómica de cada uno (redondeada a una cifra decimal, por conveniencia):

C (12.0 uma); H (1.0 uma); O (16.0 uma)

Después, multiplique la masa atómica de cada elemento por el número de veces que aparece ese elemento en la fórmula química; luego, determine el resultado total.

SOLUCIÓN

C_{12}	(12 × 12.0 uma = 144.0 uma
H_{22}	(22 × 1.0 uma = 22.0 uma
O_{11}	(11 × 16.0 uma = 176.0 uma
Masa molecular del $C_{12}H_{22}O_{11}$	= 342.0 uma

Como una molécula de sacarosa tiene una masa de 342.0 uma, un mol de sacarosa tiene una masa de 342.0 g. Entonces, la masa molar de la sacarosa es de 342.0 g/mol.

PROBLEMA 3.4 Calcule la masa fórmula o masa molecular de las siguientes sustancias:

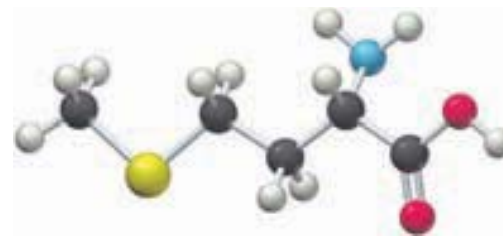
a) Fe_2O_3 (herrumbre) **b)** H_2SO_4 (ácido sulfúrico)
c) $C_6H_8O_7$ (ácido cítrico) **d)** $C_{16}H_{18}N_2O_4S$ (penicilina G)

PROBLEMA 3.5 La producción comercial de hierro, a partir del mineral correspondiente, implica la reacción del Fe_2O_3 con CO para obtener hierro metálico más dióxido de carbono:

$$Fe_2O_3(s) + CO(g) \longrightarrow Fe(s) + CO_2(g)$$

Balancee la ecuación y prediga cuántos moles de CO reaccionarán con 0.500 mol de Fe_2O_3.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 3.6 La metionina, un aminoácido usado por los organismos para fabricar proteínas, se representa con el siguiente modelo molecular de esferas y líneas. Escriba la fórmula de la metionina y calcule su masa molecular (rojo = O, gris = C, azul = N, amarillo = S, marfil = H).



3.4 ESTEQUIOMETRÍA: ARITMÉTICA QUÍMICA

En la sección 3.3 se explicó que los coeficientes en una ecuación balanceada representan los moles de las sustancias en una reacción. Sin embargo, en el trabajo real en el laboratorio, es necesario hacer conversiones entre moles y masa para estar seguros de que se utilizan las cantidades correctas de reactivos. Para hacer referencia a tales relaciones mol-masa, se emplea el término **estequiometría** (del griego *stoicheion*, "elemento", y *metron*, "medida"). Analicemos otra vez la reacción del etileno con el HCl para saber cómo se usan las relaciones estequiométricas.

$$C_2H_4(g) + HCl(g) \longrightarrow C_2H_5Cl(g)$$

Supongamos que tenemos 15.0 g de etileno y necesitamos saber cuántos gramos de HCl usar en la reacción. De acuerdo con los coeficientes en la ecuación balanceada, se requiere un mol de HCl por cada mol de etileno. Para saber cuántos gramos de HCl se necesitan para que reaccionen con 15.0 g de etileno, primero habrá que determinar cuántos moles de etileno hay en 15.0 g. Hacemos esta conversión de gramos a moles calculando la masa molar de etileno y utilizamos ese valor como factor de conversión:

$$\text{Masa molecular del } C_2H_4 = (2 \times 12.0 \text{ uma}) + (4 \times 1.0 \text{ uma}) = 28.0 \text{ uma}$$

$$\text{Masa molar del } C_2H_4 = 28.0 \text{ g/mol}$$

$$\text{Moles de } C_2H_4 = 15.0 \text{ g etileno} \times \frac{1 \text{ mol etileno}}{28.0 \text{ g etileno}} = 0.536 \text{ mol etileno}$$

Ahora que sabemos cuántos moles de etileno se tienen (0.536 mol), a partir de la ecuación balanceada también sabemos cuántos moles de HCl son necesarios (0.536 mol), por lo que habrá que hacer una conversión de moles a gramos para encontrar la masa de HCl que se requiere. Otra vez, la conversión se efectúa calculando la masa molecular de HCl y utilizando la masa molar como factor de conversión. Así, son necesarios 19.6 g de HCl para que reaccionen con 15.0 g de etileno:

$$\text{Masa molecular del HCl} = 1.0 \text{ uma} + 35.5 \text{ uma} = 36.5 \text{ uma}$$

$$\text{Masa molar del HCl} = 36.5 \text{ g/mol}$$

$$\text{Gramos de HCl} = 0.536 \text{ mol } C_2H_4 \times \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol } C_2H_4} \times \frac{36.5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} = 19.6 \text{ g HCl}$$

Observe con cuidado la secuencia de pasos del cálculo que acabamos de hacer. Los *moles* están indicados por los coeficientes de la ecuación balanceada, pero en el laboratorio se utilizan *gramos* para pesar los reactivos. Los coeficientes nos dicen *cuántas moléculas* de cada reactivo se necesitan, en tanto que los gramos indican *qué masa* se requiere de cada reactivo.

Moles ⟶ Número de moléculas o de unidades fórmula
Gramos ⟶ Masa

El diagrama de flujo en la figura 3.2 ilustra las conversiones necesarias. Observe de nuevo que no es posible pasar directamente de gramos de un reactivo a gramos de otro. Primero *debemos* convertir a moles.

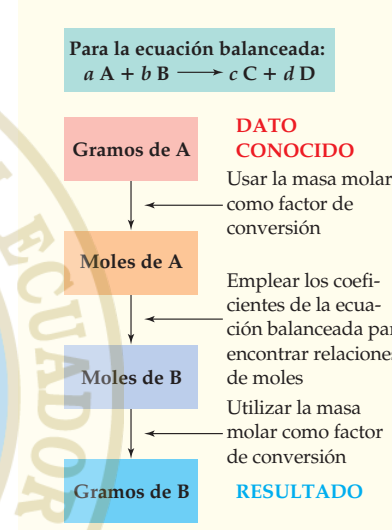


FIGURA 3.2
Resumen de las conversiones entre moles y gramos para una reacción química. Los coeficientes en una ecuación balanceada determinan cuántas moléculas de cada reactivo se necesitan, mientras que los gramos indican la masa que se requiere de cada reactivo.

EJEMPLO RESUELTO 3.5

CONVERSIÓN DE MASA A MOLES

¿Cuántos moles de sacarosa hay en una cucharada de azúcar que contiene 28.5 g? (En el ejemplo resuelto 3.4 se calculó la masa molar de la sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$).

ESTRATEGIA

Se conoce la masa de la sacarosa y se pide una conversión de masa a moles. Use la masa molar de la sacarosa como factor de conversión y plantee una ecuación, de forma que se cancelen las unidades no deseadas.

continúa en la siguiente página



Sacarosa

SOLUCIÓN

$$2.85\ \text{g}\ \cancel{\text{sacarosa}} \times \frac{1\ \text{mol sacarosa}}{342.0\ \cancel{\text{g sacarosa}}} = 0.008\,33\ \text{mol sacarosa}$$

$$= 8.33 \times 10^{-3}\ \text{mol sacarosa}$$

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Como la masa molecular de la sacarosa es de 342.0 uma, un mol de sacarosa tiene una masa de 342.0 g. Así, 2.85 g de sacarosa son poco menos que una centésima de mol, o 0.01 mol. La estimación está acorde con la solución detallada.

EJEMPLO RESUELTO 3.6

CONVERSIÓN DE MOLES A MASA

¿Cuántos gramos hay en 0.0626 mol de $NaHCO_3$, que es el ingrediente principal de las tabletas de Alka-Seltzer?

ESTRATEGIA

El problema da los moles de $NaHCO_3$ y pide hacer una conversión de moles a masa. En primer lugar, calcularemos la masa fórmula y la masa molar del $NaHCO_3$. Después, usaremos la masa molar como factor de conversión y plantearemos una ecuación, de forma que se cancelen las unidades que no deseamos.

SOLUCIÓN

Fórmula masa del $NaHCO_3$ = 23.0 uma + 1.0 uma + 12.0 uma + (3 × 16.0 uma)

= 84.0 uma

Masa molar del $NaHCO_3$ = 84.0 g/mol

$$0.0626\ \cancel{\text{mol NaHCO}_3} \times \frac{84.0\ \text{g NaHCO}_3}{1\ \cancel{\text{mol NaHCO}_3}} = 5.26\ \text{g NaHCO}_3$$

EJEMPLO RESUELTO 3.7

CÁLCULO DE LA MASA DE UN REACTIVO, DADA LA MASA DE OTRO



▲ El blanqueador de ropa es una disolución acuosa de NaOCl, formada por la reacción del NaOH con Cl_2.

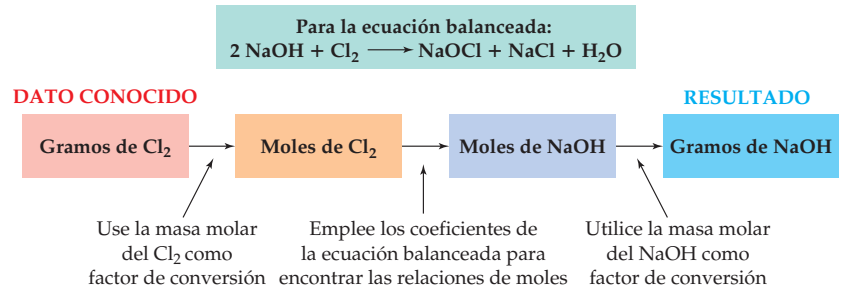
Las disoluciones acuosas de hipoclorito de sodio (NaOCl), mejor conocido como blanqueador para ropa, se preparan por la reacción del hidróxido de sodio con cloro:

$$2\ NaOH(ac) + Cl_2(g) \longrightarrow NaOCl(ac) + NaCl(ac) + H_2O(l)$$

¿Cuántos gramos de NaOH se necesitan para reaccionar con 25.0 g de Cl_2?

ESTRATEGIA

Para encontrar la relación entre los números de unidades fórmula de los reactivos se debe trabajar con moles. La estrategia general se bosquejó en la figura 3.2 y se reproduce a continuación:



continúa en la siguiente página

SOLUCIÓN

En primer lugar, hay que encontrar cuántos moles de Cl_2 hay en 25.0 g de Cl_2. Esta conversión de gramos a moles se hace en la forma habitual, tomando la masa molar del Cl_2 (70.9 g/mol) como factor de conversión:

$$25.0 \text{ g } \cancel{Cl_2} \times \frac{1 \text{ mol } Cl_2}{70.9 \text{ g } \cancel{Cl_2}} = 0.353 \text{ mol } Cl_2$$

A continuación, hay que fijarse en los coeficientes de la ecuación balanceada. Cada mol de Cl_2 reacciona con dos moles de NaOH, por lo que 0.353 moles de Cl_2 reaccionan con $2 \times 0.353 = 0.706$ moles de NaOH. Una vez que se conocen los moles de NaOH, se realiza una conversión de moles a gramos, con la masa molar del NaOH (40.0 g/mol) como factor de conversión:

$$\begin{aligned}\text{Gramos de NaOH} &= 0.353 \text{ } \cancel{\text{mol } Cl_2} \times \frac{2 \text{ } \cancel{\text{mol NaOH}}}{1 \text{ } \cancel{\text{mol } Cl_2}} \times \frac{40.0 \text{ g NaOH}}{1 \text{ } \cancel{\text{mol NaOH}}} \\ &= 28.2 \text{ g NaOH}\end{aligned}$$

El problema también se puede resolver si se combinan los pasos y se plantea una ecuación larga:

$$\begin{aligned}\text{Gramos de NaOH} &= 25.0 \text{ g } \cancel{Cl_2} \times \frac{1 \text{ } \cancel{\text{mol } Cl_2}}{70.9 \text{ g } \cancel{Cl_2}} \times \frac{2 \text{ } \cancel{\text{mol NaOH}}}{1 \text{ } \cancel{\text{mol } Cl_2}} \times \frac{40.0 \text{ g NaOH}}{1 \text{ } \cancel{\text{mol NaOH}}} \\ &= 28.2 \text{ g NaOH}\end{aligned}$$

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

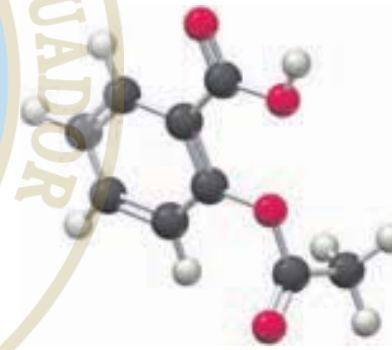
La masa molar del NaOH es de alrededor de la mitad de la del Cl_2, por lo que se requieren dos moles de NaOH por un mol de Cl_2. Entonces, la masa necesaria de NaOH será similar a la del Cl_2, alrededor de 25 g.

PROBLEMA 3.7 La aspirina tiene la fórmula $C_9H_8O_4$. ¿Cuántos moles de aspirina hay en una tableta que pesa 500 mg? ¿Cuántas moléculas?

PROBLEMA 3.8 La aspirina se prepara mediante la reacción del ácido salicílico ($C_7H_6O_3$) con el anhídrido acético ($C_4H_6O_3$), de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\underset{\text{Ácido salicílico}}{C_7H_6O_3} + \underset{\text{Anhídrido acético}}{C_4H_6O_3} \longrightarrow \underset{\text{Aspirina}}{C_9H_8O_4} + \underset{\text{Ácido acético}}{CH_3COOH}$$

¿Cuántos gramos de anhídrido acético se necesitan para reaccionar con 4.50 g de ácido salicílico? ¿Cuántos gramos de aspirina resultarán? ¿Cuántos gramos de ácido acético se forman como subproducto?



Aspirina

3.5 RENDIMIENTOS DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

En los ejemplos de estequiometría resueltos en la sección anterior, se hizo la suposición tácita de que todas las reacciones "se completan". Es decir, supusimos que *todas* las moléculas del reactivo se convierten en productos. En realidad, son pocas las reacciones que se comportan de esta manera. La mayoría de las veces, las moléculas reaccionan según lo esperado, pero también ocurren procesos llamados *reacciones colaterales*. Así, la cantidad de productos que se forman en realidad, lo que se conoce como **rendimiento** de la reacción, por lo general es menor que la cantidad pronosticada por los cálculos.

La cantidad de producto que en realidad se forma en una reacción, dividida entre la cantidad teóricamente posible y multiplicada por 100%, se conoce como el **rendimiento porcentual** de la reacción. Por ejemplo, si de acuerdo con su estequiometría una reacción dada *puede* generar 6.9 g de un producto, pero en realidad produce sólo 4.7 g, entonces su rendimiento porcentual es

$$\text{Rendimiento porcentual} = \frac{\text{Cantidad del producto obtenido}}{\text{Cantidad teórica del producto}} \times 100\%$$

Los ejemplos resueltos 3.8 y 3.9 ilustran el modo de calcular y usar el rendimiento porcentual.



Metil *tert*-butil éter

EJEMPLO RESUELTO 3.8

CÁLCULO DE UN RENDIMIENTO PORCENTUAL

El metil *tert*-butil éter (MTBE, $C_5H_{12}O$), aditivo empleado para aumentar el octanaje de la gasolina que actualmente está en desuso por sus repercusiones en la salud, se obtiene mediante la reacción del isobutileno (C_4H_8) con metanol (CH_4O). ¿Cuál es el rendimiento porcentual de una reacción en la que se utilizan 26.3 g de isobutileno con suficiente metanol?

$$\underset{\text{Isobutileno}}{C_4H_8(g)} + CH_4O(l) \longrightarrow \underset{\text{Metil } \textit{tert}\text{-butil éter (MTBE)}}{C_5H_{12}O(l)}$$

ESTRATEGIA

Se necesita calcular la cantidad de metil *tert*-butil éter, que en teoría se produciría con 26.3 g de isobutileno, y comparar la cantidad teórica con la cantidad real (32.8 g). Como siempre, los problemas de estequiometría comienzan con el cálculo de las masas molares de los reactivos y productos. Entonces, los coeficientes de la ecuación balanceada determinan las relaciones de moles, en tanto que las masas molares actúan como factores de conversión entre los moles y las masas.

SOLUCIÓN

Isobutileno, C_4H_8: Masa molecular $= (4 \times 12.0 \text{ uma}) + (8 \times 1.0 \text{ uma}) = 56.0 \text{ uma}$

Masa molar del isobutileno $= 56.0 \text{ g/mol}$

MTBE, $C_5H_{12}O$: Masa molecular $= (5 \times 12.0 \text{ uma}) + (12 \times 1.0 \text{ uma}) + 16.0 \text{ uma}$
$= 88.0 \text{ uma}$

Masa molar del MBTE $= 88.0 \text{ g/mol}$

Para calcular la cantidad de MTBE que en teoría producirían 26.3 g de isobutileno, primero hay que encontrar los moles de reactivo, empleando la masa molar como factor de conversión:

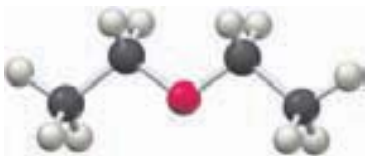
$$26.3 \text{ g isobutileno} \times \frac{1 \text{ mol isobutileno}}{56.0 \text{ g isobutileno}} = 0.470 \text{ mol isobutileno}$$

De acuerdo con la ecuación balanceada, se obtiene un mol de producto por cada mol de reactivo, por lo tanto, 0.470 moles de isobutileno en teoría generan 0.470 moles de MTBE. Para encontrar la masa de este MTBE se requiere una conversión de moles a masa:

$$0.470 \text{ mol isobutileno} \times \frac{1 \text{ mol MTBE}}{1 \text{ mol isobutileno}} \times \frac{88.0 \text{ g MTBE}}{1 \text{ mol MTBE}} = 41.4 \text{ g MTBE}$$

Se divide la cantidad real entre la cantidad teórica y se multiplica por 100% para obtener el rendimiento porcentual:

$$\frac{32.8 \text{ g MTBE}}{41.4 \text{ g MTBE}} \times 100\% = 79.2\%$$



Dietil éter

EJEMPLO RESUELTO 3.9

CÁLCULO DEL RENDIMIENTO EN GRAMOS, DADO UN RENDIMIENTO PORCENTUAL

El dietil éter ($C_4H_{10}O$) es el "éter" que se usa en medicina como anestésico; se prepara comercialmente haciendo reaccionar alcohol etílico (C_2H_6O) con un ácido. ¿Cuántos gramos de dietil éter se obtendrían con 40.0 g de alcohol etílico si el rendimiento porcentual de la reacción es del 87%?

$$\underset{\text{Alcohol etílico}}{2\,C_2H_6O(l)} \xrightarrow{\text{Ácido}} \underset{\text{Dietil éter}}{C_4H_{10}O(l)} + H_2O(l)$$

ESTRATEGIA

Para encontrar la cantidad de dietil éter que en teoría se puede formar con 40.0 g de alcohol etílico, hay que tratar el problema como uno común de estequiometría y después multiplicar la respuesta por 87%, con la finalidad de encontrar la cantidad que se forma en realidad.

continúa en la siguiente página

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN QUITO

SOLUCIÓN

En primer lugar, se calculan las masas molares del reactivo y el producto:

Alcohol etílico, C_2H_6O: Masa molecular = (2 × 12.0 uma) + (6 × 1.0 uma) + 16.0 uma = 46.0 uma

Masa molar del alcohol etílico = 46.0 g/mol

Dietil éter, $C_4H_{10}O$: Masa molecular = (4 × 12.0 uma) + (10 × 1.0 uma) + 16.0 uma = 74.0 uma

Masa molar del dietil éter = 74.0 g/mol

A continuación, calcule los moles que hay en 40.0 g de alcohol etílico, usando la masa molar como factor de conversión:

$$40.0 \text{ g alcohol etílico} \times \frac{1 \text{ mol alcohol etílico}}{46.0 \text{ g alcohol etílico}} = 0.870 \text{ mol alcohol etílico}$$

Puesto que comenzamos con 0.870 moles de alcohol etílico y dado que la ecuación balanceada indica que dos moles de alcohol etílico producen un mol de dietil éter, en teoría es posible obtener 0.435 moles de producto:

$$0.870 \text{ mol alcohol etílico} \times \frac{1 \text{ mol dietil éter}}{2 \text{ mol alcohol etílico}} = 0.435 \text{ mol dietil éter}$$

Por ende, necesitamos encontrar cuántos gramos de dietil éter hay en 0.435 moles, utilizando la masa molar como factor de conversión:

$$0.435 \text{ mol dietil éter} \times \frac{74.0 \text{ g dietil éter}}{1 \text{ mol dietil éter}} = 32.2 \text{ g dietil éter}$$

Por último, hay que multiplicar la cantidad teórica de producto por el rendimiento de la reacción (87% = 0.87) para encontrar la cantidad de dietil éter que se forma en realidad:

$$32.2 \text{ g de dietil éter} \times 0.87 = 28 \text{ g de dietil éter}$$

PROBLEMA 3.9 El alcohol etílico se prepara industrialmente a partir de la reacción entre el etileno, C_2H_4, y el agua. ¿Cuál es el rendimiento porcentual de la reacción, si 4.6 g de etileno producen 4.7 g de alcohol etílico?

$$\underset{\text{Etileno}}{C_2H_4(g)} + H_2O(l) \longrightarrow \underset{\text{Alcohol etílico}}{C_2H_6O(l)}$$



Alcohol etílico

PROBLEMA 3.10 El diclorometano (CH_2Cl_2) se usa como disolvente en la descafeinización del café y se prepara a partir de la reacción del metano con el cloro (CH_4). ¿Cuántos gramos de diclorometano resultan de la reacción de 1.85 kg de metano si el rendimiento es del 43.1%?

$$\underset{\text{Metano}}{CH_4(g)} + \underset{\text{Cloro}}{2\,Cl_2(g)} \longrightarrow \underset{\text{Diclorometano}}{CH_2Cl_2(l)} + 2\,HCl(g)$$

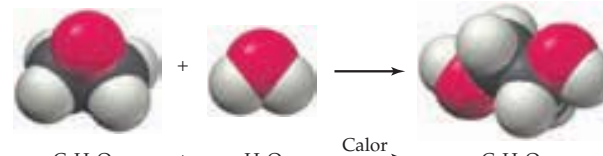


Diclorometano

3.6 REACCIONES CON REACTIVO LIMITANTE

Como los químicos por lo general escriben ecuaciones balanceadas, es fácil tener la impresión de que las reacciones siempre se llevan a cabo con el uso exacto de las proporciones correctas de reactivos. Con frecuencia, éste no es el caso. Muchas reacciones se realizan utilizando una cantidad en exceso de uno de los reactivos (más de lo que en realidad sería necesario, de acuerdo con la estequiometría). Considere, por ejemplo, la síntesis industrial del etilenglicol, $C_2H_6O_2$, una sustancia que se emplea como anticongelante para automóviles y como materia prima en la preparación de polímeros de poliéster.

Cada año se preparan más de 2 millones de toneladas de etilenglicol en Estados Unidos, por reacción del óxido de etileno, C_2H_4O, con agua a alta temperatura:



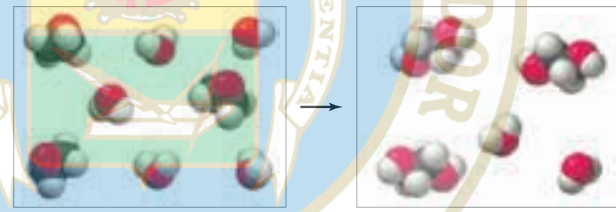
C_2H_4O + H_2O $\xrightarrow{\text{Calor}}$ $C_2H_6O_2$

Óxido de etileno + Agua → Etilenglicol

Puesto que el agua es barata y abundante, no tiene sentido preocuparse acerca de usar exactamente un mol de ella por cada mol de óxido de etileno. Es más fácil usar agua en exceso para estar seguros de que se consuma por completo el reactivo más valioso, que es el óxido de etileno. Por supuesto, cuando hay agua en exceso sólo reacciona la que se requiere según la estequiometría. El agua excedente es solamente un "espectador" y no participa de ningún otro modo.

Siempre que las relaciones de los reactivos que se usan en un experimento sean diferentes de aquellas dadas por los coeficientes de la ecuación balanceada al terminar la reacción, queda algún reactivo en exceso. Entonces, la cantidad obtenida de los productos depende del reactivo presente en cantidad limitada: el **reactivo limitante**. Se dice que el otro es el *reactivo en exceso*.

Lo que pasa con los reactivos en exceso es parecido a lo que ocurriría si en una habitación hubiera cinco personas y sólo tres sillas. Únicamente tres personas podrían tomar asiento y las otras dos estarían de pie, ya que el número de individuos sentados está restringido por el número de sillas disponibles. Del mismo modo, si cinco moles de agua entran en contacto con tres moles de óxido de etileno, sólo reaccionarán tres moles de agua. Los otros dos moles de agua serán meros "espectadores", porque el número de moléculas de agua que reaccionan está limitado por el número de moléculas de óxido de etileno disponibles.



3 óxido de etileno + 5 Agua → 3 etilenglicol + 2 agua

Reactivo limitante

Reactivo en exceso

No reaccionan

El ejemplo resuelto 3.10 muestra cómo decidir si hay un reactivo limitante y la forma de calcular cuánto se consume y cuánto sobra del reactivo en exceso.

EJEMPLO RESUELTO 3.10

CÁLCULO DE LA MASA DE UN REACTIVO EN EXCESO

El cisplatino, que es un agente anticancerígeno que se utiliza para tratar tumores sólidos, se prepara haciendo reaccionar al amoniaco con el tetracloroplatinato de potasio. Suponga que 10.0 g de K_2PtCl_4 reaccionan con 10.0 g de NH_3, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$K_2PtCl_4 + 2\,NH_3 \longrightarrow Pt(NH_3)_2Cl_2 + 2\,KCl$$

Tetracloroplatinato de potasio → Cisplatino

a) ¿Cuál es el reactivo limitante y cuál el excedente?

b) ¿Cuántos gramos de reactivo excedente se consumen y cuántos sobran?

c) ¿Cuántos gramos de cisplatino se forman?



Cisplatino

continúa en la siguiente página

ESTRATEGIA

Los problemas de estequiometría complejos deben resolverse despacio y con cuidado, un paso a la vez. Cuando se resuelve un problema relacionado con reactivos limitantes, la idea es encontrar cuántos moles de todos los reactivos hay en realidad y comparar las relaciones molares de éstos con las que requiere la ecuación balanceada. Esa comparación permitirá identificar al reactivo que está en exceso (el reactivo excedente) y al reactivo limitante.

SOLUCIÓN

a) La obtención de las cantidades molares de reactivos siempre comienza con el cálculo de las masas fórmula y utilizando las masas molares como factores de conversión:

$$\text{Masa fórmula del } K_2PtCl_4 = (2 \times 39.1 \text{ uma}) + 195.1 \text{ uma} + (4 \times 35.5 \text{ uma}) = 415.3 \text{ uma}$$

$$\text{Masa molar del } K_2PtCl_4 = 415.3 \text{ g/mol}$$

$$\text{Moles de } K_2PtCl_4 = 10.0 \text{ g } K_2PtCl_4 \times \frac{1 \text{ mol } K_2PtCl_4}{415.3 \text{ g } K_2PtCl_4} = 0.0241 \text{ mol } K_2PtCl_4$$

$$\text{Masa molecular del } NH_3 = 14.0 \text{ uma} + (3 \times 1.0 \text{ uma}) = 17.0 \text{ uma}$$

$$\text{Masa molar del } NH_3 = 17.0 \text{ g/mol}$$

$$\text{Moles de } NH_3 = 10.0 \text{ g } NH_3 \times \frac{1 \text{ mol } NH_3}{17.0 \text{ g } NH_3} = 0.588 \text{ mol } NH_3$$

Estos cálculos nos indican que tenemos 0.588 moles de amoniaco y 0.0241 moles de K_2PtCl_4 o 0.588/0.0241 = 24.4 veces más amoniaco que K_2PtCl_4. Sin embargo, los coeficientes en la ecuación balanceada indican que sólo se necesita *dos veces* más amoniaco que K_2PtCl_4. Entonces, hay un excedente de NH_3 y el K_2PtCl_4 es el reactivo limitante.

b) Conocidas las identidades del reactivo en exceso y del reactivo limitante, ahora habrá que determinar cuántos moles reaccionan de cada uno y después hacer conversiones de moles a gramos, con la finalidad de obtener la masa consumida de cada reactivo. Se utiliza la cantidad total del reactivo limitante (K_2PtCl_4), pero sólo reaccionará la cantidad del reactivo excedente (NH_3) que se requiere según la estequiometría de la reacción:

$$\text{Moles de } K_2PtCl_4 \text{ que se consumen} = 0.0241 \text{ mol } K_2PtCl_4$$

$$\text{Moles de } NH_3 \text{ consumidos} = 0.0241 \text{ mol } K_2PtCl_4 \times \frac{2 \text{ mol } NH_3}{1 \text{ mol } K_2PtCl_4} = 0.0482 \text{ mol } NH_3$$

$$\text{Gramos de } NH_3 \text{ consumidos} = 0.0482 \text{ mol } NH_3 \times \frac{17.0 \text{ g } NH_3}{1 \text{ mol } NH_3} = 0.819 \text{ g } NH_3$$

$$\text{Gramos de } NH_3 \text{ no consumidos} = (10.0 \text{ g} - 0.819 \text{ g}) \, NH_3 = 9.2 \text{ g } NH_3$$

c) La ecuación balanceada indica que se forma un mol de cisplatino por cada mol de K_2PtCl_4 consumido. Así, se forman 0.0241 moles de cisplatino a partir de 0.0241 moles de K_2PtCl_4. Para determinar la masa de cisplatino producida, se debe calcular su masa molar para luego hacer una conversión de mol a gramos:

$$\text{Masa molecular del } Pt(NH_3)_2Cl_2 = 195.1 \text{ uma} + (2 \times 17.0 \text{ uma}) + (2 \times 35.5 \text{ uma}) = 300.1 \text{ uma}$$

$$\text{Masa molar del } Pt(NH_3)_2Cl_2 = 300.1 \text{ g/mol}$$

$$\text{Gramos de } Pt(NH_3)_2Cl_2 = 0.0241 \text{ mol } Pt(NH_3)_2Cl_2 \times \frac{300.1 \text{ g } Pt(NH_3)_2Cl_2}{1 \text{ mol } Pt(NH_3)_2Cl_2} = 7.23 \text{ g } Pt(NH_3)_2Cl_2$$

PROBLEMA 3.11 El óxido de litio se emplea en los transbordadores espaciales para eliminar el agua del sistema del aire acondicionado, de acuerdo con la ecuación

$$Li_2O(s) + H_2O(g) \longrightarrow 2 \, LiOH(s)$$

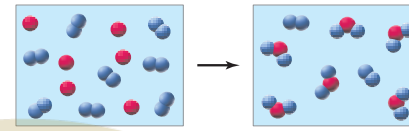
Si han de retirarse 80.0 kg de agua y se dispone de 65 kg de Li_2O, ¿cuál reactivo es el limitante? ¿Cuántos kilogramos del reactivo excedente permanecen?

PROBLEMA 3.12 Después de que en el transbordador espacial, se produce hidróxido de litio por reacción del Li_2O con H_2O (problema 3.11), se utiliza para eliminar el dióxido de carbono del aire, de acuerdo con la ecuación

$$LiOH(s) + CO_2(g) \longrightarrow LiHCO_3(s)$$

¿Cuántos gramos de CO_2 pueden absorber 500.0 g de LiOH?

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 3.13 El siguiente diagrama representa la reacción de A (esferas rojas) con B_2 (esferas azules):



a) Escriba una ecuación balanceada de la reacción e identifique el reactivo limitante.
b) ¿Cuántos moles de producto se obtienen con 1.0 mol de A y 1.0 mol de B_2?

3.7 CONCENTRACIONES DE LOS REACTIVOS EN DISOLUCIÓN: MOLARIDAD

Para que ocurra una reacción química, las moléculas o los iones deben de entrar en contacto. Esto significa que los reactivos tienen una movilidad considerable, por lo que la mayoría de reacciones se llevan a cabo en estado líquido o en disolución, no en estado sólido. Por lo tanto, es necesario tener una forma para describir las cantidades exactas de reactivos en la disolución.

Como hemos visto, los cálculos estequiométricos para las reacciones químicas requieren trabajar con moles. Así, el medio más generalizado y útil para expresar la concentración de una solución es la **molaridad (M)**, que representa los moles de una sustancia, o el **soluto**, disuelto en cada litro de disolución. Por ejemplo, una disolución que se prepara disolviendo 1.00 mol (58.5 g) de NaCl en agua suficiente para tener 1.00 L de disolución, tiene una concentración de 1.00 mol/L, o 1.00 M. La molaridad de cualquier disolución se obtiene dividiendo los moles del soluto entre el volumen en litros de la disolución.

$$\text{Molaridad (M)} = \frac{\text{Moles de soluto}}{\text{Litros de disolución}}$$

Observe que lo importante es el volumen final de la di*solución*, no el volumen inicial de di*solvente* utilizado. El volumen final de la disolución es un poco mayor que el del disolvente por el volumen adicional del soluto. En la práctica, una disolución de molaridad conocida se prepara pesando una cantidad apropiada de soluto, que se coloca en un recipiente llamado *matraz volumétrico*, como se ilustra en la figura 3.3. Se agrega el disolvente suficiente para disolver el soluto hasta alcanzar el volumen final medido con exactitud. Luego se agita la disolución hasta que quede mezclada de manera uniforme.

La molaridad se usa como factor de conversión para relacionar el volumen de una disolución con los moles de soluto. Si se conocen la molaridad y el volumen de una disolución es posible calcular los moles de soluto. Si se conocen los moles de soluto y la molaridad de la disolución, se puede obtener el volumen de la disolución. Los ejemplos resueltos 3.11 y 3.12 ilustran la forma de hacer esos cálculos.

$$\text{Molaridad} = \frac{\text{Moles de soluto}}{\text{Volumen de disolución (L)}}$$

$$\text{Moles de soluto} = \text{Molaridad} \times \text{Volumen de disolución} \qquad \text{Volumen de disolución} = \frac{\text{Moles de soluto}}{\text{Molaridad}}$$



En un matraz volumétrico se colocan determinados moles de soluto.



Se agrega disolvente suficiente para disolver el soluto por medio de agitación.



Se agrega más disolvente hasta alcanzar la marca de aforo en el cuello del matraz; luego, se agita la disolución para homogeneizarla.

FIGURA 3.3
Preparación de una disolución de molaridad conocida.

EJEMPLO RESUELTO 3.11

CÁLCULO DE LA MOLARIDAD DE UNA DISOLUCIÓN

¿Cuál es la molaridad de una disolución que contiene 2.355 g de ácido sulfúrico (H_2SO_4) disuelto en agua, y cuyo volumen final es de 50.0 mL?

ESTRATEGIA

La molaridad son los moles de soluto que hay por litro de disolución. Entonces, es necesario encontrar los moles de ácido sulfúrico que se encuentran en 2.355 g y luego dividir este dato entre el volumen de la disolución.

SOLUCIÓN

Masa molecular del $H_2SO_4 = (2 \times 1.0 \text{ uma}) + 32.1 \text{ uma} + (4 \times 16.0 \text{ uma}) = 98.1 \text{ uma}$

Masa molar del $H_2SO_4 = 98.1 \text{ g/mol}$

$$2.355 \text{ g } \cancel{H_2SO_4} \times \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{98.1 \text{ g } \cancel{H_2SO_4}} = 0.0240 \text{ mol } H_2SO_4$$

$$\frac{0.0240 \text{ mol } H_2SO_4}{0.0500 \text{ L}} = 0.480 \text{ M}$$

La disolución de ácido sulfúrico tiene una concentración de 0.480 M.

EJEMPLO RESUELTO 3.12

CÁLCULO DE LOS MOLES EN UNA DISOLUCIÓN

El ácido clorhídrico se vende comercialmente como una disolución acuosa 12.0 M. ¿Cuántos moles de HCl hay en 300.0 mL de una disolución 12.0 M?

ESTRATEGIA

Los moles de soluto se calculan multiplicando la molaridad de la disolución por su volumen.

SOLUCIÓN

$$\text{Moles de HCl} = (\text{Molaridad de la disolución}) \times (\text{Volumen de la disolución})$$

$$= \frac{12.0 \text{ mol HCl}}{1 \cancel{\text{L}}} \times 0.3000 \cancel{\text{L}} = 3.60 \text{ mol HCl}$$

En una disolución 12.0 M de 300.0 mL hay 3.60 moles de HCl.

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Un litro de una disolución 12.0 M de HCl contiene 12 moles de este ácido, por lo que 300 mL (0.3 L) de disolución contienen $0.3 \times 12 = 3.6$ moles.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST QUITO FUNDADA EN 1620

PROBLEMA 3.14 ¿Cuántos moles de soluto hay en las siguientes disoluciones?

a) 125 mL de $NaHCO_3$ 0.20 M **b)** 650.0 mL de H_2SO_4 2.50 M

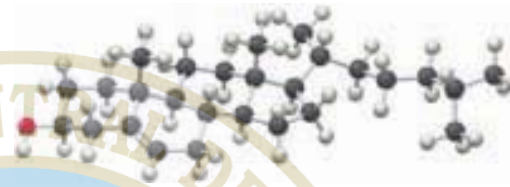
PROBLEMA 3.15 ¿Cuántos gramos de soluto se emplearían para preparar las siguientes disoluciones?

a) 500.0 mL de NaOH 1.25 M **b)** 1.50 L de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) 0.250 M

PROBLEMA 3.16 ¿Cuántos mililitros de una disolución de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) 0.20 M se necesitan para obtener un total de 25.0 g de glucosa?

PROBLEMA 3.17 La concentración normal de colesterol ($C_{27}H_{46}O$) en la sangre es de aproximadamente 0.005 M. ¿Cuántos gramos de colesterol hay en 750 mL de sangre?

Colesterol



3.8 DILUCIÓN DE DISOLUCIONES CONCENTRADAS



▲ Así como el jugo de naranja congelado tiene que diluirse en agua para consumirse, muchas disoluciones químicas también deben pasar por el mismo proceso.

Por conveniencia, las sustancias químicas a veces se compran y se guardan como disoluciones concentradas que deben diluirse antes de emplearse. Por ejemplo, el ácido clorhídrico se vende comercialmente como una disolución 12.0 M; en los laboratorios generalmente se diluye para obtener concentraciones menores.

$$\text{Disolución concentrada} + \text{Disolvente} \longrightarrow \text{Disolución diluida}$$

Lo más importante que hay que recordar cuando se diluye una disolución concentrada es que los moles del *soluto* son constantes; sólo cambia el *volumen* cuando se agrega más disolvente. Puesto que los moles de soluto se calculan multiplicando la molaridad por el volumen, es posible plantear la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}\text{Moles de soluto (constante)} &= \text{Molaridad} \times \text{Volumen} \\ &= M_i \times V_i = M_f \times V_f\end{aligned}$$

donde M_i es la molaridad inicial, V_i es el volumen inicial, M_f es la molaridad final y V_f es el volumen final después de la dilución. Si se reacomoda esta ecuación en una forma más útil, quedará de manifiesto que la concentración molar después de la dilución (M_f) se obtiene multiplicando la concentración inicial (M_i) por la relación entre los volúmenes inicial y final (V_i/V_f):

$$M_f = M_i \times \frac{V_i}{V_f}$$

Por ejemplo, suponga que se diluyen 50.0 mL de una disolución de H_2SO_4 2.00 M para obtener un volumen de 200.0 mL. El volumen de la disolución se *incrementa* en un factor de cuatro (de 50 mL a 200 mL), por lo que la concentración de la disolución debe *disminuir* en un factor de cuatro (de 2.00 M a 0.500 M):

$$M_f = 2.00\ \text{M} \times \frac{50.0\ \cancel{\text{mL}}}{200.0\ \cancel{\text{mL}}} = 0.500\ \text{M}$$

En la práctica, las diluciones por lo general se llevan a cabo como se ilustra en la figura 3.4. El volumen por diluir se vierte utilizando una *pipeta graduada*, que se coloca en un matraz volumétrico de un volumen determinado; luego, se diluye hasta la marca de aforo del matraz. La única excepción para seguir este orden es cuando se diluye un ácido fuerte como el H_2SO_4, porque se libera una gran cantidad de calor. En esos casos es mucho más seguro verter el ácido despacio en el agua en vez de agregar agua al ácido.



Se coloca el volumen por diluir en un matraz volumétrico vacío.



Se agrega el disolvente hasta un nivel justo debajo de la marca de aforo y se agita el matraz.



Se añade más disolvente para llegar a la marca de aforo y se agita de nuevo el matraz.

FIGURA 3.4
Procedimiento para diluir una disolución concentrada.

EJEMPLO RESUELTO 3.13

DILUIR UNA DISOLUCIÓN

¿Cómo prepararía 500.0 mL de una disolución 0.2500 M de NaOH a partir de una concentración de 1.000 M?

ESTRATEGIA

El problema da las concentraciones inicial y final (M_i y M_f), así como el volumen final (V_f), y pide calcular el volumen inicial (V_i) que se necesita diluir. Se reacomoda la ecuación $M_i \times V_i = M_f \times V_f$ como $V_i = (M_f/M_i) \times V_f$ y se obtiene la respuesta.

SOLUCIÓN

$$V_i = \frac{M_f}{M_i} \times V_f = \frac{0.2500\ \cancel{M}}{1.000\ \cancel{M}} \times 500.0\ \text{mL} = 125.0\ \text{mL}$$

Es necesario colocar 125.0 mL de disolución 1.000 M de NaOH en un matraz volumétrico de 500.0 mL y verter agua hasta la marca de aforo.

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Ya que la concentración disminuye en un factor de cuatro, después de la dilución (1.000 M a 0.2500 M), el volumen debe incrementarse en un factor de 4. Así, para preparar 500.0 mL de disolución habrá que iniciar con 500.0/4 = 125.0 mL.

PROBLEMA 3.18 ¿Cuál es la concentración final si se diluyen 75.0 mL de una disolución 3.50 M de glucosa hasta obtener un volumen de 400.0 mL?

PROBLEMA 3.19 El ácido sulfúrico normalmente se compra en una concentración 18.0 M. ¿Cómo se prepararían 250.0 mL de H_2SO_4 acuoso 0.500 M? (Recuerde agregar el ácido al agua y no agua al ácido).

3.9 ESTEQUIOMETRÍA EN DISOLUCIONES

En la sección 3.7 se explicó que la molaridad es un factor de conversión entre los moles del soluto y el volumen de una disolución. Así, si se conocen el volumen y la molaridad de una disolución, es posible calcular los moles de soluto. Si se conocen los moles del soluto y la molaridad, se puede calcular el volumen.

Como se indica en el diagrama de flujo de la figura 3.5, el uso de la molaridad es determinante para realizar cálculos estequiométricos con sustancias en disolución. La molaridad permite calcular el volumen que se necesita de una disolución para que reaccione con un volumen dado de otra. Esta clase de cálculos es muy importante en la química de los ácidos y las bases, como se ilustra en el ejemplo resuelto 3.14.

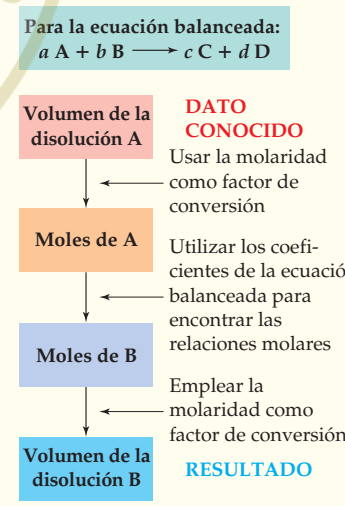
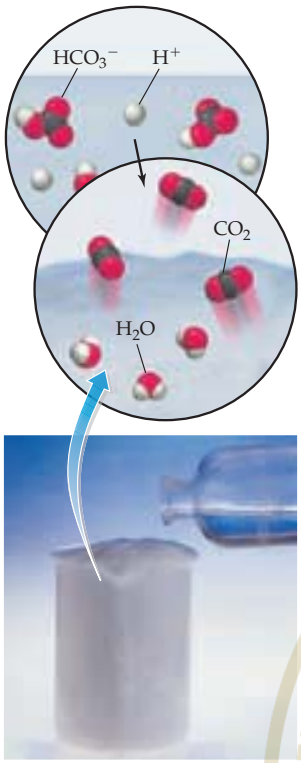


FIGURA 3.5
Diagrama de flujo que resume el empleo de la molaridad como factor de conversión entre moles y volumen en los cálculos estequiométricos.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO



▲ La neutralización del hidrogenocarbonato de sodio con ácido libera CO_2 gaseoso, que se aprecia como efervescencia en esta disolución.

EJEMPLO RESUELTO 3.14

ESTEQUIOMETRÍA DE REACCIONES EN DISOLUCIÓN

El ácido estomacal, que consiste en una disolución diluida de HCl en agua, puede neutralizarse cuando reacciona con el hidrogenocarbonato de sodio (también conocido como bicarbonato de sodio), $NaHCO_3$, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$HCl(ac) + NaHCO_3(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

¿Cuántos mililitros de disolución 0.125 M de $NaHCO_3$ se necesitan para neutralizar 18.0 mL de HCl 0.100 M?

ESTRATEGIA

Para resolver problemas de estequiometría es necesario calcular los moles del primer reactivo; con ese dato y utilizando los coeficientes de la ecuación balanceada se determinan los moles del segundo reactivo, y después el volumen que se requiere de éste. El diagrama de flujo de la figura 3.5 resume esta situación.

SOLUCIÓN

Primero habrá que encontrar cuántos moles de HCl hay en 18.0 mL de una disolución 0.100 M, lo cual lograremos multiplicando el volumen por la molaridad:

$$\text{Moles de HCl} = 18.0 \cancel{\text{mL}} \times \frac{1 \cancel{\text{L}}}{1000 \cancel{\text{mL}}} \times \frac{0.100 \text{ mol}}{1 \cancel{\text{L}}} = 1.80 \times 10^{-3} \text{ mol HCl}$$

Si se revisan los coeficientes de la ecuación balanceada correspondiente, se encuentra que cada mol de HCl reacciona con un mol de $NaHCO_3$ y después se calcula el volumen de la disolución 0.125 M de $NaHCO_3$ que contiene 1.80×10^{-3} moles:

$$1.80 \times 10^{-3} \cancel{\text{mol HCl}} \times \frac{1 \cancel{\text{mol NaHCO}_3}}{1 \cancel{\text{mol HCl}}} \times \frac{1 \text{ L de disolución}}{0.125 \cancel{\text{mol NaHCO}_3}} = 0.0144 \text{ L de disolución}$$

Así, se necesitan 14.4 mL de la disolución 0.125 M de $NaHCO_3$ para neutralizar 18.0 mL de la disolución 0.100 M de HCl.

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

La ecuación balanceada demuestra que el HCl y el $NaHCO_3$ reaccionan en una relación molar 1:1; sabemos que la concentración de las dos disoluciones es más o menos la misma. Entonces, el volumen de la disolución de $NaHCO_3$ debe ser aproximadamente igual que el de la disolución de HCl.

PROBLEMA 3.20 ¿Qué volumen de una disolución 0.250 M de H_2SO_4 se necesita para reaccionar con 50.0 mL de NaOH 0.1M? La ecuación es:

$$H_2SO_4(ac) + 2\,NaOH(ac) \longrightarrow Na_2SO_4(ac) + 2\,H_2O(l)$$

PROBLEMA 3.21 ¿Cuál es la molaridad de una disolución de HNO_3 si son necesarios 68.5 mL para reaccionar con 25.0 mL de una disolución 0.150 M de KOH?

3.10 TITULACIÓN

Hay dos formas de obtener una disolución de molaridad conocida. Una es usando el método descrito en la sección anterior, es decir, disolver una cantidad de soluto que se haya pesado con cuidado, en un volumen de disolvente suficiente para obtener un volumen final determinado con exactitud. Sin embargo, en ocasiones se prepara una disolución empleando una cantidad estimada de soluto y otra aproximada de disolvente, para después determinar la molaridad exacta de la disolución por medio de una *titulación.*

La **titulación** es un procedimiento que se utiliza para determinar la concentración de una disolución, permitiendo que un volumen medido con cuidado reaccione con una disolución de otra sustancia (di*solución estándar*) cuya concentración se conoce. Al encontrar el volumen de la disolución estándar que reacciona con el volumen medido de la primera disolución, es posible calcular la concentración de la primera disolución (es necesario que esta reacción tenga un rendimiento del 100%).

Para comprender cómo funciona una titulación, imagine que hay una disolución de HCl (un ácido) cuya concentración queremos encontrar para permitir que reaccione con una base como el NaOH, en lo que se conoce como *reacción de neutralización*. (En el siguiente capítulo aprenderemos más sobre las reacciones de neutralización ácido-base). La ecuación balanceada es:

$$NaOH(ac) + HCl(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(l)$$

La titulación comienza con la medición de un volumen conocido de la disolución de HCl, a la que se agrega una pequeña cantidad de un *indicador* el cual es un compuesto que cambia de color durante la reacción. Por ejemplo, la fenolftaleína es incolora en una disolución ácida, pero adquiere un color rosa en una disolución básica. A continuación se llena un tubo calibrado de vidrio (llamado *bureta*) con una disolución estándar de NaOH de concentración conocida, y se agrega lentamente el NaOH al HCl, hasta que la fenolftaleína apenas comience a volverse rosa, lo que indica que todo el HCl ha reaccionado por completo y que la disolución empieza a volverse básica. Después se lee en la bureta el volumen de la disolución estándar de NaOH que reaccionó con el volumen conocido de HCl, con lo que se calcula la concentración de éste. En la figura 3.6 se resume la estrategia; el procedimiento se ilustra en la figura 3.7.

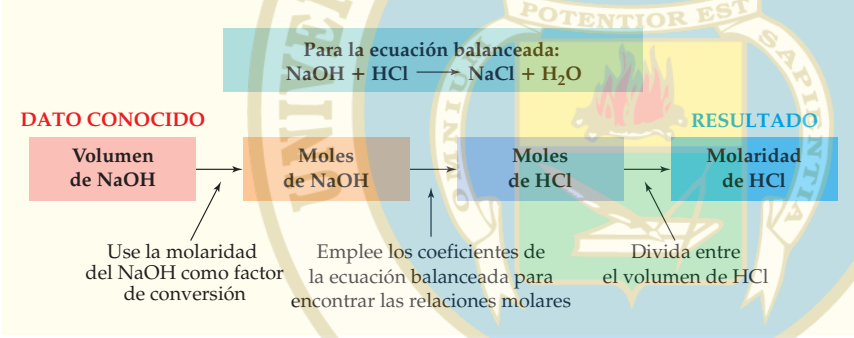


FIGURA 3.6
Diagrama de flujo de una titulación ácido-base, que resume los cálculos necesarios para determinar la concentración de una disolución de HCl por titulación con una disolución estándar de NaOH.

Por ejemplo, suponga que tomamos 20.0 mL de la disolución de HCl y encontramos que hay que agregar 48.6 mL de una disolución 0.100 M de NaOH de la bureta para obtener la reacción completa. Usando el dato de la molaridad de la disolución estándar de NaOH como factor de conversión, se calculan los moles de NaOH que reaccionaron:

$$\text{Moles de NaOH} = 0.0486 \cancel{\text{ L NaOH}} \times \frac{0.100 \text{ mol NaOH}}{1 \cancel{\text{ L NaOH}}}$$

$$= 0.004\,86 \text{ mol NaOH}$$

De acuerdo con la ecuación balanceada, los moles de HCl son los mismos que los de NaOH:

$$\text{Moles de HCl} = 0.004\,86 \cancel{\text{ mol NaOH}} \times \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \cancel{\text{ mol NaOH}}} = 0.004\,86 \text{ mol HCl}$$

Al dividir los moles de HCl entre el volumen del ácido titulado se obtiene la molaridad del HCl:

$$\text{Molaridad del HCl} = \frac{0.004\,86 \text{ mol HCl}}{0.0200 \text{ L HCl}} = 0.243 \text{ M HCl}$$

FIGURA 3.7
Titulación de una disolución ácida de concentración desconocida con una disolución básica de concentración conocida.



Se coloca en un matraz un volumen conocido de la disolución ácida y se agrega fenolftaleína como indicador.

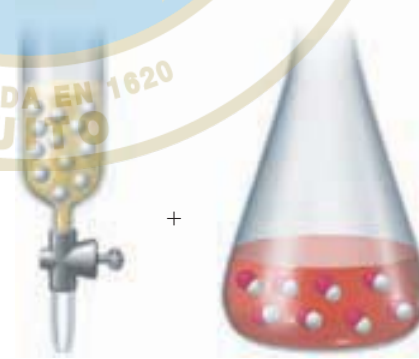


Con una bureta, se añade una disolución básica de concentración conocida hasta que el indicador cambia de color. En la bureta se lee el volumen de la base y se calcula la concentración del ácido.

PROBLEMA 3.22 Una muestra de 25.0 mL de vinagre (ácido acético diluido, CH_3CO_2H) se titula y se encuentra que reacciona con 94.7 mL de una disolución 0.200 M de NaOH. ¿Cuál es la molaridad de la disolución de ácido acético? La ecuación es:

$$NaOH(ac) + CH_3CO_2H(ac) \longrightarrow CH_3CO_2Na(ac) + H_2O(l)$$

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 3.23 Suponga que la bureta contiene iones H^+, el matraz contiene iones OH^- y usted hará la titulación de la base con el ácido. Si los volúmenes en la bureta y el matraz son idénticos, dado que la concentración del ácido en la bureta es 1.00 M, ¿cuál es la concentración de la base en el matraz?



3.11 COMPOSICIÓN PORCENTUAL Y FÓRMULAS EMPÍRICAS

Todas las sustancias que hemos analizado hasta este momento tienen fórmulas conocidas. Sin embargo, cuando un compuesto nuevo se sintetiza en el laboratorio o se descubre en la naturaleza, su fórmula tiene que determinarse de manera experimental.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

La determinación de la fórmula de un compuesto nuevo comienza con el análisis de la sustancia, con la finalidad de determinar los elementos que contiene y cuánto de cada uno se encuentra presente, es decir, se determina su *composición*. La **composición porcentual** de un compuesto se expresa mediante la identificación de los elementos presentes e indicando el porcentaje de masa de cada uno de ellos. Por ejemplo, la composición porcentual de cierto líquido incoloro encontrado en la gasolina se expresaría diciendo que contiene un 84.1% de carbono y un 15.9% en masa de hidrógeno. En otras palabras, una muestra de 100.0 g del compuesto contiene 84.1 g de de carbono y 15.9 g de hidrógeno.

Si se conoce la composición porcentual de un compuesto, es posible calcular su fórmula química. Como se aprecia en la figura 3.8, la estrategia consiste en encontrar los moles relativos de cada elemento en el compuesto y después usar éstos para establecer las relaciones molares de los elementos. A la vez, las relaciones molares proporcionan los subíndices de la fórmula química.

Usaremos como nuestro ejemplo el líquido incoloro cuya composición es de 84.1% de carbono y 15.9% de hidrógeno en masa. Se tomarán de manera arbitraria 100 g de la sustancia con la finalidad de hacer más fácil el cálculo; al utilizar las masas molares como factores de conversión se encuentra que los 100 g contienen:

$$84.1\ \text{g}\,\cancel{\text{C}} \times \frac{1\ \text{mol C}}{12.01\ \text{g}\,\cancel{\text{C}}} = 7.00\ \text{mol C}$$

$$15.9\ \text{g}\,\cancel{\text{H}} \times \frac{1\ \text{mol H}}{1.008\ \text{g}\,\cancel{\text{H}}} = 15.8\ \text{mol H}$$

Con los moles relativos de C y H ya conocidos, se calcula la relación molar dividiendo ambos entre el valor más pequeño (7.00):

$$C_{\left(\frac{7.00}{7.00}\right)}H_{\left(\frac{15.8}{7.00}\right)} = C_1H_{2.26}$$

La relación molar C:H de 1:2.26 significa que podemos escribir $C_1H_{2.26}$ como fórmula preliminar del líquido. La fórmula final se obtiene multiplicando los subíndices por números enteros pequeños por un procedimiento de ensayo y error. En este ejemplo se necesita multiplicar por 4. (Los subíndices tal vez no sean enteros *exactos* debido a errores pequeños en los datos, pero las discrepancias tendrían que ser despreciables).

$$C_{(1\times4)}H_{(2.26\times4)} = C_4H_{9.04} = C_4H_9$$

Una fórmula como C_4H_9, determinada por composición porcentual, se denomina **fórmula empírica**, porque sólo indica las *relaciones* de átomos en el compuesto. La **fórmula molecular**, que determina los números reales de los átomos en la molécula, puede ser la misma que la empírica o un múltiplo de ésta, como C_8H_{18}. Para determinar la fórmula molecular es necesario conocer la masa molecular de la sustancia. En el ejemplo que nos ocupa, la masa molecular de nuestro compuesto (una sustancia llamada *octano*) es de 114.2 uma, que es un múltiplo de la masa molecular empírica del C_4H_9 (57.1 uma).

Para encontrar el múltiplo, calcule la relación de la masa molecular y la masa de la fórmula empírica:

$$\text{Múltiplo} = \frac{\text{Masa molecular}}{\text{Masa de la fórmula empírica}} = \frac{114.2}{57.1} = 2.00$$

Después, multiplique los subíndices de la fórmula empírica por este múltiplo para obtener la fórmula molecular. En nuestro ejemplo, la fórmula molecular del octano es $C_{(4\times2)}H_{(9\times2)}$, o C_8H_{18}.

Así como acabamos de obtener la fórmula empírica de una sustancia a partir de su composición porcentual, también se puede calcular la composición porcentual de una sustancia a partir de su fórmula empírica (o molecular). Las estrategias para los dos tipos de cálculos son exactamente opuestas. Por ejemplo, la aspirina tiene la fórmula molecular $C_9H_8O_4$, por lo que hay una relación molar de 9:8:4. Podemos convertir esta relación molar en una relación de masa y, por lo tanto, en composición porcentual, efectuando conversiones de moles a gramos.

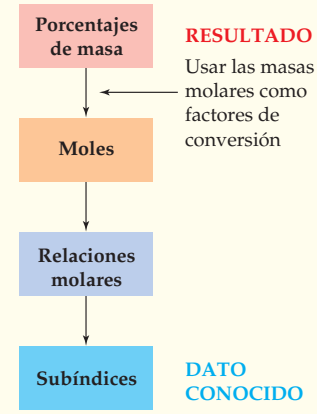


FIGURA 3.8
Diagrama de flujo para obtener la fórmula de un compuesto a partir de su composición porcentual.

Para simplificar los cálculos, supongamos que comenzamos con un mol de compuesto:

$$1 \text{ mol aspirina} \times \frac{9 \text{ mol C}}{1 \text{ mol aspirina}} \times \frac{12.0 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = 108 \text{ g C}$$

$$1 \text{ mol aspirina} \times \frac{8 \text{ mol H}}{1 \text{ mol aspirina}} \times \frac{1.01 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} = 8.08 \text{ g H}$$

$$1 \text{ mol aspirina} \times \frac{4 \text{ mol O}}{1 \text{ mol aspirina}} \times \frac{16.0 \text{ g O}}{1 \text{ mol O}} = 64.0 \text{ g O}$$

Luego, al dividir la masa de cada elemento entre la masa total y multiplicarla por 100%, se obtiene la composición porcentual:

$$\text{Masa total de 1 mol de aspirina} = 108 \text{ g} + 8.08 \text{ g} + 64.0 \text{ g} = 180 \text{ g}$$

$$\%\,\text{C} = \frac{108 \text{ g C}}{180 \text{ g}} \times 100\% = 60.0\%\,\text{C}$$

$$\%\,\text{H} = \frac{8.08 \text{ g H}}{180 \text{ g}} \times 100\% = 4.49\%\,\text{H}$$

$$\%\,\text{O} = \frac{64.0 \text{ g O}}{180 \text{ g}} \times 100\% = 35.6\%\,\text{O}$$

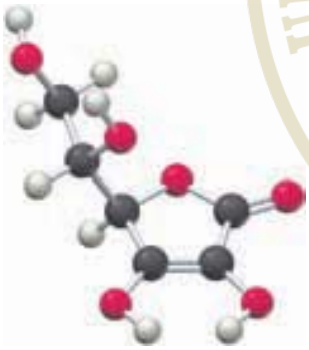
El resultado se comprueba al sumar los porcentajes de masa y confirmar que la suma de éstos está dentro de un error de redondeo del 100%: 60.0% + 4.49% + 35.6% = 100.1%.

Los siguientes ejemplos resueltos 3.15 y 3.16 ilustran conversiones entre la composición porcentual y las fórmulas empíricas.

EJEMPLO RESUELTO 3.15

CÁLCULO DE UNA FÓRMULA EMPÍRICA A PARTIR DE SU COMPOSICIÓN PORCENTUAL

La vitamina C (ácido ascórbico) contiene un 40.92% en masa de C, un 4.58% de H y un 54.50% de O. ¿Cuál es la fórmula empírica del ácido ascórbico?



Ácido ascórbico

ESTRATEGIA

Suponga que se tienen 100.00 g de ácido ascórbico y realice el procedimiento que se ilustra en la figura 3.8.

SOLUCIÓN

En primer lugar, encuentre los moles de cada elemento en la muestra:

$$40.92 \text{ g C} \times \frac{1 \text{ mol C}}{12.0 \text{ g C}} = 3.41 \text{ moles de C}$$

$$4.58 \text{ g H} \times \frac{1 \text{ mol H}}{1.01 \text{ g H}} = 4.53 \text{ moles de H}$$

$$54.50 \text{ g O} \times \frac{1 \text{ mol O}}{16.0 \text{ g O}} = 3.41 \text{ moles de O}$$

Al dividir cada uno de los tres números entre el más pequeño (3.41 moles), se obtiene la siguiente relación molar: C:H:O de 1:1.33:1, y una fórmula preliminar de $C_1H_{1.33}O_1$. Se multiplican los subíndices por enteros pequeños en un procedimiento de ensayo y error, hasta encontrar números enteros que dan la fórmula empírica: $C_{(3\times1)}H_{(3\times1.33)}O_{(3\times1)} = C_3H_4O_3$.

EJEMPLO RESUELTO 3.16

CÁLCULO DE LA COMPOSICIÓN PORCENTUAL A PARTIR DE UNA FÓRMULA

La glucosa, o azúcar de la sangre, tiene la fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$. ¿Cuál es la fórmula empírica y la composición porcentual de la glucosa?

continúa en la siguiente página

ESTRATEGIA Y SOLUCIÓN

La composición porcentual de la glucosa se calcula con la fórmula molecular ($C_6H_{12}O_6$), o con la fórmula empírica (CH_2O). Al emplear la fórmula molecular, por ejemplo, la relación molar C:H:O, que es de 6:12.6, se convierte en una relación de masa, suponiendo que se tiene un mol de compuesto y efectuando las conversiones de moles a gramos:

$$1 \text{ mol glucosa} \times \frac{6 \text{ mol C}}{1 \text{ mol glucosa}} \times \frac{12.0 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = 72.0 \text{ g de C}$$

$$1 \text{ mol glucosa} \times \frac{12 \text{ mol H}}{1 \text{ mol glucosa}} \times \frac{1.01 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} = 12.1 \text{ g de H}$$

$$1 \text{ mol glucosa} \times \frac{6 \text{ mol O}}{1 \text{ mol glucosa}} \times \frac{16.0 \text{ g O}}{1 \text{ mol O}} = 96.0 \text{ g de O}$$

Al dividir la masa de cada elemento entre la masa total y multiplicarla por 100%, se obtiene la composición porcentual. Observe que la suma de los porcentajes de masa es 100%.

$$\text{Masa total de 1 mol de glucosa} = 72.0 \text{ g} + 12.1 \text{ g} + 96.0 \text{ g} = 180.1 \text{ g}$$

$$\%\text{ C} = \frac{72.0 \text{ g C}}{180.1 \text{ g}} \times 100\% = 40.0\% \text{ C}$$

$$\%\text{ H} = \frac{12.1 \text{ g H}}{180.1 \text{ g}} \times 100\% = 6.72\% \text{ H}$$

$$\%\text{ O} = \frac{96.0 \text{ g O}}{180.1 \text{ g}} \times 100\% = 53.3\% \text{ O}$$

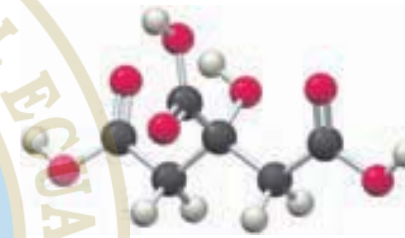


Glucosa

PROBLEMA 3.24 ¿Cuál es la fórmula empírica y cuál la composición porcentual de la dimetilhidracina, $C_2H_8N_2$, un líquido incoloro que se utiliza como combustible para cohetes?

PROBLEMA 3.25 ¿Cuál es la fórmula empírica de un ingrediente de las tabletas Bufferin, que tiene la siguiente composición porcentual en masa: 14.25% de C, 56.93% de O, 28.83% de Mg?

PROBLEMA 3.26 ¿Cuál es la composición porcentual del ácido cítrico, un ácido orgánico que es común encontrar en las frutas cítricas y cuya estructura se muestra a la derecha? (Gris = C, rojo = O, H = marfil).



Ácido cítrico

3.12 DETERMINACIÓN DE LAS FÓRMULAS EMPÍRICAS: ANÁLISIS ELEMENTAL

Uno de los métodos más comunes que se usan para determinar la composición porcentual y las fórmulas empíricas, en particular de compuestos que contienen carbono e hidrógeno, es el *análisis por combustión*. En este método, un compuesto de composición desconocida se quema en presencia de oxígeno para obtener los productos volátiles de la combustión CO_2 y H_2O, que se separan y pesan con un instrumento automático llamado *cromatógrafo de gases*. Por ejemplo, el metano (CH_4) se quema de acuerdo con la siguiente ecuación balanceada:

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

Con las masas establecidas del producto que contiene carbono (CO_2) y del que contiene hidrógeno (H_2O), se calculan los moles de carbono e hidrógeno en los productos, a partir de lo cual se encuentra la relación molar C:H del compuesto inicial. A la vez, esa información proporciona la fórmula química, como se describe en el diagrama de flujo de la figura 3.9.

Como ejemplo del funcionamiento del análisis por combustión, suponga que se tiene una muestra de una sustancia pura, por ejemplo, naftaleno (que se usa con frecuencia en productos repelentes de polillas en los hogares). Se pesa una cantidad conocida de la muestra, se quema en una atmósfera de oxígeno puro y después se analizan los productos. Supongamos que 0.330 g de naftaleno reaccionan con O_2 y que se forman 1.133 g de

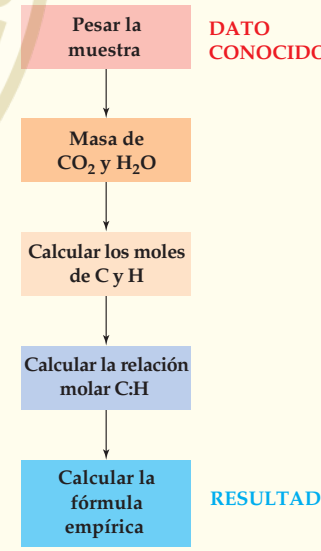


FIGURA 3.9
Diagrama de flujo para determinar una fórmula empírica a partir del análisis de la combustión de un compuesto que contiene C y H.

CO_2 y 0.185 g de H_2O. Lo primero que se calcula son los moles de carbono e hidrógeno en los productos CO_2 y H_2O, de manera que sea posible determinar los moles de cada elemento presente en la muestra original de naftaleno.

$$\text{Moles de C en 1.133 g } CO_2 = 1.133 \text{ g } \cancel{CO_2} \times \frac{1 \text{ mol } \cancel{CO_2}}{44.01 \text{ g } \cancel{CO_2}} \times \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } \cancel{CO_2}}$$
$$= 0.025\,74 \text{ mol C}$$
$$\text{Moles de H en 0.185 g } H_2O = 0.185 \text{ g } \cancel{H_2O} \times \frac{1 \text{ mol } \cancel{H_2O}}{18.02 \text{ g } \cancel{H_2O}} \times \frac{2 \text{ moles de H}}{1 \text{ mol } \cancel{H_2O}}$$
$$= 0.0205 \text{ mol de H}$$

Si bien para el naftaleno no sería necesario calcular los gramos de carbono e hidrógeno presentes en la muestra ya que únicamente contiene esos dos elementos, podemos comprobarlo convirtiendo los moles a gramos para determinar la masa de C y H:

$$\text{Masa del C} = 0.025\,74 \text{ mol C} \times \frac{12.01 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = 0.3091 \text{ g de C}$$
$$\text{Masa del H} = 0.0205 \text{ mol H} \times \frac{1.01 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} = 0.0207 \text{ g de H}$$
$$\text{Masa total del C y H} = 0.3091 \text{ g} + 0.0207 \text{ g} = 0.3298 \text{ g}$$

Como la masa total del C y H en los productos (0.3298 g) es la misma que la masa de la muestra de inicio (0.330 g), se comprueba que ningún otro elemento está presente en el naftaleno.

Una vez que se conocen los moles relativos de C y H en el naftaleno, se divide el valor mayor de éstos entre el valor más pequeño para obtener la fórmula preliminar $C_{1.26}H_1$,

$$C_{\left(\frac{0.02574}{0.0205}\right)}H_{\left(\frac{0.0205}{0.0205}\right)} = C_{1.26}H_1$$

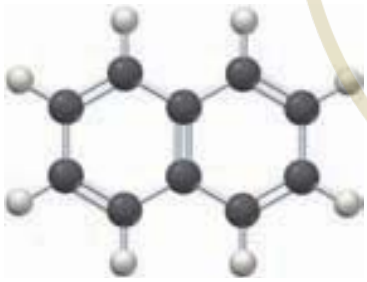
Se multiplican los subíndices por enteros pequeños, mediante un procedimiento de ensayo y error, hasta encontrar números enteros que dan la fórmula final: C_5H_4.

Multiplicar los subínides por 2: $C_{(1.26\times2)}H_{(1\times2)} = C_{2.52}H_2$

Multiplicar los subíndices por 3: $C_{(1.26\times3)}H_{(1\times3)} = C_{3.78}H_3$

Multiplicar los subíndices por 4: $C_{(1.26\times4)}H_{(1\times4)} = C_{5.04}H_4 = C_5H_4$ Los dos subíndices son enteros

El análisis elemental sólo proporciona fórmulas empíricas. Para determinar las fórmulas moleculares también es necesario conocer la masa molecular de la sustancia. En el problema que nos ocupa, la masa molecular del naftaleno es de 128.2 uma o dos veces la masa de la fórmula empírica del C_5H_4 (64.1 uma). Así, la fórmula molecular del naftaleno es $C_{(2\times5)}H_{(2\times4)} = C_{10}H_8$.



Naftaleno

El ejemplo resuelto 3.18 ilustra un análisis por combustión cuando la muestra contiene oxígeno, además de carbono e hidrógeno. Puesto que el oxígeno no genera productos de combustión, su presencia en una molécula no puede ser detectada directamente con este método. En vez de ello, la presencia del oxígeno se obtiene por diferencia de las masas calculadas del C y el H con la masa total de la muestra.

EJEMPLO RESUELTO 3.17

CÁLCULO DE UNA FÓRMULA MOLECULAR A PARTIR DE UNA MASA MOLECULAR

En el ejemplo resuelto 3.15, se calculó que el ácido ascórbico (vitamina C) tiene la fórmula empírica $C_3H_4O_3$. Si la masa molecular del ácido ascórbico es de 176 uma, ¿cuál es su fórmula molecular?

ESTRATEGIA

Calcule la masa que corresponda a la fórmula empírica y compárela con la masa molecular del ácido ascórbico.

continúa en la siguiente página

SOLUCIÓN

$$\text{Masa fórmula del } C_3H_4O_3 = (3 \times 12.0 \text{ uma}) + (4 \times 1.0 \text{ uma}) + (3 \times 16.0 \text{ uma})$$
$$= 88.0 \text{ uma}$$

La masa de la fórmula empírica (88.0 uma) es la mitad de la masa molecular del ácido ascórbico (176 uma), por lo cual los subíndices de la fórmula empírica deben multiplicarse por 2.

$$C_{(2\times3)}H_{(2\times4)}O_{(2\times3)} = C_6H_8O_6$$

EJEMPLO RESUELTO 3.18

CÁLCULO DE UNA FÓRMULA EMPÍRICA A PARTIR DE UN ANÁLISIS POR COMBUSTIÓN

El ácido caproico, la sustancia responsable del aroma de las calcetas y el calzado deportivo sucios, contiene carbono, hidrógeno y oxígeno. En un análisis por combustión, una muestra de 0.450 g de dicho ácido produce 0.418 g de H_2O y 1.023 g de CO_2. ¿Cuál es la fórmula empírica del ácido? Si la masa molecular de ese ácido es de 116.2 uma, ¿cuál es su fórmula molecular?



Ácido caproico

ESTRATEGIA

Siguiendo los pasos que se describen en la figura 3.9, encuentre la fórmula empírica del ácido caproico, calcule la masa fórmula y compárela con la masa molecular conocida.

SOLUCIÓN

Primero calcule los moles de C y H en la muestra:

$$\text{Moles de C} = 1.023 \text{ g } \cancel{CO_2} \times \frac{1 \text{ } \cancel{\text{mol } CO_2}}{44.01 \text{ g } \cancel{CO_2}} \times \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ } \cancel{\text{mol } CO_2}} = 0.023\,24 \text{ mol de C}$$

$$\text{Moles de H} = 0.418 \text{ g } \cancel{H_2O} \times \frac{1 \text{ mol } \cancel{H_2O}}{18.02 \text{ g } \cancel{H_2O}} \times \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ } \cancel{\text{mol } H_2O}} = 0.0464 \text{ mol de H}$$

A continuación determine los gramos de C y H presentes en la muestra:

$$\text{Masa de C} = 0.023\,24 \text{ } \cancel{\text{mol C}} \times \frac{12.01 \text{ g C}}{1 \text{ } \cancel{\text{mol C}}} = 0.2791 \text{ g de C}$$

$$\text{Masa de H} = 0.0464 \text{ } \cancel{\text{mol H}} \times \frac{1.01 \text{ g H}}{1 \text{ } \cancel{\text{mol H}}} = 0.0469 \text{ g de H}$$

Al restar las masas de C y H de la masa de la muestra inicial, queda de manifiesto que no se han tomado en cuenta 0.124 g para:

$$0.450 \text{ g} - (0.2791 \text{ g} + 0.0469 \text{ g}) = 0.124 \text{ g}$$

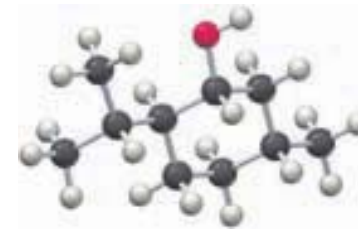
Como se dijo que en la muestra también había oxígeno, la masa faltante debe ser la de este elemento, que no puede detectarse por medio de combustión. Por lo tanto, es necesario determinar los moles de oxígeno en la muestra:

$$\text{Moles de O} = 0.124 \text{ g } \cancel{O} \times \frac{1 \text{ mol O}}{16.00 \text{ g } \cancel{O}} = 0.007\,75 \text{ mol O}$$

Conociendo los moles relativos de los tres elementos, C, H y O, dividimos cada uno entre el valor más pequeño (0.007 75 moles de oxígeno) para llegar a una relación C:H:O de 3:6:1.

$$C_{\left(\frac{0.022324}{0.00775}\right)}H_{\left(\frac{0.0464}{0.00775}\right)}O_{\left(\frac{0.00775}{0.00775}\right)} = C_3H_6O$$

Así, la fórmula empírica del ácido caproico es C_3H_6O, en tanto que la masa de la fórmula empírica es de 58.1 uma. Como la masa molecular del ácido en cuestión es de 116.2, el doble que la masa de la fórmula empírica, la fórmula molecular del ácido caproico debe ser $C_{(2\times3)}H_{(2\times6)}O_{(2\times1)} = C_6H_{12}O_2$.



Mentol

PROBLEMA 3.27 El mentol es un agente que se utiliza como saborizante y se obtiene del aceite de menta; contiene carbono, hidrógeno y oxígeno. El análisis por combustión de 1.00 g de mentol produce 1.161 g de H_2O y 2.818 g de CO_2. ¿Cuál es la fórmula empírica del mentol?



Ribosa

PROBLEMA 3.28 La ribosa, azúcar presente en las células de todos los organismos vivos, tiene una masa molecular de 150 uma, en tanto que su fórmula empírica es CH_2O. ¿Cuál es su fórmula molecular?

PROBLEMA 3.29 Convierta las siguientes composiciones porcentuales a fórmulas moleculares:

a) Diborano: H 21.86%, B 78.14%; masa molecular = 27.7 uma

b) Trioxano: C 40.00 %, H 6.71%, O 53.28%; masa molecular = 90.08 uma

3.13 DETERMINACIÓN DE LAS MASAS MOLECULARES: ESPECTROMETRÍA DE MASAS

En la sección anterior se dijo que el análisis elemental sólo proporciona una fórmula empírica. Para determinar la fórmula molecular de un compuesto, también es necesario conocer su masa molecular. ¿Cómo se determina la masa molecular?

El método más común de determinar la masa atómica y la molecular es por medio de un instrumento llamado *espectrómetro de masas*, que se ilustra en la figura 3.10. Primero se vaporiza la muestra y luego se inyecta como gas diluido en una cámara al vacío, donde

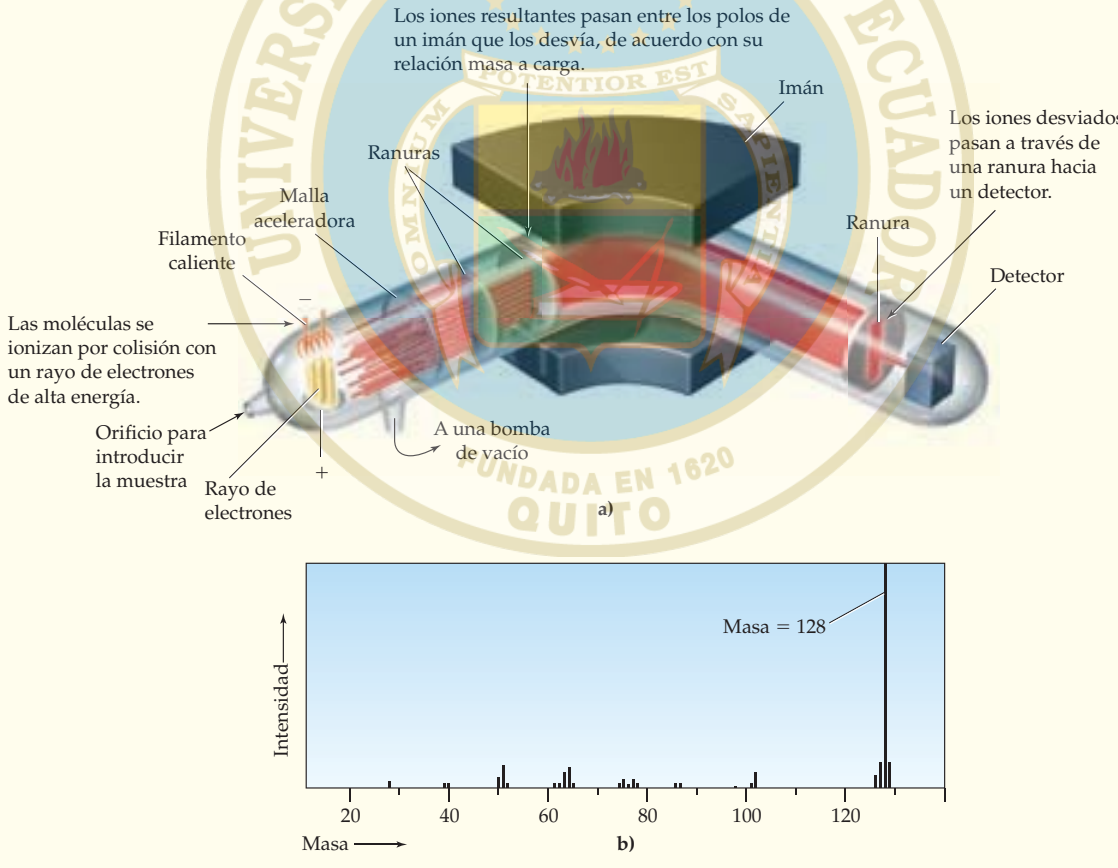


FIGURA 3.10

a) Esquema de un espectrómetro de masas. **b)** Espectro de las masas del naftaleno, masa molecular = 128, que muestra picos de las distintas masas en el eje horizontal.

se bombardea con un rayo de electrones de alta energía. El rayo de electrones saca a otros electrones de las moléculas de la muestra que se convierten entonces en iones positivos. Algunas de tales moléculas ionizadas sobreviven, mientras que otras se fragmentan en iones más pequeños. Después, los diversos iones de distintas masas se aceleran por medio de un campo eléctrico y se pasan entre los polos de un imán potente, que los desvía a través de un tubo curvo al vacío.

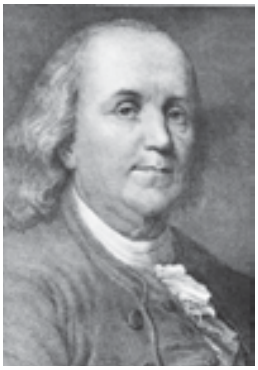
El radio de deflexión de un ion cargado M^+, cuando pasa entre los polos del imán, depende de su masa: la desviación de los iones más ligeros es más marcada que la de los pesados. Al variar la intensidad del campo magnético, es posible dirigir iones de masas diferentes a través de una ranura y hacia un detector. El espectro de masas que resulta se dibuja como gráfica de masa de iones contra la intensidad, es decir, como las masas moleculares de los distintos iones contra el número relativo de los iones producidos en el instrumento.

Aunque un espectro de masas común contiene iones de muchas masas diferentes, el ion más pesado por lo general se debe a la molécula ionizada en sí. Al medir la masa de este ion puede determinarse la masa molecular de la molécula. La muestra de naftaleno que se estudió en la sección anterior, por ejemplo, registra en su espectro un pico en la masa 128 uma, el cual es consistente con su fórmula molecular de $C_{10}H_8$ (figura 3.10b).

Los espectrómetros de masas modernos son tan exactos que es frecuente que las masas moleculares se midan con siete cifras significativas. Una molécula de naftaleno, $^{12}C_{10}{}^{1}H_8$, por ejemplo, tiene una masa molecular de 128.0626 uma, medida por espectrometría de masas.

UNIVERSIDAD DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

¿Benjamín Franklin conocía el número de Avogadro?





▲ ¿Qué tenían en común estos dos hombres?

Hace tiempo estaba en Clapham, un lugar donde hay un gran estanque… Saqué una botellita de petróleo y vertí un poco en el agua. Observé que se esparcía con suavidad sorprendente por la superficie. El petróleo, no más de una cucharadita, poco a poco se esparció a lo largo de varios metros cuadrados… haciendo de la cuarta parte del estanque, quizá medio acre, algo tan liso como un espejo.

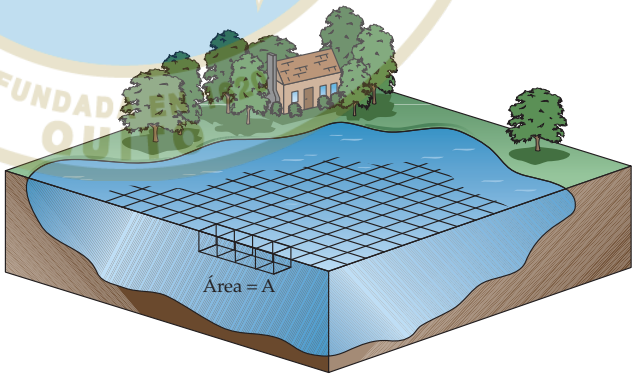
Extracto de una carta de Benjamín Franklin a William Brownrigg, 1773.

Benjamín Franklin, renombrado estadista, también fue inventor y científico. Todo niño en edad escolar ha oído del experimento que hizo Franklin con una cometa y una llave para demostrar que los relámpagos eran electricidad. Menos conocido es el hecho de que la medición de la superficie sobre la que se dispersa el petróleo en el agua hace posible una estimación sencilla del tamaño molecular y del número de Avogadro.

Ese cálculo se realiza de la siguiente manera: el número de Avogadro es el número de moléculas que hay en un mol. De esta forma, si se estima tanto el número de moléculas como los moles en la cucharada de petróleo de Franklin, es posible calcular el número de Avogadro. Comencemos por calcular el número de moléculas en el petróleo.

1. El volumen (V) de petróleo usado por Franklin fue una cucharada, que equivale a 4.9 cm^3 y el área (A) cubierta por ese fluido fue 1/2 acre = 2.0×10^7 cm^2. Supongamos que las moléculas que constituyen el petróleo son cubos diminutos que se agrupan estrechamente y forman una capa de sólo una molécula de espesor. Como se ve en la siguiente figura, el volumen del petróleo es igual al área que ocupa la mancha de petróleo por la longitud (l) de uno de esos cubos diminutos (la altura de una molécula): $V = A \times l$. Reacomodando esta ecuación es posible encontrar el valor de l, con lo que tenemos una estimación del tamaño molecular.

$$l = \frac{V}{A} = \frac{4.9\ \text{cm}^3}{2.0 \times 10^7\ \text{cm}^2} = 2.4 \times 10^{-7}\ \text{cm}$$



2. El área de la capa de petróleo es igual al área que ocupa cada molécula (l^2) por el número de moléculas (N) en la mancha de petróleo: $A = l^2 \times N$. Despejando N de esta ecuación se obtiene el número de moléculas presentes:

$$N = \frac{A}{l^2} = \frac{2.0 \times 10^7 \text{ cm}^2}{(2.4 \times 10^{-7} \text{ cm})^2} = 3.5 \times 10^{20} \text{ moléculas}$$

3. Para calcular cuántos moles de moléculas hay, primero necesitamos conocer la masa (m) del petróleo. Esto se determina pesándolo, pero Franklin no lo hizo. Entonces, estimemos la masa multiplicando el volumen (V) del petróleo por el valor de la densidad (D) típica del petróleo, 0.95 g/cm^3 [como el petróleo flota en el agua, su densidad debe ser un poco menor que la de ésta (1.00 g/cm^3)].

$$m = V \times D = 4.9 \text{ cm}^3 \times 0.95 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 4.7 \text{ g}$$

4. Ahora, para completar el cálculo, tenemos que hacer una última suposición sobre la masa molecular del petróleo. Si suponemos que el petróleo común tiene una masa molecular de 200 uma, entonces la masa de un mol de ese fluido es de 200 g. Dividiendo la masa de petróleo que se arrojó al agua entre la masa de un mol de sus moléculas, se obtienen los moles de petróleo:

$$\text{Moles petróleo} = \frac{4.7 \text{ g}}{200 \text{ g/mol}} = 0.024 \text{ moles}$$

5. Por último, se sabe cuántas moléculas hay por mol —el número de Avogadro— de la siguiente manera:

$$\text{Número de Avogadro} = \frac{3.5 \times 10^{20} \text{ moléculas}}{0.024 \text{ mol}} = 1.5 \times 10^{22}$$

El cálculo no es muy exacto, pero en realidad Franklin no pretendía que calculáramos el número de Avogadro cuando hizo una estimación aproximada de cuánto se dispersaba el petróleo. Sin embargo, el resultado no es tan malo para un experimento tan sencillo.

PROBLEMA 3.30 ¿Cuáles piensa que son las principales fuentes de error al calcular el número de Avogadro mediante la dispersión de petróleo en el agua de un estanque?

PROBLEMA 3.31 Vuelva a calcular el número de Avogadro con la suposición de que las moléculas presentes en el petróleo no son cubos, sino cajas rectangulares que tienen dos de sus aristas de igual longitud y la tercera mide cuatro veces la longitud de las otras dos. También suponga que las moléculas están alineadas una al lado de otra en el agua.

RESUMEN

Debido a que la masa no se crea ni se destruye en las reacciones, todas las ecuaciones químicas deben estar **balanceadas**, es decir, los números y tipos de átomos en ambos lados de la flecha de reacción tienen que ser los mismos. Una ecuación balanceada determina la relación numérica de las **unidades fórmula** de los reactivos y los productos en una reacción.

Así como la masa atómica es la masa de un átomo, la **masa molecular** es la masa de una molécula. El término **masa fórmula** se usa para sustancias iónicas y algunas otras no moleculares. La masa molecular es la suma de las masas atómicas de todos los átomos de una molécula. Cuando se hace referencia a números grandes de moléculas o iones que toman parte en una reacción química, es conveniente utilizar una unidad llamada **mol**. Un mol de cualquier objeto, átomo, molécula o ion contiene el **número de Avogadro** de unidades fórmula, 6.022×10^{23}.

Para el trabajo en el laboratorio es necesario pesar los reactivos y no sólo conocer los moles de una sustancia. Por ello, se requiere hacer conversiones entre moles y gramos por medio de la **masa molar** como factor de conversión. La masa molar de cualquier sustancia es la cantidad en gramos numéricamente igual a la masa molecular o masa fórmula de la sustancia. La disciplina que se ocupa de realizar cálculos químicos con estas relaciones se llama **estequiometría**.

La cantidad de producto que en realidad se forma en una reacción —esto es el **rendimiento** de la reacción— con frecuencia es menor que la cantidad teóricamente posible. Al dividir la cantidad real entre la teórica y multiplicar por 100% se obtiene el **rendimiento porcentual** de la reacción. Es frecuente que las reacciones se lleven a cabo con alguno de los reactivos en mayor cantidad de la que demanda la ecuación balanceada. En tales casos, la formación de productos depende del reactivo que está presente en cantidad limitada, sustancia conocida como **reactivo limitante**.

La concentración de una sustancia en disolución por lo general se expresa como **molaridad (M)**, que se define como los moles de una sustancia (el **soluto**) que están disueltos en un litro de disolución. La molaridad de una disolución actúa como factor de conversión entre el volumen de la disolución y los moles del soluto, lo que hace posible realizar cálculos estequiométricos con las disoluciones. Por lo general, las sustancias químicas se guardan en forma de disoluciones acuosas concentradas que se diluyen antes de utilizarse. Cuando se efectúa una dilución sólo cambia el volumen porque en este proceso se agrega disolvente; la cantidad de soluto no se modifica. La concentración exacta de una disolución se determina por medio de una **titulación**.

La composición química de una sustancia se describe mediante su **composición porcentual**, que es el porcentaje en masa de cada uno de los elementos que constituyen una sustancia. El análisis elemental se utiliza para calcular la **fórmula empírica** de una sustancia, la cual se refiere a la relación más pequeña de números enteros de los átomos de los elementos que forman el compuesto. Para determinar la **fórmula molecular**, que es tan sólo un múltiplo de la fórmula empírica, además es necesario conocer la masa molecular de la sustancia. Las masas moleculares, por lo general, se determinan por medio de espectrometría de masas.

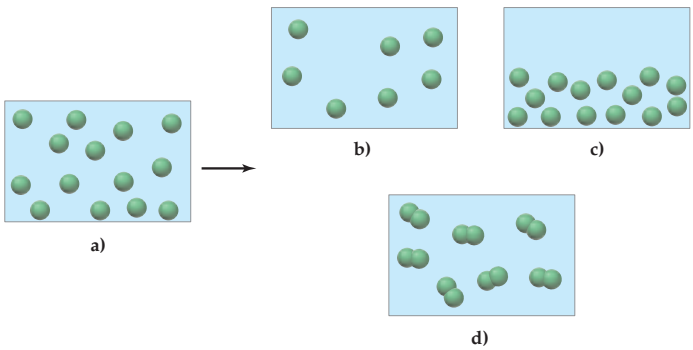
TÉRMINOS CLAVE

balanceo de ecuaciones *70*
coeficiente *70*
composición porcentual *91*
estequiometría *77*
fórmula empírica *91*
fórmula molecular *91*
masa fórmula *74*
masa molar *75*
masa molecular *74*
mol *75*
molaridad (M) *84*
número de Avogadro (N_A) *75*
rendimiento *79*
rendimiento porcentual *79*
reactivo limitante *82*
soluto *84*
titulación *89*
unidad fórmula *70*

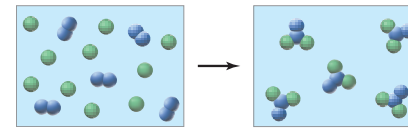
PROBLEMAS DE CONCEPTOS CLAVE

Los problemas 3.1 a 3.31 aparecen en el interior del capítulo.

3.32 La ilustración **a)** representa 1.0 mL de una disolución a una concentración dada. ¿Cuál de las ilustraciones de **b)** a **d)** representa 1.0 mL de la disolución que resulta después de diluir ***a)*** duplicando el volumen de su disolvente?



3.33 En el siguiente diagrama se muestra en forma esquemática la reacción de A (esferas verdes) con B (esferas azules):



¿Cuál ecuación describe mejor la estequiometría de la reacción anterior?

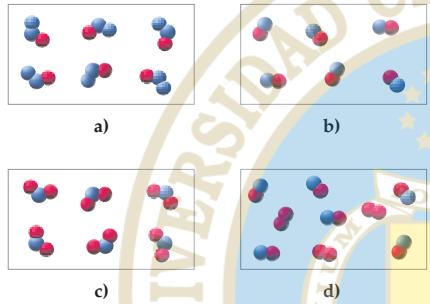
a) $A_2 + 2\ B \rightarrow A_2B_2$
b) $10\ A + 5\ B_2 \rightarrow 5\ A_2B_2$
c) $2\ A + B_2 \rightarrow A_2B_2$
d) $5\ A + 5\ B_2 \rightarrow 5\ A_2B_2$

3.34 La citosina es un componente del ácido desoxirribonucleico (ADN) que se puede representar por el siguiente modelo molecular. Si se someten 0.001 moles de citosina a un análisis por combustión, ¿cuántos moles de CO_2 y cuántos

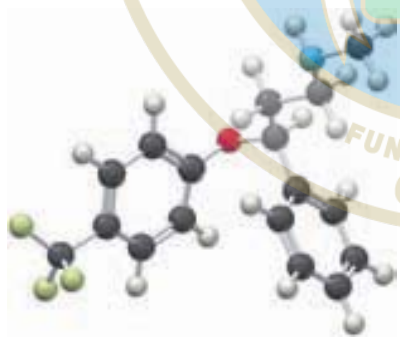
de H_2O se formarían? (Gris = C, rojo = O, azul = N, marfil = H).



3.35 Si las esferas azules representan átomos de nitrógeno y las rojas átomos de oxígeno, ¿cuál ilustración representa a los reactivos y cuál a los productos de la ecuación $2\,NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO_2(g)$?



3.36 La fluoxetina, que se comercializa como el antidepresivo de nombre *Prozac*, se puede representar con el siguiente modelo molecular de esferas y líneas. Escriba la fórmula molecular de la fluoxetina y calcule su masa molecular (rojo = O, gris = C, azul = N, amarillo verdoso = F, marfil = H).

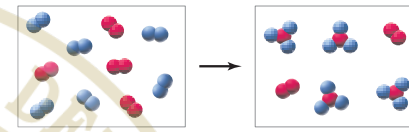


3.37 ¿Cuál es la composición porcentual de la cisteína, uno de los 20 aminoácidos comunes de las proteínas? (Gris = C, rojo = O, azul = N, amarillo = S, marfil = H).



Cisteína

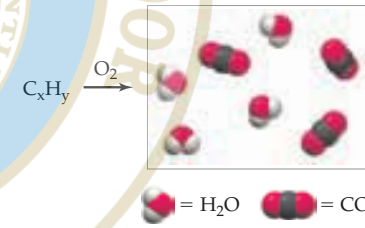
3.38 El siguiente diagrama representa la reacción de A_2 (esferas rojas) con B_2 (esferas azules):



a) Escriba la ecuación balanceada para la reacción e identifique al reactivo limitante.

b) ¿Cuántos moles de producto se pueden obtener con 1.0 mol de A_2 y 1.0 mol de B_2?

3.39 Un hidrocarburo de fórmula desconocida C_xH_y fue sometido a análisis por combustión con el que se obtuvieron los siguientes resultados. ¿Cuál es la fórmula empírica del hidrocarburo?



PROBLEMAS POR SECCIONES

Balanceo de ecuaciones (sección 3.1)

3.40 ¿Cuáles de las siguientes ecuaciones están balanceadas?

a) Reacción del revelado fotográfico:

$$2\,AgBr + 2\,NaOH + C_6H_6O_2 \longrightarrow 2\,Ag + H_2O + 2\,NaBr + C_6H_4O_2$$

b) Preparación de blanqueador doméstico:

$$2\,NaOH + Cl_2 \longrightarrow NaOCl + NaCl + H_2O$$

3.41 ¿Cuál (o cuáles) de las siguientes ecuaciones está(n) balanceada(s)? Balancee la que así lo requiera.

a) Reacción usada en la soldadura:

$$Al + Fe_2O_3 \longrightarrow Al_2O_3 + Fe$$

b) Fotosíntesis de la glucosa a partir de CO_2:

$$6\,CO_2 + 6\,H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2$$

c) Separación del oro de su mineral:

$$Au + 2\,NaCN + O_2 + H_2O \longrightarrow NaAu(CN)_2 + 3\,NaOH$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SCIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

3.42 Balancee las siguientes ecuaciones:
- **a)** $Mg + HNO_3 \rightarrow H_2 + Mg(NO_3)_2$
- **b)** $CaC_2 + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$
- **c)** $S + O_2 \rightarrow SO_3$
- **d)** $UO_2 + HF \rightarrow UF_4 + H_2O$

3.43 Balancee las siguientes ecuaciones:
- **a)** Explosión de nitrato de amonio:

$$NH_4NO_3 \longrightarrow N_2 + O_2 + H_2O$$

- **b)** Conversión de vino en vinagre:

$$C_2H_6O + O_2 \longrightarrow C_2H_4O_2 + H_2O$$

- **c)** Quema del combustible de un cohete:

$$C_2H_8N_2 + N_2O_4 \longrightarrow N_2 + CO_2 + H_2O$$

Masas moleculares y moles (secciones 3.3 y 3.4)

3.44 ¿Cuáles son las masas moleculares de las siguientes sustancias?
- **a)** Hg_2Cl_2 (calomel, alguna vez se usó como purgante)
- **b)** $C_4H_8O_2$ (ácido butírico, responsable del olor de la mantequilla rancia)
- **c)** CF_2Cl_2 (un clorofluorocarbono que destruye la capa de ozono de la estratosfera)

3.45 ¿Cuáles son las fórmulas de las siguientes sustancias?
- **a)** $PCl_?$; masa molecular = 137.3 uma
- **b)** Nicotina, $C_{10}H_{14}N_?$; masa molecular = 162.2 uma

3.46 ¿Cuántos gramos hay en un mol de cada una de las siguientes sustancias?
- **a)** Ti
- **b)** Br_2
- **c)** Hg
- **d)** H_2O

3.47 ¿Cuántos moles hay en un gramo de las siguientes sustancias?
- **a)** Cr
- **b)** Cl_2
- **c)** Au
- **d)** NH_3

3.48 ¿Cuántos moles de iones hay en 2.5 moles de NaCl?

3.49 ¿Cuántos moles de cationes hay en 1.45 moles de K_2SO_4?

3.50 ¿Cuántos moles de iones hay en 27.5 g de $MgCl_2$?

3.51 ¿Cuántos moles de aniones hay en 35.6 g de AlF_3?

3.52 ¿Cuál es la masa molecular del cloroformo, si 0.0275 moles pesan 3.28 g?

3.53 ¿Cuál es la masa molecular del colesterol, si 0.5731 moles pesan 221.6 g?

3.54 El sulfato de hierro(II), $FeSO_4$, se prescribe para el tratamiento de la anemia. ¿Cuántos moles de $FeSO_4$ están presentes en una tableta estándar de 300 mg? ¿Cuántos iones de hierro(II)?

3.55 El "plomo" de los lápices es en realidad carbono casi puro y la masa de una coma escrita con él es de alrededor de 0.0001 g. ¿Cuántos átomos de carbono hay en una coma?

3.56 En promedio, una taza de café contiene cerca de 125 mg de cafeína, $C_8H_{10}N_4O_2$. ¿Cuántos moles de cafeína hay en una taza de café? ¿Cuántas moléculas de cafeína?



Cafeína

3.57 Digamos que un huevo promedio tiene una masa de 45 g. ¿Qué masa tendrá un mol de huevos?

3.58 ¿Cuántos moles contiene cada una de las siguientes muestras?
- **a)** 1.0 g de litio
- **b)** 1.0 g de oro
- **c)** 1.0 g de penicilina G potásica, $C_{16}H_{17}N_2O_4SK$

3.59 ¿Cuál es la masa en gramos de cada una de las siguientes muestras?
- **a)** 0.0015 moles de sodio
- **b)** 0.0015 moles de plomo
- **c)** 0.0015 moles de diazepam (Valium), $C_{16}H_{13}ClN_2O$

Cálculos estequiométricos (sección 3.4)

3.60 El titanio metálico se obtiene del mineral llamado rutilo, TiO_2. ¿Cuántos kilogramos de rutilo se necesitan para obtener 100.0 kg de Ti?

3.61 El hierro metálico se produce a partir del mineral de nombre hematita, Fe_2O_3, por reacción con el carbono. ¿Cuántos kilogramos de hierro hay en 105 kg de hematita?

3.62 En la obtención de hierro a partir de hematita (problema 3.61), el Fe_2O_3 reacciona con el carbono:

$$Fe_2O_3 + C \longrightarrow Fe + CO_2 \qquad \text{No balanceada}$$

- **a)** Balancee la ecuación.
- **b)** ¿Cuántos moles de carbono se necesitan para la reacción con 525 g de hematita?
- **c)** ¿Cuántos gramos de carbono son necesarios para la reacción con 525 g de hematita?

3.63 Un método alternativo para obtener hierro puro a partir de Fe_2O_3 (problema 3.61) es mediante la reacción con monóxido de carbono:

$$Fe_2O_3 + CO \longrightarrow Fe + CO_2 \qquad \text{No balanceada}$$

- **a)** Balancee la ecuación.
- **b)** ¿Cuántos gramos de CO se necesitan para reaccionar con 3.02 g de Fe_2O_3?
- **c)** ¿Cuántos gramos de CO son necesarios para reaccionar con 1.68 moles de Fe_2O_3?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIA ET SCIENTIA FUNDADA EN QUITO

3.64 El magnesio metálico hace combustión con el oxígeno, formando óxido de magnesio, MgO.
- **a)** Escriba una ecuación balanceada para la reacción.
- **b)** ¿Cuántos gramos de oxígeno se requieren para reaccionar con 25.0 g de Mg? ¿Cuántos gramos de MgO se producirán?
- **c)** ¿Cuántos gramos de Mg son necesarios para que reaccionen con 25.0 g de O_2? ¿Cuántos gramos de MgO se obtienen?

3.65 El gas etileno, C_2H_4, reacciona con agua a temperaturas elevadas para producir alcohol etílico, C_2H_6O.
- **a)** ¿Cuántos gramos de etileno son necesarios para que reaccionen con 0.133 moles de H_2O? ¿Cuántos gramos de alcohol etílico se producirán?
- **b)** ¿Cuántos gramos de agua se necesitan para reaccionar con 0.371 moles de etileno? ¿Cuántos gramos de alcohol etílico se obtendrán?

3.66 El oxígeno puro se obtuvo por primera vez calentando óxido de mercurio(II):

$$HgO \xrightarrow{\text{Calor}} Hg + O_2 \qquad \text{No balanceada}$$

- **a)** Balancee la ecuación.
- **b)** ¿Cuántos gramos de mercurio y cuántos de oxígeno se forman a partir de 45.5 g de HgO?
- **c)** ¿Cuántos gramos de HgO se necesitarían para obtener 33.3 g de O_2?

3.67 El dióxido de titanio (TiO_2), sustancia empleada como pigmento en la pintura blanca, se prepara en forma industrial a partir de la reacción del $TiCl_4$ con O_2 a alta temperatura.

$$TiCl_4 + O_2 \xrightarrow{\text{Calor}} TiO_2 + 2\,Cl_2$$

¿Cuántos kilogramos de TiO_2 se pueden preparar con 5.60 kg de $TiCl_4$?

3.68 La plata metálica reacciona con el cloro (Cl_2) para producir cloruro de plata. Si 2.00 g de Ag reaccionan con 0.657 g de Cl_2, ¿cuál es la fórmula empírica del cloruro de plata?

3.69 El aluminio reacciona con el oxígeno y produce óxido de aluminio. Si 5.0 g de Al reaccionan con 4.45 g de O_2, ¿cuál es la fórmula empírica del óxido de aluminio?

Reactivos limitantes y rendimiento de una reacción (secciones 3.5 y 3.6)

3.70 Suponga que se tienen 1.39 moles de H_2 y 3.44 moles de N_2. ¿Cuántos gramos de amoniaco (NH_3) se pueden obtener y cuántos gramos de cuál reactivo quedarán sin reaccionar?

$$3\,H_2 + N_2 \longrightarrow 2\,NH_3$$

3.71 El hidrógeno y el cloro reaccionan formando cloruro de hidrógeno: $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2$ HCl. ¿Cuántos gramos de HCl se forman con la reacción de 3.56 g de H_2 con 8.94 g de Cl_2? ¿Cuál es el reactivo limitante?

3.72 ¿Cuántos gramos del disolvente usado para el lavado en seco de la ropa 1,2-dicloroetano (también llamado cloruro de etileno), $C_2H_4C_{12}$, se pueden preparar cuando 15.4 g de etileno, C_2H_4, reaccionan con 3.74 g de Cl_2?

$$C_2H_4 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2$$



1,2-dicloroetano
(cloruro de etileno)

3.73 ¿Cuántos gramos de cada producto resultan de las siguientes reacciones y cuántos gramos de cuál reactivo quedan sin reaccionar?
- **a)** (1.3 g NaCl) + (3.5 g $AgNO_3$) $\rightarrow$ (x g AgCl) + (y g $NaNO_3$)
- **b)** (2.65 g $BaCl_2$) + (6.78 g H_2SO_4) $\rightarrow$ (x g $BaSO_4$) + (y g HCl)

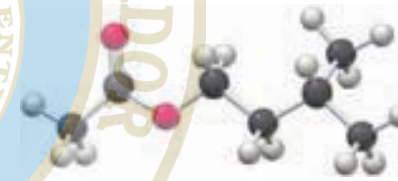
3.74 La piedra caliza ($CaCO_3$) reacciona con el ácido clorhídrico, de acuerdo con la ecuación $CaCO_3 + 2$ HCl $\rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$. Si 1.00 mol de CO_2 tiene un volumen de 22.4 L en las condiciones de la reacción, ¿cuántos litros de este gas se formarán si 2.35 g de $CaCO_3$ reaccionan con 2.35 g de HCl? ¿Cuál es el reactivo limitante?

3.75 La azida de sodio (NaN_3) produce N_2 gaseoso cuando se calienta a 300 °C, reacción que se emplea en las bolsas de aire de los automóviles. Si 1.00 mol de N_2 tiene un volumen de 47.0 L en las condiciones de la reacción, ¿cuántos litros de ese gas se forman al calentar 38.5 g de NaN_3? La reacción se representa por la siguiente ecuación:

$$2\,NaN_3 \longrightarrow 3\,N_2(g) + 2\,Na$$

3.76 El ácido acético (CH_3CO_2H) reacciona con el alcohol isopentílico ($C_5H_{12}O$) para producir acetato isopentílico ($C_7H_{14}O_2$), sustancia con olor a plátano. Si el rendimiento de la reacción del ácido acético con el alcohol isopentílico es del 45%, ¿cuántos gramos de acetato isopentílico se forman al reaccionar 3.58 g de ácido acético y 4.75 g de alcohol isopentílico? La ecuación es la siguiente:

$$CH_3CO_2H + C_5H_{12}O \longrightarrow C_7H_{14}O_2 + H_2O$$



Acetato isopentílico

3.77 El cisplatino [$Pt(NH_3)_2Cl_2$], un compuesto que se utiliza en el tratamiento contra el cáncer, se prepara por reacción del amoniaco con el tetracloroplatinato de potasio:

$$K_2PtCl_4 + 2\,NH_3 \longrightarrow 2\,KCl + Pt(NH_3)_2Cl_2$$

¿Cuántos gramos de cisplatino se forman a partir de 55.8 g de K_2PtCl_4 y 35.6 g de NH_3, si la reacción tiene lugar con un 95% de rendimiento, con base en el reactivo limitante?

3.78 Si 1.87 g de ácido acético reaccionan con 2.31 g de alcohol isopentílico para dar 2.96 g de acetato isopentílico (problema 3.76), ¿cuál es el rendimiento porcentual de la reacción?

3.79 Si 3.42 g de K_2PtCl_4 y 1.61 g de NH_3 dan 2.08 g de cisplatino (problema 3.77), ¿cuál es el rendimiento porcentual de la reacción?

Molaridad, estequiometría en disolución, dilución y titulación (secciones 3.7 a 3.10)

3.80 ¿Cuántos moles de soluto hay en cada una de las siguientes disoluciones?
- **a)** 35.0 mL de una disolución 1.200 M de HNO_3
- **b)** 175 mL de una disolución 0.67 M de glucosa ($C_6H_{12}O_6$)

3.81 ¿Cuántos gramos de soluto se usarían para preparar cada una de las siguientes disoluciones?
- **a)** 250.0 mL de una disolución 0.600 M de alcohol etílico (C_2H_6O).
- **b)** 167 mL de una disolución 0.200 M de ácido bórico (H_3BO_3).

3.82 ¿Cuántos mililitros de una disolución 0.45 M de $BaCl_2$ contienen 15.0 g de $BaCl_2$?

3.83 ¿Cuántos mililitros de una disolución 0.350 M de KOH contienen 0.0171 moles de KOH?

3.84 La disolución salina estéril, que se emplea para limpiar lentes de contacto, se elabora disolviendo 400 mg de NaCl en agua esterilizada y diluyendo hasta 100 mL. ¿Cuál es la molaridad de esa disolución?

3.85 La concentración normal de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en la sangre es aproximadamente de 90 mg por 100 mL. ¿Cuál es la molaridad de la glucosa en la sangre?

3.86 La *disolución de Ringer*, que se usa en el tratamiento de quemaduras y heridas, se prepara disolviendo 4.30 g de NaCl, 0.150 g de KCl y 0.165 g de $CaCl_2$ en agua, y diluyendo la disolución hasta un volumen de 500.0 mL. ¿Cuál es la molaridad de cada uno de los iones que componen esa disolución?

3.87 El cobre reacciona con el ácido nítrico diluido, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$3\,Cu(s) + 8\,HNO_3(ac) \longrightarrow 3\,Cu(NO_3)_2(ac) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l)$$

Si una moneda de cobre que pesa 3.045 g se disuelve en una cantidad pequeña de ácido nítrico y la disolución resultante se diluye a 50.0 mL con agua, ¿cuál es la molaridad del $Cu(NO_3)_2$?

3.88 Una botella que contiene ácido clorhídrico 12.0 M, sólo tiene 35.7 mL de la disolución. ¿Cuál sería la concentración del HCl si esa disolución se diluye hasta 250.0 mL?

3.89 ¿Cuál sería el volumen de la disolución que resultaría al diluir 70.00 mL de una disolución 0.0913 M de NaOH para obtener una concentración de 0.0150 M?

3.90 Un matraz que contenía 450 mL de una disolución 0.500 M de HBr se cayó al piso por accidente. ¿Cuántos gramos de K_2CO_3 se necesitarían poner sobre el líquido derramado con la finalidad de neutralizar al ácido, reacción que sucede de acuerdo con la siguiente ecuación?

$$2\,HBr(ac) + K_2CO_3(ac) \longrightarrow 2\,KBr(ac) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

3.91 El olor típico de los zorrillos se debe a los compuestos químicos llamados *tioles*. Estos compuestos, de los que el butanotiol ($C_4H_{10}S$) es un ejemplo representativo, pierden su olor si reaccionan con blanqueador doméstico (NaOCl), de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$2\,C_4H_{10}S + NaOCl(ac) \longrightarrow C_8H_{18}S_2 + NaCl(ac) + H_2O(ac)$$



Butanotiol

¿Cuántos gramos de butanotiol pueden desodorizarse con 5.00 mL de una disolución 0.0985 M de NaOCl?

3.92 El permanganato de potasio ($KMnO_4$) reacciona con el ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) en ácido sulfúrico acuoso, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$2\,KMnO_4 + 5\,H_2C_2O_4 + 3\,H_2SO_4 \longrightarrow 2\,MnSO_4 + 10\,CO_2 + 8\,H_2O + K_2SO_4$$

¿Cuántos mililitros de una disolución 0.250 M de $KMnO_4$ reaccionarán por completo con 3.225 g de ácido oxálico?

3.93 El ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, es una sustancia tóxica que se encuentra en las hojas de espinaca. ¿Cuál es la molaridad de una disolución que se elaboró disolviendo 12.0 g de ese ácido en agua suficiente para obtener 400.0 mL de disolución? ¿Cuántos mililitros de disolución 0.100 M de KOH se necesitan para titular 25.0 mL de la disolución del ácido, reacción que ocurre de acuerdo con a la siguiente ecuación?

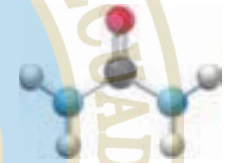
$$H_2C_2O_4(ac) + 2\,KOH(ac) \longrightarrow K_2C_2O_4(ac) + 2\,H_2O(l)$$



Ácido oxálico

Fórmulas y análisis elemental (secciones 3.11 y 3.12)

3.94 La urea, sustancia que es común emplear como fertilizante, tiene la fórmula CH_4N_2O. ¿Cuál es su composición porcentual en masa?



Urea

3.95 Calcule la composición porcentual en masa de cada una de las siguientes sustancias:
- **a)** Malaquita, mineral que contiene cobre: $Cu_2(OH)_2CO_3$
- **b)** Acetaminofeno, remedio contra el dolor de cabeza: $C_8H_9NO_2$
- **c)** Azul de Prusia, pigmento para tintas: $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

3.96 ¿Cuál es la fórmula empírica del fluoruro estannoso, el primer compuesto que se agregó a la pasta dental para proteger los dientes? Su composición porcentual en masa es de un 24.25% F y un 75.75% Sn.

3.97 ¿Cuáles son las fórmulas empíricas de cada una de las siguientes sustancias?
- **a)** El ibuprofeno, medicamento contra el dolor de cabeza: 75.69% C, 15.51% O y 8.80% H.
- **b)** Tetraetilo de plomo, el "plomo" en la gasolina: 29.71% C, 64.06% Pb y 6.23% H.
- **c)** Circón, mineral parecido al diamante: 34.91% O, 15.32% Si y 49.76% Zr.

3.98 El análisis por combustión de 45.62 g de tolueno, un disolvente muy común, da 35.67 mg de H_2O y 152.5 mg de CO_2. ¿Cuál es la fórmula empírica del tolueno?

3.99 La coniína, sustancia tóxica que se aísla de la cicuta venenosa, contiene sólo carbono, hidrógeno y nitrógeno. El análisis de los productos de la combustión de una muestra de 5.024 mg indica que hay 13.90 mg de CO_2 y 6.048 mg de H_2O. ¿Cuál es la fórmula empírica de la coniína?

3.100 El citocromo *c* es una enzima que contiene hierro y que se encuentra en todos los organismos aerobios. Si contiene un 0.43% en masa de Fe, ¿cuál es su masa molecular mínima?

3.101 La fijación del nitrógeno en los nódulos de las raíces de los guisantes y otras plantas leguminosas la realiza la enzima *nitrogenasa* que contiene molibdeno. ¿Cuál es la masa molecular de la nitrogenasa si la enzima contiene dos átomos de molibdeno y un 0.0872% en masa de Mo?

3.102 Al analizar al disilano, Si_2H_x, se encuentra que contiene un 90.28% en masa de silicio, ¿cuál es el valor de x?

3.103 Cierto sulfuro metálico, MS_2, se usa mucho como lubricante a altas temperaturas. Si el MS_2 tiene un 40.06% en masa de azufre, ¿cuál es la identidad del metal M?

PROBLEMAS DEL CAPÍTULO

3.104 Indique cuál es la composición porcentual de cada una de las siguientes sustancias:
- **a)** Glucosa, $C_6H_{12}O_6$
- **b)** Ácido sulfúrico, H_2SO_4
- **c)** Permanganato de potasio, $KMnO_4$
- **d)** Sacarina, $C_7H_5NO_3S$

3.105 ¿Cuáles son las fórmulas empíricas de las sustancias con las siguientes composiciones porcentuales en masa?
- **a)** Aspirina: 4.48% H, 60.00% C, 35.52% O
- **b)** Ilmenita (mineral que contiene titanio); 31.63% O, 31.56% Ti, 36.81% Fe
- **c)** Tiosulfato de sodio ("fijador" fotográfico): 30.36% O, 29.08% Na, 40.56% S

3.106 Balancee las siguientes ecuaciones:
- **a)** $SiCl_4 + H_2O \rightarrow SiO_2 + HCl$
- **b)** $P_4O_{10} + H_2O \rightarrow H_3PO_4$
- **c)** $CaCN_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + NH_3$
- **d)** $NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + NO$

3.107 El borohidruro de sodio, $NaBH_4$, sustancia que se emplea en la síntesis de muchos agentes farmacéuticos, se prepara por reacción del NaH con el B_2H_6, de acuerdo con la ecuación $2\,NaH + B_2H_6 \rightarrow 2\,NaBH_4$. ¿Cuántos gramos de $NaBH_4$ se pueden preparar por la reacción entre 8.55 g de NaH y 6.75 g de B_2H_6? ¿Cuál es el reactivo limitante y cuántos gramos quedan del reactivo que está en exceso?

3.108 El ferroceno, sustancia propuesta como aditivo de la gasolina, tiene la composición porcentual 5.42% H, 64.56% C y 30.02% Fe. ¿Cuál es la fórmula empírica del ferroceno?

3.109 La masa molar del HCl es 36.5 g/mol y la masa promedio de una molécula de HCl es de 36.5 uma. Considere que 1 uma = 1.6605×10^{-24} g para calcular el número de Avogadro.

3.110 ¿Cuál es la molaridad de cada ion en una disolución preparada disolviendo 0.550 g de Na_2SO_4, 1.188 g de Na_3PO_4 y 0.223 g de Li_2SO_4 en agua y diluyendo hasta un volumen de 100.00 mL?

3.111 El etilenglicol, usado comúnmente como anticongelante en los automóviles, contiene sólo carbono, hidrógeno y oxígeno. El análisis de la combustión de una muestra de 23.46 mg indica que se forman 20.42 mg de H_2O y 33.27 mg de CO_2. ¿Cuál es la fórmula empírica del etilenglicol? ¿Cuál es su fórmula molecular si tiene una masa molecular de 62.0 uma?

3.112 La masa molecular del etilenglicol (problema 3.111) es de 62.0689 uma, si se calcula con las masas atómicas que aparecen en una tabla periódica estándar, pero si se determina en forma experimental con espectrometría de masas de alta resolución el resultado es de 62.0368 uma. Explique la discrepancia.

3.113 Balancee las siguientes ecuaciones:
- **a)** $CO(NH_2)_2(ac) + HOCl(ac) \rightarrow NCl_3(ac) + CO_2(ac) + H_2O(l)$
- **b)** $Ca_3(PO_4)_2(s) + SiO_2(s) + C(s) \rightarrow P_4(g) + CaSiO_3(l) + CO(g)$

3.114 ¿Cuántas libras de CO_2 se producen a partir de la combustión completa de 1.00 galón de gasolina? Suponga que la gasolina tiene la fórmula C_8H_{18} y una densidad de 0.703 g/mL.

3.115 Una muestra de $CaCO_3$, con masa de 6.35 g, se coloca en 500.0 mL de una disolución 0.31 M de HCl y forma $CaCl_2$, H_2O y CO_2. ¿Qué masa, en gramos, de CO_2 se produce?

3.116 El compuesto X sólo contiene carbono, hidrógeno, nitrógeno y cloro. Cuando 1.00 g de X se disuelve en agua y se permite que reaccione con un exceso de $AgNO_3$, todo el cloro de X se precipita, por lo que se obtienen 1.95 g de AgCl. Cuando 1.00 g de X se somete a combustión completa, se forman 0.900 g de CO_2 y 0.735 g de H_2O. ¿Cuál es la fórmula empírica de X?

3.117 Se cree que una muestra de roca pulverizada es carbonato de calcio puro y, al someterla a análisis químico, se encuentra que contiene un 51.3% de Ca, un 7.7% de C y un 41.0% de O en masa. ¿Por qué esta muestra de roca no puede ser $CaCO_3$ puro?

3.118 El ácido salicílico, que se emplea para fabricar aspirina, contiene sólo los elementos C, H y O, y tiene solamente un hidrógeno ácido. Cuando 1.00 g de ácido salicílico se somete a combustión completa se obtienen 2.23 g de CO_2 y 0.39 g de H_2O. Al titular 1.00 g de ácido salicílico con una disolución 0.100 M de NaOH, se ocupan 72.4 mL de la base para completar la reacción. ¿Cuáles son las fórmulas empírica y molecular del ácido salicílico?

3.119 El compuesto X contiene sólo los elementos C, H, O y S. Una muestra de 5.00 g se somete a combustión total y da 4.83 g de CO_2, 1.48 g de H_2O y cierta cantidad de SO_2, que se oxida a SO_3 y se disuelve en agua para formar H_2SO_4. Éste se somete a titulación en la que se emplean 109.8 mL de una disolución 1.00 M de NaOH para completar la reacción.
- **a)** ¿Cuál es la fórmula empírica de X?
- **b)** Cuando se titulan 5.00 g de X con NaOH, se observa que X tiene dos hidrógenos ácidos y que se requieren 54.9 mL de una disolución 1.00 M de NaOH para neutralizar por completo la muestra. ¿Cuál es la fórmula molecular de X?

3.120 Suponga que usted tiene 1.00 g de una mezcla de ácido benzoico (masa molecular = 122 uma) y ácido gálico (masa molecular = 170 uma); ambas sustancias contienen un hidrógeno ácido. Al someter la mezcla a titulación con una disolución 0.500 M de NaOH, se requieren 14.7 mL de la base para neutralizar por completo ambos ácidos. ¿Qué masa (en gramos) está presente de cada ácido en la mezcla original?

3.121 Cierta bebida alcohólica contiene sólo etanol (C_2H_6O) y agua. Cuando una muestra de esta bebida se somete a combustión, el etanol se quema, pero el agua se evapora y se colecta junto con el agua producida en la combustión. La ecuación para la reacción de combustión es:

$$C_2H_6O(l) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 3\,H_2O(g)$$

Cuando se queman 10.00 g de la bebida, se obtienen 11.27 g de agua. ¿Cuál es la masa (en gramos) del etanol y cuál la del agua en la muestra original?

3.122 Una mezcla de FeO y Fe_2O_3 con masa de 10.0 g se convierte en 7.43 g de Fe metálico puro. ¿Cuáles son las cantidades (en gramos) de FeO y Fe_2O_3 en la muestra original?

3.123 Un compuesto de fórmula XCl_3 reacciona con $AgNO_3$ acuoso para producir un precipitado de AgCl de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$XCl_3(ac) + 3\,AgNO_3(ac) \longrightarrow X(NO_3)_3(ac) + 3\,AgCl(s)$$

Cuando reacciona una disolución que contiene 0.634 g de XCl_3 con un exceso de $AgNO_3$ acuoso se forman 1.68 g de AgCl sólido. ¿Cuál es la identidad del átomo X?

3.124 La digestión de los carbohidratos que se ingieren en la dieta produce glucosa ($C_6H_{12}O_6$), que luego se metaboliza y genera dióxido de carbono y agua:

$$C_6H_{12}O_6 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O \qquad \text{No balanceada}$$

Balancee la ecuación y calcule tanto la masa en gramos como el volumen en litros del CO_2 que se produce a partir de 66.3 g de glucosa, suponiendo que un mol de CO_2 ocupa un volumen de 25.4 L a la temperatura normal del cuerpo.

3.125 Además de las titulaciones ácido-base, existen otras. Por ejemplo, la concentración de una disolución de permanganato de potasio, $KMnO_4$ se determina mediante la titulación de una cantidad conocida de ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$5\,H_2C_2O_4(ac) + 2\,KMnO_4(ac) + 3\,H_2SO_4(ac) \longrightarrow$$
$$10\,CO_2(g) + 2\,MnSO_4(ac) + K_2SO_4(ac) + 8\,H_2O(l)$$

¿Cuál es la concentración de una disolución de $KMnO_4$ si 22.35 mL reaccionan con 0.5170 g de ácido oxálico?

3.126 Se hace reaccionar un alambre de cobre que pesa 2.196 g con azufre en exceso. Después se quema el azufre excedente y se produce SO_2 gaseoso. La masa del sulfuro de cobre que se produce es de 2.748 g.

a) ¿Cuál es la composición porcentual del sulfuro de cobre?

b) ¿Cuál es su fórmula empírica?

c) Calcule el número de iones de cobre por centímetro cúbico si la densidad del sulfuro de cobre es de 5.6 g/cm^3.

3.127 El elemento X, miembro del grupo 5A, forma dos cloruros, XCl_3 y XCl_5. La reacción de un exceso de Cl_2 con 8.729 g de XCl_3 produce 13.233 g de XCl_5. ¿Cuáles son la masa atómica y la identidad del elemento X?

3.128 Una mezcla de XCl_3 y XCl_5 (problema 3.127) pesa 10.00 g y contiene un 81.04% en masa de Cl. ¿Cuántos gramos de XCl_3 y cuántos de XCl_5 están presentes en la mezcla?

3.129 Se tituló una muestra de 1.268 g del carbonato metálico MCO_3 con 100.00 mL de una disolución 0.1083 M de H_2SO_4, generándose CO_2 gaseoso y una disolución acuosa del sulfato metálico. La disolución se hirvió para retirar todo el CO_2 disuelto y entonces fue titulado con una disolución 0.1241 M de NaOH. Se necesitó un volumen de 71.02 mL de NaOH para neutralizar el exceso de H_2SO_4.

a) ¿Cuál es la identidad del metal M?

b) ¿Cuántos litros de CO_2 se produjeron si la densidad de éste es de 1.799 g/L?

3.130 El nitrato de amonio, ingrediente potencial de las bombas terroristas, se vuelve no explosivo si se le agrega hidrogenofosfato de amonio, $(NH_4)_2HPO_4$. El análisis de esa mezcla NH_4NO_3–$(NH_4)_2HPO_4$ indica que el porcentaje en masa del nitrógeno es del 30.43%. ¿Qué masa hay de cada componente en la mezcla?

3.131 El vidrio para ventanas se fabrica por lo general mezclando carbonato de sodio (Na_2CO_3), piedra caliza ($CaCO_3$) y arena de sílice (SiO_2), para después calentar todo a 1500 °C con la finalidad de retirar el CO_2 del Na_2CO_3 y del $CaCO_3$. El vidrio resultante contiene alrededor de un 12% en masa de Na_2O, un 13% en masa de CaO y un 75% en masa de SiO_2. ¿Con qué cantidad de cada reactivo se comenzaría para preparar 0.35 kg de vidrio?

3.132 Un metal no identificado, M, reacciona con un halógeno no identificado, X, para formar el compuesto MX_2. Cuando se calienta, este compuesto se descompone según la siguiente ecuación:

$$2\,MX_2(s) \longrightarrow 2\,MX(s) + X_2(g)$$

Cuando se calientan 1.12 g de MX_2, se obtienen 0.720 g de MX junto con 56.0 mL de X_2 gaseoso. En las condiciones de la reacción, 1.00 mol del gas tiene un volumen de 22.41 L.

a) ¿Cuáles son la masa atómica y la identidad del halógeno X?

b) ¿Cuál es la masa atómica y la identidad del metal M?

CAPÍTULO

4

Reacciones en disolución acuosa



▲ La evidente corrosión en este cañón hundido se debe a una reacción común de oxidación-reducción del tipo que se estudia en este capítulo.

CONTENIDO

4.1 Algunas formas en que ocurren las reacciones químicas
4.2 Electrolitos en una disolución acuosa
4.3 Las reacciones acuosas y las ecuaciones iónicas netas
4.4 Reacciones de precipitación y reglas de solubilidad
4.5 Ácidos, bases y reacciones de neutralización
4.6 Reacciones de oxidación-reducción (redox)
4.7 Identificación de reacciones redox
4.8 La serie de actividad de los elementos
4.9 Balanceo de reacciones redox: El método del número de oxidación
4.10 Balanceo de reacciones redox: El método de la media reacción
4.11 Titulaciones redox
4.12 Algunas aplicaciones de las reacciones redox
■ *Interludio:* Química verde

Nuestro mundo está constituido fundamentalmente por agua. Aproximadamente el 71% de la superficie terrestre está cubierta por agua y otro 3% lo está por hielo; el 66% de la masa de un cuerpo humano adulto es agua, que es necesaria para sostener a todos los organismos vivos. Por lo tanto, no sorprende que una gran cantidad de química importante tenga lugar en el agua, es decir, en *disolución acuosa*.

En el capítulo anterior se estudió la forma de describir las reacciones químicas y cómo deben obedecerse las relaciones específicas de masa cuando suceden tales reacciones. En este capítulo continuaremos el estudio de las reacciones químicas analizando cómo pueden clasificarse; también aprenderemos algo acerca de la forma en la que las reacciones químicas tienen lugar.

4.1 ALGUNAS FORMAS EN QUE OCURREN LAS REACCIONES QUÍMICAS

Al comenzar el estudio de las reacciones químicas en disolución acuosa es útil clasificarlas en tres categorías generales: *reacciones de precipitación*, *reacciones de neutralización ácido-base* y *reacciones de oxidación-reducción*. Antes de estudiarlas con detalle en las secciones que siguen, se dará un ejemplo de cada una.

- **Reacciones de precipitación.** Son procesos en los que reactivos solubles generan un producto sólido insoluble, que se precipita en la disolución. La mayoría de las precipitaciones tienen lugar cuando los aniones y los cationes de dos compuestos iónicos se intercambian entre sí. Por ejemplo, una disolución acuosa de nitrato de plomo(II) reacciona con otra de yoduro de potasio para producir una disolución acuosa de nitrato de potasio y un precipitado insoluble de yoduro de plomo(II) de color amarillo:

$$Pb(NO_3)_2(ac) + 2\,KI(ac) \longrightarrow 2\,KNO_3(ac) + PbI_2(s)$$

- **Reacciones de neutralización ácido-base.** Son procesos en los cuales un ácido reacciona con una base y se produce agua más un compuesto iónico llamado **sal**. Como recordará, en la sección 2.9 definimos a los **ácidos** como



▲ La reacción de $Pb(NO_3)_2$ acuoso con KI acuoso da un precipitado amarillo de PbI_2.

Recuerde...

Los **ácidos comunes** incluyen ácido clorhídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido fosfórico (H_3PO_4). Las **bases comunes** incluyen hidróxido de socio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH) e hidróxido de bario [$Ba(OH)_2$].

(Sección 2.9)

compuestos que producen iones H^+ cuando se disuelven en agua, en tanto que las **bases** son aquellos compuestos que producen iones OH^- si se disuelven en agua. Esto es, una reacción de neutralización elimina de la disolución los iones H^+ y los iones OH^-, mientras que una reacción de precipitación retira iones metálicos y no metálicos para formar un compuesto insoluble en agua. Es muy común la reacción entre el ácido clorhídrico y el hidróxido de sodio acuoso, que produce agua más cloruro de sodio acuoso:

$$HCl(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow H_2O(l) + NaCl(ac)$$

- **Reacciones de oxidación-reducción** o **reacciones redox.** Son procesos en los que uno o más electrones se transfieren de una especie a otra (átomos, moléculas o iones). Como resultado de esa transferencia de electrones, cambian las cargas de los átomos de los diversos reactivos. Por ejemplo, cuando el magnesio metálico reacciona con un ácido acuoso, un átomo de magnesio cede un electrón a cada uno de dos iones H^+, a la vez que forma un ion Mg^{2+} y una molécula H_2. La carga del magnesio pasa de 0 a 2+, en tanto la carga de cada hidrógeno se modifica de 1+ a 0:

$$Mg(s) + 2\,HCl(ac) \longrightarrow MgCl_2(ac) + H_2(g)$$

PROBLEMA 4.1 Clasifique cada uno de los siguientes procesos como reacción de precipitación, ácido-base o reacción redox:

a) $AgNO_3(ac) + KCl(ac) \rightarrow AgCl(s) + KNO_3(ac)$

b) $Cl_2(g) + 2\,NaBr(ac) \rightarrow Br_2(ac) + 2\,NaCl(ac)$

c) $Ca(OH)_2(ac) + 2\,HNO_3(ac) \rightarrow 2\,H_2O(l) + Ca(NO_3)_2(ac)$

4.2 ELECTROLITOS EN UNA DISOLUCIÓN ACUOSA

Todos sabemos, por experiencia, que tanto el azúcar (sacarosa) como la sal de mesa (NaCl) se disuelven en agua. No obstante, las disoluciones que resultan son muy diferentes. Cuando la sacarosa, que es una sustancia molecular, se disuelve en agua, la disolución resultante contiene *moléculas* de sacarosa neutras rodeadas de agua. Cuando el NaCl (cuyas propiedades se explican por el modelo de enlace iónico) se disuelve en agua, la disolución contiene *iones* Na^+ y Cl^- rodeados de agua. Debido a la presencia de estos iones, la disolución de NaCl conduce la electricidad; en cambio, la disolución de sacarosa no lo hace.

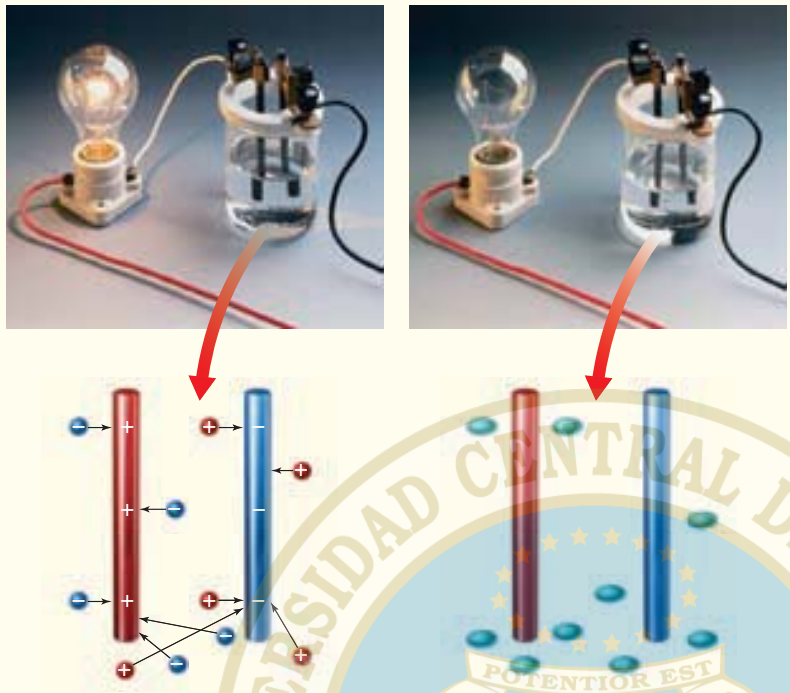
$$\underset{\text{Sacarosa}}{C_{12}H_{22}O_{11}(s)} \xrightarrow{H_2O} C_{12}H_{22}O_{11}(ac)$$

$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + Cl^-(ac)$$

La conductividad eléctrica de una disolución acuosa de NaCl se demuestra fácilmente utilizando una batería, una bombilla y algunos trozos de alambre conectados como se muestra en la figura 4.1. Cuando los alambres se sumergen en la disolución acuosa de NaCl, los iones Na^+ con carga positiva se mueven a través de la disolución hacia el alambre conectado a la terminal con carga negativa de la batería, en tanto los iones Cl^- con carga negativa se desplazan hacia el alambre que está conectado a la terminal con carga positiva. El movimiento resultante de cargas eléctricas permite que fluya una corriente, por lo que la bombilla se enciende. Sin embargo, cuando los alambres se sumergen en una disolución acuosa de sacarosa, no hay iones que conduzcan la corriente, por lo que la bombilla permanece apagada.

Las sustancias tales como el NaCl o el KBr, que al disolverse en agua se disocian en iones y, por lo tanto, producen disoluciones conductoras, se denominan **electrolitos**. Aquellas como la sacarosa o el alcohol etílico, que no producen iones en disolución acuosa, reciben el nombre de **no electrolitos**. La mayor parte de los electrolitos son compuestos iónicos, aunque algunos son moleculares. Por ejemplo, el cloruro de hidrógeno es un compuesto molecular gaseoso si está puro, pero se **ioniza**, o separa, para dar iones H^+ y Cl^- cuando se disuelve en agua.

$$HCl(g) \xrightarrow{H_2O} H^+(ac) + Cl^-(ac)$$



Una disolución de NaCl conduce la electricidad debido al movimiento de partc ulas cargadas (iones), con lo que se cierra el circuito y se permite que la bombilla encienda.

Una disolución de sacarosa no conduce la electricidad, o no cierra el circuito, ya que no contiene partículas cargadas. Por lo tanto, la bombilla permanece apagada.

FIGURA 4.1
Demostración de la conductividad de las disoluciones acuosas.

Se dice que los compuestos que se disocian en iones en gran medida (del 70 al 100%) cuando se disuelven en agua son **electrolitos fuertes**, en tanto que los que lo hacen en baja proporción reciben el nombre de **electrolitos débiles**. El cloruro de potasio y la mayoría de otros compuestos iónicos, por ejemplo, se disocian mucho en una disolución diluida, por lo que son electrolitos fuertes. En contraste, el ácido acético es un electrolito débil, porque en una disolución 0.10 M se disocia sólo alrededor del 1.3%. Como resultado, una disolución 0.10 M de ácido acético es poco conductora.

Para disoluciones 0.10 M:

$$\underset{(2\%)}{KCl(aq)} \rightleftharpoons \underset{(98\%)}{K^+(ac)} + Cl^-(ac) \quad \text{Electrolito fuerte}$$

$$\underset{(99\%)}{CH_3CO_2H(ac)} \rightleftharpoons H^+(ac) + \underset{(1\%)}{CH_3CO_2^-(ac)} \quad \text{Electrolito débil}$$

Observe que cuando se escribe una ecuación de disociación se utiliza una doble flecha, hacia la derecha y hacia la izquierda $\rightleftharpoons$ lo que indica que la reacción tiene lugar en ambas direcciones. Es decir, la disociación es un proceso dinámico en el que se establece un *equilibrio* entre los reactivos y los productos. El balance entre las dos reacciones opuestas define las concentraciones exactas de las diferentes especies en disolución. En los capítulos 13 y 14 aprenderemos mucho más acerca del equilibrio químico.

En la tabla 4.1 se presenta una lista de algunas sustancias comunes que se clasifican de acuerdo con su fuerza electrolítica. Observe que el agua pura se clasifica como un no electrolito, porque no se disocia en forma apreciable en iones H^+ y OH^-. En la sección 14.4 se explorará con más detalle la disociación del agua.

TABLA 4.1 Clasificación de algunos electrolitos comunes

Electrolitos fuertes	Electrolitos débiles	No electrolitos
HCl, HBr, HI	CH_3CO_2H	H_2O
$HClO_4$	HF	CH_3OH (alcohol metílico)
HNO_3		C_2H_5OH (alcohol etílico)
H_2SO_4		$C_{12}H_{22}O_{11}$ (sacarosa)
KBr		La mayoría de los compuestos del carbono (compuestos orgánicos)
NaCl		
NaOH, KOH		
Otros compuestos iónicos solubles		

EJEMPLO RESUELTO 4.1

CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE IONES EN UNA DISOLUCIÓN

¿Cuál es la concentración molar total de los iones en una disolución 0.350 M del electrolito Na_2SO_4, si se supone una disociación completa?

ESTRATEGIA

En primer lugar, se necesita conocer cuántos iones se producen por disociación del Na_2SO_4. Al escribir la ecuación para disolver Na_2SO_4 en agua, se aprecia que se forman tres moles de iones (2 moles de Na^+ y una de SO_4^{2-}).

$$Na_2SO_4(s) \xrightarrow{H_2O} 2\,Na^+(ac) + SO_4^{2-}(ac)$$

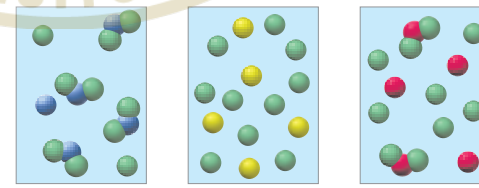
SOLUCIÓN

La concentración molar total de iones es tres veces la molaridad de Na_2SO_4, o 1.05 M:

$$\frac{0.350\ \text{mol}\ Na_2SO_4}{1\ \text{L}} \times \frac{3\ \text{moles de iones}}{1\ \text{mol}\ Na_2SO_4} = 1.05\ \text{M}$$

PROBLEMA 4.2 ¿Cuál es la concentración molar de los iones Br^- en una disolución acuosa 0.225 M de $FeBr_3$, si se supone una disociación completa?

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 4.3 Se disuelven en agua tres sustancias distintas A_2X, A_2Y y A_2Z, de acuerdo con el siguiente diagrama (por claridad, se omiten las moléculas de agua). ¿Cuál de las sustancias es el electrolito más fuerte y cuál el más débil? Explique su respuesta.



A_2X A_2Y A_2Z

4.3 LAS REACCIONES ACUOSAS Y LAS ECUACIONES IÓNICAS NETAS

Las ecuaciones que hemos escrito hasta el momento son **ecuaciones moleculares**. Es decir, todas las sustancias que participan en las reacciones se han escrito utilizando sus fórmulas completas, como si fueran *moléculas*. Por ejemplo, en la sección 4.1 se escribió la ecuación del nitrato de plomo(II) con yoduro de potasio, la cual produce PbI_2 sólido uti-

lizando sólo paréntesis (*ac*), para indicar que la reacción tiene lugar en disolución acuosa. En ninguna otra parte de la ecuación se indicó que había iones implicados:

UNA ECUACIÓN MOLECULAR

$$Pb(NO_3)_2(ac) + 2\,KI(ac) \longrightarrow 2\,KNO_3(ac) + PbI_2(s)$$

En realidad, el nitrato de plomo, el yoduro de potasio y el nitrato de potasio son electrolitos fuertes que, cuando se disuelven en agua, dan disoluciones que contienen iones. Entonces, es mejor escribir la reacción de precipitación como **ecuación iónica**, en la que todos los iones se muestran de forma explícita:

UNA ECUACIÓN IÓNICA

$$Pb^{2+}(ac) + 2\,NO_3^-(ac) + 2\,K^+(ac) + 2\,I^-(ac) \longrightarrow 2\,K^+(ac) + 2\,NO_3^-(ac) + PbI_2(s)$$

Si se observa esta ecuación iónica se aprecia que los iones NO_3^- y K^+ no experimentan cambio durante la reacción. Por esta razón, aparecen en ambos lados de la flecha de reacción y sólo actúan como **iones espectadores**, cuyo único papel es balancear la carga. La reacción real, cuando se reduce a lo esencial, se describe de manera más simple si se anota una **ecuación iónica neta**, en la que se muestran sólo los iones que sufren un cambio, Pb^{2+} y I^- en este caso. En una ecuación neta iónica no aparecen los iones espectadores.

UNA ECUACIÓN IÓNICA

$$Pb^{2+}(ac) + \cancel{2\,NO_3^-}(ac) + \cancel{2\,K^+}(ac) + 2\,I^-(ac) \longrightarrow \cancel{2\,K^+}(ac) + \cancel{2\,NO_3^-}(ac) + PbI_2(s)$$

UNA ECUACIÓN IÓNICA NETA

$$Pb^{2+}(ac) + 2\,I^-(ac) \longrightarrow PbI_2(s)$$

Dejar fuera de una ecuación iónica neta a los iones espectadores no implica que su presencia sea irrelevante. Desde luego, ocurre una reacción cuando se agrega una disolución que contiene iones Pb^{2+} a otra que contiene iones I^-, y tales disoluciones también contienen iones adicionales para balancear la carga en cada una: la disolución de Pb^{2+} debe contener un anión, y la de I^- un catión. Dejar estos otros iones fuera de la ecuación iónica neta implica que la *identidad* específica de los iones espectadores no es importante. Cualesquiera otros iones no reactivos podrían tener el mismo papel.

EJEMPLO RESUELTO 4.2

ESCRITURA DE UNA ECUACIÓN IÓNICA NETA

El ácido clorhídrico acuoso reacciona con el cinc metálico para producir hidrógeno gaseoso y cloruro de cinc acuoso. Escriba una ecuación iónica neta de este proceso.

$$2\,HCl(ac) + Zn(s) \longrightarrow H_2(g) + ZnCl_2(ac)$$

ESTRATEGIA

En primer lugar, se escribe la ecuación iónica, con todas las especies presentes en la disolución. Tanto el HCl (compuesto molecular; tabla 4.1) como el $ZnCl_2$ (compuesto iónico) son electrolitos fuertes que se encuentran como iones en disolución. Entonces, localice los iones presentes en ambos lados de la flecha de reacción (los iones espectadores) y cancélelos para que quede la ecuación iónica neta.

SOLUCIÓN

ECUACIÓN IÓNICA

$$2\,H^+(ac) + \cancel{2\,Cl^-}(ac) + Zn(s) \longrightarrow H_2(g) + Zn^{2+}(ac) + \cancel{2\,Cl^-}(ac)$$

ECUACIÓN IÓNICA NETA

$$2\,H^+(ac) + Zn(s) \longrightarrow H_2(g) + Zn^{2+}(ac)$$



▲ El cinc metálico reacciona con el ácido clorhídrico acuoso para dar hidrógeno gaseoso y iones Zn^{2+} acuosos.

PROBLEMA 4.4 Escriba las ecuaciones iónicas netas para las siguientes reacciones:

a) $2\,AgNO_3(ac) + Na_2CrO_4(ac) \rightarrow Ag_2CrO_4(s) + 2\,NaNO_3(ac)$

b) $H_2SO_4(ac) + MgCO_3(s) \rightarrow H_2O(l) + CO_2(g) + MgSO_4(ac)$

c) $Hg(NO_3)_2(ac) + 2\,NH_4I(ac) \rightarrow HgI_2(s) + 2\,NH_4NO_3(ac)$

4.4 REACCIONES DE PRECIPITACIÓN Y REGLAS DE SOLUBILIDAD

Para predecir si al mezclar disoluciones acuosas de dos sustancias ocurrirá una reacción de precipitación, hay que conocer la **solubilidad** de cada producto potencial, es decir, la cantidad de cada compuesto que se disolverá en una cantidad dada de disolvente a una temperatura determinada. Si una sustancia tiene baja solubilidad en agua, es probable que se precipite de la disolución acuosa. Si es muy soluble en agua, no se formará un precipitado.

La solubilidad es un tema complejo, por lo que no siempre es posible hacer predicciones correctas. Además, el hecho de que se forme o no precipitado depende de las concentraciones de los iones reactivos, en tanto que las palabras "soluble" e "insoluble" son imprecisas. No obstante, como regla práctica se puede establecer que es probable que un compuesto sea soluble si se cumple uno (o ambos) de los criterios siguientes:

1. **Es probable que un compuesto sea soluble si contiene uno de los siguientes *cationes*:**
   - Cationes del grupo 1A: Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+
   - Ion amonio: NH_4^+
2. **Es probable que un compuesto sea soluble si contiene alguno de los *aniones* siguientes:**
   - Haluros: Cl^-, Br^-, I^-, *excepto compuestos de* Ag^+, Hg_2^{2+} *y* Pb^{2+}
   - Nitrato: (NO_3^-), percloratos (ClO_4^-), acetatos ($CH_3CO_2^-$), sulfatos (SO_4^{2-}), *excepto sulfatos de* Ba^{2+}, Hg_2^{2+} *y* Pb^{2+}



▲ La reacción de $AgNO_3$ acuoso con Na_2CO_3 acuoso da un precipitado blanco de Ag_2CO_3.

Por supuesto, estos criterios de solubilidad también se expresan en forma opuesta. Es decir, es probable que un compuesto que *no* contenga uno de los cationes o aniones listados *no* sea soluble. Así, el NaOH, que contiene un catión del grupo 1A, y el $BaCl_2$, que contiene un anión haluro, son solubles. Pero el $CaCO_3$ no contiene un catión del grupo 1A ni uno de los aniones de la lista, por lo que no es soluble.

Al emplear estas reglas no sólo es posible predecir si se formará un precipitado cuando se mezclen disoluciones de dos compuestos iónicos, sino también preparar un compuesto específico por medio de una reacción de precipitación. Si, por ejemplo, se quisiera preparar una muestra sólida de carbonato de plata, Ag_2CO_3, se mezclaría una disolución de $AgNO_3$ con otra de Na_2CO_3. Los dos compuestos iniciales son solubles en agua, igual que el $NaNO_3$. El carbonato de plata es la única combinación insoluble de iones, por lo que se precipitará de la disolución.

$$2\ AgNO_3(ac) + Na_2CO_3(ac) \longrightarrow Ag_2CO_3(s) + 2\ NaNO_3(ac)$$

EJEMPLO RESUELTO 4.3

PREDICCIÓN DEL PRODUCTO DE UNA REACCIÓN DE PRECIPITACIÓN

¿Habrá una reacción de precipitación cuando se mezclen disoluciones acuosas de $CdCl_2$ y $(NH_4)_2S$? Si así fuera, escriba la ecuación iónica neta.

ESTRATEGIA

Escriba la reacción posible, identifique los dos productos potenciales y prediga la solubilidad de cada uno. En este ejemplo, el $CdCl_2$ y $(NH_4)_2S$ tal vez den CdS y $2NH_4Cl$:

$$??\quad CdCl_2(ac) + (NH_4)_2S(ac) \longrightarrow CdS + 2\ NH_4Cl \quad ??$$

SOLUCIÓN

De los dos productos posibles, las reglas de solubilidad predicen que el CdS (un sulfuro) es insoluble y que el NH_4Cl (un compuesto de amonio) es soluble. Entonces, ocurrirá una reacción de precipitación:

$$Cd^{2+}(ac) + S^{2-}(ac) \longrightarrow CdS(s)$$

EJEMPLO RESUELTO 4.4

USO DE UNA REACCIÓN DE PRECIPITACIÓN PARA PREPARAR UNA SUSTANCIA

¿Cómo se usaría una reacción de precipitación con la finalidad de preparar una muestra de $CuCO_3$? Escriba la ecuación iónica neta.

continúa en la página siguiente

ESTRATEGIA

Para preparar un precipitado de $CuCO_3$, debe reaccionar un compuesto de Cu^{2+} soluble con un compuesto de CO_3^{2-} soluble.

SOLUCIÓN

Las reglas de solubilidad sugieren que para el objetivo propuesto servirá un compuesto soluble de cobre, como el $Cu(NO_3)_2$, y un carbonato soluble, como el Na_2CO_3. (Hay muchas otras posibilidades).

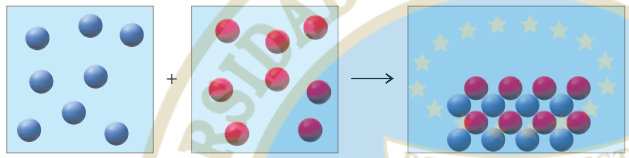
$$Cu(NO_3)_2(ac) + Na_2CO_3(ac) \longrightarrow 2\,NaNO_3(ac) + CuCO_3(s)$$

$$Cu^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac) \longrightarrow CuCO_3(s)$$

EJEMPLO RESUELTO DE CONCEPTO CLAVE 4.5

IDENTIFICACIÓN DE REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

Cuando se mezclan dos disoluciones acuosas que contienen iones se obtienen los siguientes resultados (sólo se representan el anión del primer compuesto, con esferas azules, y el catión del segundo, con esferas rojas). ¿Cuáles cationes y aniones, de la siguiente lista, son compatibles con los resultados observados?



Anión

$[NO_3^-,\ Cl^-,\ CO_3^{2-},\ PO_4^{3-}]$

Catión

$[Ca^{2+},\ Ag^+,\ K^+,\ Cd^{2+}]$

ESTRATEGIA

El proceso representado en la ilustración es una reacción de precipitación, porque los iones en disolución caen al fondo del contenedor con un arreglo ordenado. El conteo de las esferas demuestra que el catión y el anión reaccionan en igualdad de números (ocho de cada uno), por lo que deben tener el mismo número de cargas: simple o doble (en la lista no hay un catión con carga triple). Hay que ver todas las combinaciones posibles y decidir cuáles son solubles y cuáles se precipitarían.

SOLUCIÓN

Combinaciones posibles de iones con una carga sencilla: $AgNO_3$, KNO_3, AgCl, KCl

Combinaciones posibles de iones con una carga doble: $CaCO_3$, $CdCO_3$

De las combinaciones posibles, son insolubles el AgCl, $CaCO_3$ y $CdCO_3$, por lo que el anión puede ser Cl^- o CO_3^{2-}, y el catión podría ser Ag^+ o Cd^{2+}.

PROBLEMA 4.5 Prediga cuál de los siguientes compuestos será soluble en agua:

a) $CdCO_3$ **b)** MgO **c)** Na_2S

d) $PbSO_4$ **e)** $(NH_4)_3PO_4$ **f)** $HgCl_2$

PROBLEMA 4.6 Prediga si ocurrirá una reacción de precipitación en cada una de las siguientes situaciones. Escriba una ecuación iónica neta para cada una de las reacciones que ocurrirían.

a) $NiCl_2(ac) + (NH_4)_2S(ac) \rightarrow$?

b) $Na_2CrO_4(ac) + Pb(NO_3)_2(ac) \rightarrow$?

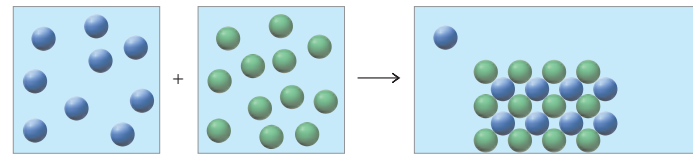
c) $AgClO_4(ac) + CaBr_2(ac) \rightarrow$?

d) $ZnCl_2(ac) + K_2CO_3(ac) \rightarrow$?

PROBLEMA 4.7 ¿Cómo se emplearía una reacción de precipitación para preparar una muestra de $Ca_3(PO_4)_2$? Escriba la ecuación iónica neta.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SAPIENTIUM QUITO

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 4.8 Una disolución acuosa que contiene un anión, representado por esferas azules, se agrega a otra que contiene un catión, representado por esferas verdes, y se obtiene el resultado representado en la siguiente figura. ¿Cuáles cationes y aniones, elegidos de las siguientes listas, son compatibles con los resultados que se observan?



Anión Catión

Aniones: S^{2-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-

Cationes: Mg^{2+}, Fe^{3+}, NH_4^+, Zn^{2+}

4.5 ÁCIDOS, BASES Y REACCIONES DE NEUTRALIZACIÓN

Ya mencionamos en varias ocasiones a los ácidos y las bases, pero ahora lo haremos con más detalle. En 1777, el químico francés Antoine Lavoisier propuso que todos los ácidos contienen un elemento en común: el oxígeno. En realidad, la palabra "oxígeno" se deriva de un término griego que significa "formador de ácidos". Pero la idea de Lavoisier tuvo que modificarse cuando el químico inglés, sir Humphrey Davy (1778-1829) demostró, en 1810, que el ácido muriático (hoy llamado ácido clorhídrico) sólo contiene hidrógeno y cloro, pero no oxígeno. Los estudios de Davy sugerían que el elemento común en los ácidos es el *hidrógeno*, no el oxígeno.

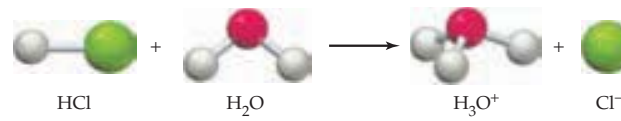
La relación entre el comportamiento de los ácidos y la presencia de hidrógeno en un compuesto la aclaró, en 1887, el químico sueco Svante Arrhenius (1859-1927), quien propuso que los ácidos son sustancias que se disocian en agua para producir iones hidrógeno (H^+), y que las bases se disocian en agua para producir iones hidróxido (OH^-):

$$\text{Un ácido} \quad HA(ac) \longrightarrow H^+(ac) + A^-(ac)$$

$$\text{Una base} \quad MOH(ac) \longrightarrow M^+(ac) + OH^-(ac)$$

En estas ecuaciones, HA es una fórmula general para un ácido —por ejemplo, HCl o HNO_3—, y MOH lo es para un hidróxido metálico, por ejemplo, NaOH o KOH.

Aunque su uso es conveniente en las ecuaciones, el símbolo $H^+(ac)$ no representa en realidad la estructura del ion presente en la disolución acuosa. Como núcleo aislado de hidrógeno (protón) sin electrones cerca, el H^+ es demasiado reactivo para existir por sí solo. En vez de ello, el H^+ se une a una molécula de agua para producir el **ion hidronio**, $\mathbf{H_3O^+}$, más estable. Por conveniencia, en ciertas ocasiones escribiremos H^+ (ac), en particular cuando se balancee ecuaciones, pero con más frecuencia escribiremos H_3O^+ (ac) para representar una disolución ácida acuosa. Por ejemplo, el cloruro de hidrógeno da Cl^- (ac) y $H_3O^+(ac)$ cuando se disuelve en agua.



HCl H_2O H_3O^+ Cl^-

Ácidos distintos se disocian en diferentes grados en disolución acuosa. Aquellos ácidos que se disocian en mayor grado son electrolitos fuertes y **ácidos fuertes**; los que se disocian sólo un poco son electrolitos débiles y **ácidos débiles**. Ya vimos en la tabla 4.1 que algunos ejemplos de electrolitos fuertes son el HCl, el $HClO_4$, el HNO_3 y el H_2SO_4, por lo que son ácidos fuertes, mientras que el CH_3COOH y el HF son electrolitos débiles y, por lo tanto, ácidos débiles.

Hay que recordar, de la sección 2.9, que los ácidos pueden tener diferente número de hidrógenos ácidos y, por consiguiente, producen diferente número de iones H_3O^+ en disolución. Por ejemplo, el ácido sulfúrico se disocia dos veces y el ácido fosfórico, tres veces. En el caso del ácido sulfúrico, la primera disociación de un H^+ es completa —todas

las moléculas de H_2SO_4 pierden un H^+—, pero la segunda es incompleta, como lo indica la doble flecha a continuación. En el caso del ácido fosfórico, ninguna de las tres disociaciones es completa.

Ácido sulfúrico:
$$H_2SO_4(ac) + H_2O(l) \longrightarrow HSO_4^-(ac) + H_3O^+(ac)$$
$$HSO_4^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons SO_4^{2-}(ac) + H_3O^+(ac)$$

Ácido fosfórico:
$$H_3PO_4(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2PO_4^-(ac) + H_3O^+(ac)$$
$$H_2PO_4^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HPO_4^{2-}(ac) + H_3O^+(ac)$$
$$HPO_4^{2-}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons PO_4^{3-}(ac) + H_3O^+(ac)$$

Las bases, como los ácidos, también son fuertes o débiles, lo que depende del grado en que se disocian para producir iones OH^- en disolución acuosa. La mayoría de los hidróxidos metálicos, como el NaOH y el $Ba(OH)_2$, son electrolitos fuertes y **bases fuertes**, pero el amoniaco (NH_3) es un electrolito débil y una **base débil**. El amoniaco es ligeramente básico, no porque contenga iones OH^- en su fórmula, sino porque reacciona en pequeña proporción con el agua para producir iones NH_4^+ y OH^-. En realidad, las disoluciones acuosas de amoniaco se llaman con frecuencia "hidróxido de amonio", lo cual en realidad es un nombre inadecuado, toda vez que las concentraciones de iones NH_4^+ y OH^- son muy bajas.

$$NH_3(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$

Igual que ocurre con la disociación del ácido acético, que se estudió en la sección 4.2, la reacción del amoniaco con el agua tiene lugar sólo en menor grado (alrededor del 1%). La mayor parte del amoniaco permanece sin reaccionar; por ello, se escribe la ecuación con doble flecha para indicar que hay un equilibrio dinámico entre las reacciones hacia la derecha y hacia la izquierda.

En la tabla 4.2 se resumen los nombres, las fórmulas y la clasificación de algunos ácidos y bases comunes.



▲ ¿No debería etiquetarse esta botella como "amoniaco acuoso", en vez de "hidróxido de amonio"?

TABLA 4.2 Algunos ácidos y bases comunes

Ácido fuerte	$HClO_4$	Ácido perclórico	NaOH	Hidróxido de sodio	Base fuerte
	H_2SO_4	Ácido sulfúrico	KOH	Hidróxido de potasio	
	HBr	Ácido bromhídrico	$Ba(OH)_2$	Hidróxido de bario	
	HCl	Ácido clorhídrico	$Ca(OH)_2$	Hidróxido de calcio	
	HNO_3	Ácido nítrico			
Ácido débil	H_3PO_4	Ácido fosfórico	NH_3	Amoniaco	Base débil
	HF	Ácido fluorhídrico			
	CH_3CO_2H	Ácido acético			

Cuando un ácido y una base fuertes reaccionan en la proporción estequiométrica correcta, desaparecen las propiedades tanto ácidas como básicas, por una reacción de neutralización que produce agua y una sal. El anión de la sal (A^-) proviene del ácido y el catión de la sal (M^+) proviene de la base:

UNA REACCIÓN DE NEUTRALIZACIÓN

$$HA(ac) + MOH(ac) \longrightarrow H_2O(l) + MA(ac)$$
Ácido Base Agua Una sal

Como las sales por lo general son electrolitos fuertes en disolución acuosa, la reacción de neutralización de un ácido fuerte con una base fuerte se escribe como ecuación iónica:

$$H^+(ac) + A^-(ac) + M^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l) + M^+(ac) + A^-(ac)$$

Los iones que aparecen en ambos lados de la ecuación iónica se cancelan, por lo que queda la ecuación iónica neta, la cual describe la reacción de cualquier ácido fuerte con cualquier base fuerte en agua:

$$H^+(ac) + \cancel{A^-(ac)} + \cancel{M^+(ac)} + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l) + \cancel{M^+(ac)} + \cancel{A^-(ac)}$$
$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l)$$
o bien $$H_3O^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620

Para la reacción de un ácido débil, con una base fuerte, ocurre una neutralización similar, pero en vez de escribir sólo $H^+(ac)$ escribiremos la fórmula molecular del ácido, porque la disociación del ácido en el agua es incompleta. Entonces el ácido existe sobre todo como molécula neutra. Por ejemplo, en la reacción del HF con KOH la ecuación iónica neta se escribe como

$$HF(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l) + F^-(ac)$$

EJEMPLO RESUELTO 4.6

ESCRITURA DE ECUACIONES IÓNICAS Y ECUACIONES IÓNICAS NETAS PARA UNA REACCIÓN ÁCIDO-BASE

Escriba la ecuación iónica y la ecuación iónica neta balanceada que representa la neutralización del HBr acuoso y el $Ba(OH)_2$ acuoso.

ESTRATEGIA

El bromuro de hidrógeno es un ácido fuerte, cuya disolución acuosa contiene iones H^+ y iones Br^-. El hidróxido de bario es una base fuerte cuya disolución acuosa contiene iones Ba^{2+} y OH^-. Entonces, en el lado de los reactivos se tiene una mezcla de cuatro diferentes iones. Hay que escribir la reacción de neutralización como ecuación iónica y después cancelar los iones espectadores para obtener la ecuación iónica neta.

SOLUCIÓN

ECUACIÓN IÓNICA

$$2\,H^+(ac) + 2\,Br^-(ac) + Ba^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + 2\,Br^-(ac) + Ba^{2+}(ac)$$

ECUACIÓN IÓNICA NETA

$$2\,H^+(ac) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$

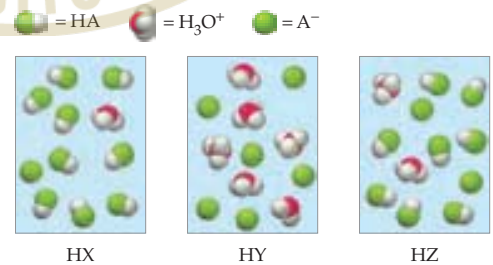
o bien $$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l)$$

La reacción del HBr con el $Ba(OH)_2$ implica la combinación de un protón (H^+) del ácido con OH^- de la base para producir agua y una sal ($BaBr_2$).

PROBLEMA 4.9 Escriba la ecuación iónica balanceada y la ecuación iónica neta para cada una de las siguientes reacciones ácido-base:

a) $2\,CsOH(ac) + H_2SO_4(ac) \rightarrow$ **b)** $Ca(OH)_2(ac) + 2\,CH_3CO_2H(ac) \rightarrow$

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 4.10 Las ilustraciones siguientes representan disoluciones acuosas de tres ácidos HA (A = X, Y o Z), con moléculas de agua omitidas por claridad. ¿Cuál de los tres esquemas representa al ácido más fuerte y cuál el más débil?



4.6 REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN (REDOX)

El ion permanganato acuoso, MnO_4^- de color púrpura, reacciona con el ion Fe^{2+} para producir el ion Fe^{3+} y el ion Mn^{2+} rosa pálido. El magnesio metálico se quema en el aire con una luz blanca intensa y forma el óxido de magnesio sólido. El fósforo rojo reacciona

con el bromo líquido para formar el tribromuro de fósforo líquido. Aunque éstas y varios miles de otras reacciones no parecen estar relacionadas, y muchas de ellas no suceden en disolución acuosa, todas son reacciones de *oxidación-reducción*.

$$MnO_4^-(ac) + 5\,Fe^{2+}(ac) + 8\,H^+(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 5\,Fe^{3+}(ac) + 4\,H_2O(l)$$

$$2\,Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,MgO(s)$$

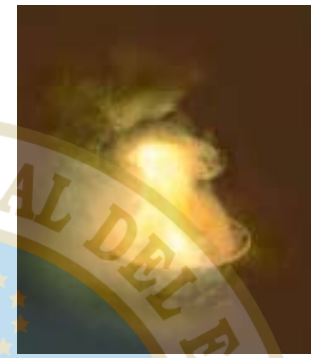
$$2\,P(s) + 3\,Br_2(l) \longrightarrow 2\,PBr_3(l)$$



El permanganato de potasio acuoso, de color púrpura intenso, se usa con frecuencia como *agente oxidante*, según se describe en el texto.



El magnesio metálico arde en el aire y forma MgO.



El fósforo elemental reacciona de manera espectacular con el bromo para producir PBr_3.

Históricamente, la palabra *oxidación* se refiere a la combinación de un elemento con oxígeno para formar un óxido, en tanto el término *reducción* tiene que ver con la eliminación del oxígeno de un óxido para producir el elemento. Ambos procesos de oxidación-reducción han sido cruciales para el desarrollo de la civilización humana y tienen además un valor comercial enorme. La oxidación (formación de herrumbre) del hierro metálico por reacción con el aire húmedo se ha conocido durante milenios y todavía sigue siendo un gran problema que ocasiona graves daños a los edificios y puentes. La reducción del mineral de hierro (Fe_2O_3) con carbón vegetal (C) para formar hierro metálico se ha llevado a cabo desde tiempos prehistóricos; y actualmente se usa en las etapas iniciales de la fabricación de acero.

$$4\,Fe(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,Fe_2O_3(s)$$ Formación de herrumbre en el hierro: *oxidación* del Fe

$$2\,Fe_2O_3(s) + 3\,C(s) \longrightarrow 4\,Fe(s) + 3\,CO_2(g)$$ Manufactura del hierro: *reducción* del Fe

Actualmente, las palabras oxidación y reducción tienen un significado mucho más amplio. Ahora se define la **oxidación** como la pérdida de uno o más electrones por una sustancia ya sea elemento, compuesto o ion, y la **reducción**, como la ganancia de uno o más electrones por otra sustancia. Así, una reacción de oxidación-reducción, o reacción redox, es cualquier proceso en que se transfieren electrones de una sustancia a otra.

Oxidación

$A^{2-} \longrightarrow A^- + \text{electrón}$

$A^- \longrightarrow A + \text{electrón}$

$A \longrightarrow A^+ + \text{electrón}$

$A^+ \longrightarrow A^{2+} + \text{electrón}$

Reducción

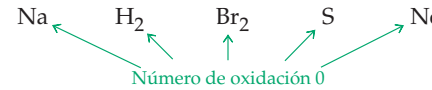
El reactivo A puede ser: un átomo neutro, un ion monoatómico, un ion poliatómico o una molécula.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SCIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

¿Cómo saber cuándo está teniendo lugar una reacción redox? La respuesta es que se asigna a cada átomo de una sustancia un valor llamado **número de oxidación** (o *estado de oxidación*), que indica si el átomo es neutro, si tiene más electrones o menos electrones. Al comparar el número de oxidación de un átomo, antes y después de la reacción, es posible decir si el átomo ganó o perdió electrones. Observe que los números de oxidación no implican necesariamente cargas iónicas. Sólo son una herramienta conveniente que ayuda a estudiar a los electrones en las reacciones redox.

Las reglas para asignar números de oxidación son las siguientes:

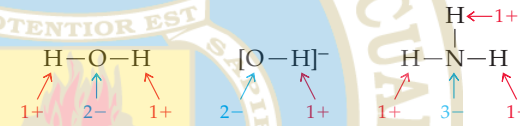
1. **Un átomo en su estado elemental tiene un número de oxidación igual a 0.** Por ejemplo:



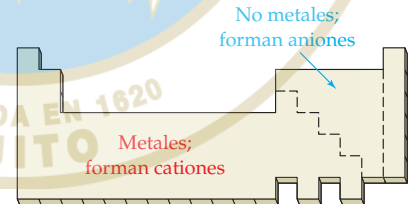
2. **Un átomo en un ion monoatómico tiene número de oxidación idéntico a su carga.** Revise la sección 2.10 para ver las cargas de ciertos iones comunes. Por ejemplo:



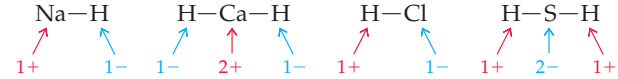
3. **Un átomo en un ion poliatómico o en un compuesto molecular por lo general tiene el mismo número de oxidación que si fuera un ion monoatómico.** En el ion hidróxido (OH^-), por ejemplo, el átomo de hidrógeno tiene un número de oxidación de 1+, como si fuera H^+, y el átomo de oxígeno tiene un número de oxidación de 2−, como si fuera un ion monoatómico O^{2-}.



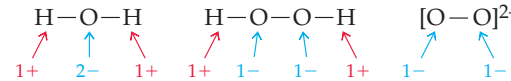
En general, cuanto más a la izquierda esté un elemento en la tabla periódica, más probable es que el átomo forme cationes. Los metales por lo general tienen números de oxidación positivos. Cuanto más a la derecha esté un elemento en la tabla periódica, más probable es que el átomo forme aniones. Los no metales, tales como el O y el N, así como los halógenos, por lo general tienen números de oxidación negativos. En las secciones 6.3 a 6.5 se verán las reacciones para tal tendencia.



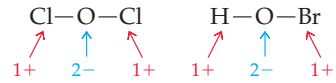
a) **El hidrógeno puede ser 1+ o 1−.** Cuando se enlaza con un metal, como el Na o el Ca, el hidrógeno tiene un número de oxidación de 1−, pero si se enlaza con un no metal, como C, N, O o Cl, el hidrógeno tiene número de oxidación de 1+.



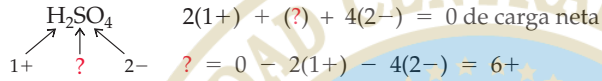
b) **El oxígeno por lo general tiene número de oxidación de 2−.** La excepción principal son los compuestos llamados *peróxidos*, que contienen ya sea el ion O_2^{2-} o un enlace covalente en una molécula. Cada átomo de oxígeno en un peróxido tiene un número de oxidación de 1−.



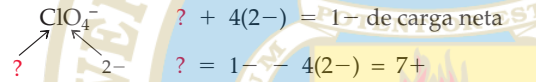
c) Los halógenos por lo general tienen número de oxidación de 1−. La principal excepción son los compuestos de cloro, bromo o yodo, en los que el átomo del halógeno está enlazado con el oxígeno. En tales casos, el oxígeno tiene número de oxidación de 2− y el halógeno tiene un número de oxidación positivo. Por ejemplo, en el Cl_2O, el átomo de O tiene número de oxidación de 2− y cada átomo de Cl lo tiene de 1+.



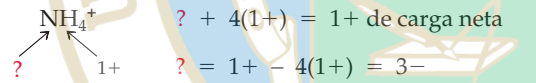
4. La suma de los números de oxidación es igual a 0, para un compuesto neutro, e igual a la carga neta, para un ion poliatómico. Esta regla es útil en particular para encontrar el número de oxidación de un átomo en casos difíciles. La idea general es asignar números de oxidación primero a los átomos "fáciles" y después encontrar el del átomo "difícil" por medio de una resta. Por ejemplo, suponga que necesitamos saber el número de oxidación del átomo de azufre en el ácido sulfúrico (H_2SO_4). Como cada átomo de H es 1+ y cada átomo de O es 2−, el átomo de S debe tener un número de oxidación de 6+ para que el compuesto no tenga carga neta:



Para encontrar el número de oxidación del átomo del cloro en el anión perclorato (ClO_4^-), se sabe que cada oxígeno tiene 2−, por lo que el átomo de Cl debe tener número de oxidación de 7+ para que haya una carga neta de 1−:



Para determinar el número de oxidación del átomo de nitrógeno, en el catión amonio (NH_4^+), como cada átomo de H tiene 1+, el átomo de N debe tener número de oxidación de 3– para que haya en él una carga neta de 1+:



EJEMPLO RESUELTO 4.7

ASIGNACIÓN DE NÚMEROS DE OXIDACIÓN

Asigne números de oxidación a cada átomo de las siguientes sustancias:

a) CdS **b)** AlH_3 **c)** $S_2O_3^{2-}$ **d)** $Na_2Cr_2O_7$

ESTRATEGIA

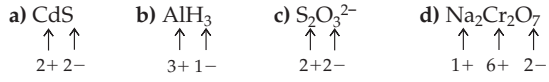
a) El átomo de azufre en S^{2-} tiene número de oxidación de 2−, por lo que el Cd debe tener 2+.

b) El H enlazado a un metal tiene número de oxidación de 1−, por lo que el Al debe ser 3+.

c) Por lo general, el O tiene número de oxidación 2−, de ahí que el S deba tener 2+, para que el anión tenga una carga neta de 2−: para $(2S^{2+})(3O^{2-})$, 2(2+) + 3(2−) = 2− de carga neta.

d) El Na siempre tiene 1+ y el oxígeno tiene 2−, de manera que el Cr debe tener 6+ para que el compuesto sea neutro: para $(2Na^+)(2Cr^{6+})(7O^{2-})$, 2(1+) + 2(6+) + 7(2−) = 0 de carga neta

SOLUCIÓN



PROBLEMA 4.11 Asigne un número de oxidación a cada átomo en los siguientes compuestos:

a) $SnCl_4$ **b)** CrO_3 **c)** $VOCl_3$

d) V_2O_3 **e)** HNO_3 **f)** $FeSO_4$

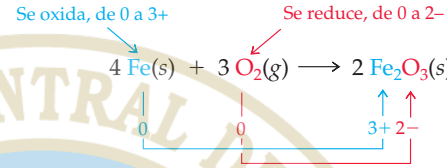
UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

4.7 IDENTIFICACIÓN DE REACCIONES REDOX

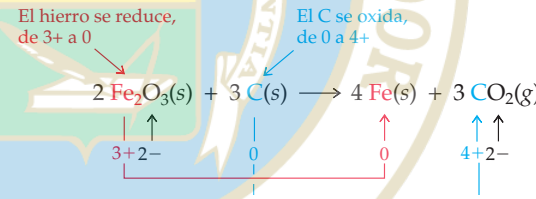
Una vez asignados los números de oxidación, resulta claro por qué las reacciones mencionadas en la sección anterior son procesos redox. Tomemos como ejemplo la herrumbre. Dos de los reactivos, Fe y O_2, son elementos, por lo que ambos tienen un número de oxidación de 0. Sin embargo, en el producto, los átomos del oxígeno tienen un número de oxidación de 2– y los del hierro lo tienen de 3+. Así, el Fe tuvo un cambio de 0 a 3+ (pérdida de electrones u oxidación) y el O pasó de 0 a 2– (ganancia de electrones o reducción). Observe que el número total de electrones cedidos por los átomos que se oxidan (4 Fe × 3 electrones/Fe = 12 electrones) es el mismo que el número de los que ganan los átomos que se reducen (6 O × 2 electrones/O = 12 electrones).



▲ El hierro que se utilizó en estas hachas prehistóricas se obtuvo por reducción de un mineral de hierro con carbón vegetal.



Se puede efectuar un análisis similar para la producción de hierro metálico a partir del mineral que lo contiene. El átomo del hierro se reduce porque pasa de un número de oxidación de 3+ en el reactivo (Fe_2O_3) a 0 en el producto (Fe). Al mismo tiempo, el átomo del carbono se oxida porque pasa de un número de oxidación de 0 en el reactivo (C) a 4+ en el producto (CO_2). Los átomos de oxígeno no experimentan ningún cambio, porque tienen un número de oxidación de 2–, tanto en el reactivo como en el producto. El número total de electrones que ceden los átomos que se oxidan (3 C × 4 electrones/C = 12 electrones) es el mismo que el ganado por los átomos que se reducen (4 Fe × 3 electrones/Fe = 12 electrones).



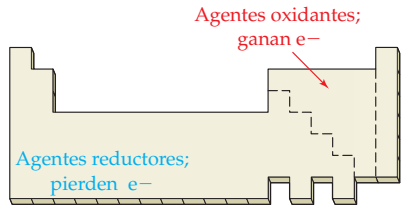
Como se muestra en estos ejemplos, las oxidaciones y las reducciones ocurren juntas. Siempre que un átomo pierde uno o más electrones (se oxida), otro átomo gana esos electrones (se reduce). La sustancia que *origina* una reducción porque dona o cede electrones (el átomo del hierro en la reacción del Fe con O_2 y el del carbono en la reacción del C con Fe_2O_3) se denomina **agente reductor**. La sustancia que ocasiona una oxidación, porque acepta electrones (el átomo del oxígeno en la reacción del Fe con O_2 y el del hierro en la reacción del C con Fe_2O_3) recibe el nombre de **agente oxidante**. El agente reductor se oxida porque cede electrones, en tanto el agente oxidante se reduce porque acepta electrones.

AGENTE REDUCTOR
- Ocasiona la reducción
- Pierde uno o más electrones
- Experimenta oxidación
- Se incrementa el número de oxidación del átomo

AGENTE OXIDANTE
- Ocasiona la oxidación
- Gana uno o más electrones
- Experimenta reducción
- Disminuye el número de oxidación del átomo

En capítulos posteriores se verá que las reacciones redox son comunes para la mayoría de los elementos de la tabla periódica, excepto para los gases nobles del grupo 8A.

En general, los metales actúan como agentes reductores, en tanto que los no metales reactivos, como el O_2, y los halógenos actúan como agentes oxidantes.



En las reacciones redox, los metales pueden ceder distinto número de electrones. Así el litio, el sodio y otros elementos del grupo 1A sólo ceden un electrón y se vuelven iones monopositivos con números de oxidación de 1+. Sin embargo, es común que el berilio, el magnesio y los demás elementos del grupo 2A cedan dos electrones y se conviertan en iones dipositivos. Los metales de transición, ubicados en medio de la tabla periódica, ceden un número variable de electrones y producen más de una clase de iones, lo que depende de la reacción implicada. Por ejemplo, el titanio reacciona con el cloro y produce $TiCl_3$ o $TiCl_4$. Como el ion cloruro tiene número de oxidación de 1−, el átomo del titanio en el $TiCl_3$ debe tener número de oxidación de 3+ y en el $TiCl_4$ debe tenerlo de 4+.

EJEMPLO RESUELTO 4.8

IDENTIFICACIÓN DE AGENTES OXIDANTES Y REDUCTORES

Asigne números de oxidación a todos los átomos, indique en cada caso cuál sustancia experimenta oxidación y cuál reducción, luego identifique los agentes oxidante y reductor.

a) $Ca(s) + 2\,H^+(ac) \rightarrow Ca^{2+}(ac) + H_2(g)$

b) $2\,Fe^{2+}(ac) + Cl_2(ac) \rightarrow 2\,Fe^{3+}(ac) + 2\,Cl^-(ac)$

ESTRATEGIA Y SOLUCIÓN

a) Los elementos Ca y H_2 tienen números de oxidación de 0; el Ca^{2+} es 2+ y H^+ es 1+:

$$\underset{0}{Ca(s)} + 2\,\underset{1+}{H^+(ac)} \longrightarrow \underset{2+}{Ca^{2+}(ac)} + \underset{0}{H_2(g)}$$

El Ca se oxida porque su número de oxidación se incrementa de 0 a 2+ y el H^+ se reduce porque su número de oxidación disminuye de 1+ a 0. El agente reductor es la sustancia que pierde electrones, aumentando su número de oxidación, y el agente oxidante es la sustancia que acepta electrones, disminuyendo su número de oxidación. En este ejemplo, el agente reductor es el calcio y el H^+ es el agente oxidante.

b) Los átomos del elemento neutro Cl_2 tienen un número de oxidación de 0; los iones monoatómicos tienen números de oxidación iguales a su carga:

$$2\,\underset{2+}{Fe^{2+}(ac)} + \underset{0}{Cl_2(ac)} \longrightarrow 2\,\underset{3+}{Fe^{3+}(ac)} + 2\,\underset{1-}{Cl^-(ac)}$$

El Fe^{2+} se oxida (su número de oxidación aumenta de 2+ a 3+) y el Cl_2 se reduce (su número de oxidación disminuye de 0 a 1–). El Fe^{2+} es el agente reductor y el Cl_2, el oxidante.

PROBLEMA 4.12 El ion cobre(II) acuoso reacciona con el ion yoduro acuoso para producir yoduro de cobre(I) sólido y yodo acuoso. Escriba la ecuación iónica neta balanceada y asigne números de oxidación a todas las especies presentes, luego identifique los agentes oxidante y reductor.

PROBLEMA 4.13 En cada una de las siguientes reacciones, indique cuál sustancia se oxida y cuál se reduce, luego indique los agentes oxidante y reductor.

a) $SnO_2(s) + 2\,C(s) \rightarrow Sn(s) + 2\,CO(g)$

b) $Sn^{2+}(ac) + 2\,Fe^{3+}(ac) \rightarrow Sn^{4+}(ac) + 2\,Fe^{2+}(ac)$

c) $4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \rightarrow 4\,NO(g) + 6\,H_2O(l)$

4.8 LA SERIE DE ACTIVIDAD DE LOS ELEMENTOS

La reacción entre un catión, por lo general un ion metálico, con un elemento para formar un catión y un elemento distintos es un ejemplo de los más sencillos de todos los procesos redox. Por ejemplo, el ion cobre(II) acuoso reacciona con el hierro metálico para dar un ion hierro(II) y cobre metálico (figura 4.2):

$$Fe(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + Cu(s)$$

De manera similar, un ácido acuoso reacciona con el magnesio metálico y produce un ion magnesio e hidrógeno gaseoso:

$$Mg(s) + 2\,H^{+}(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + H_2(g)$$

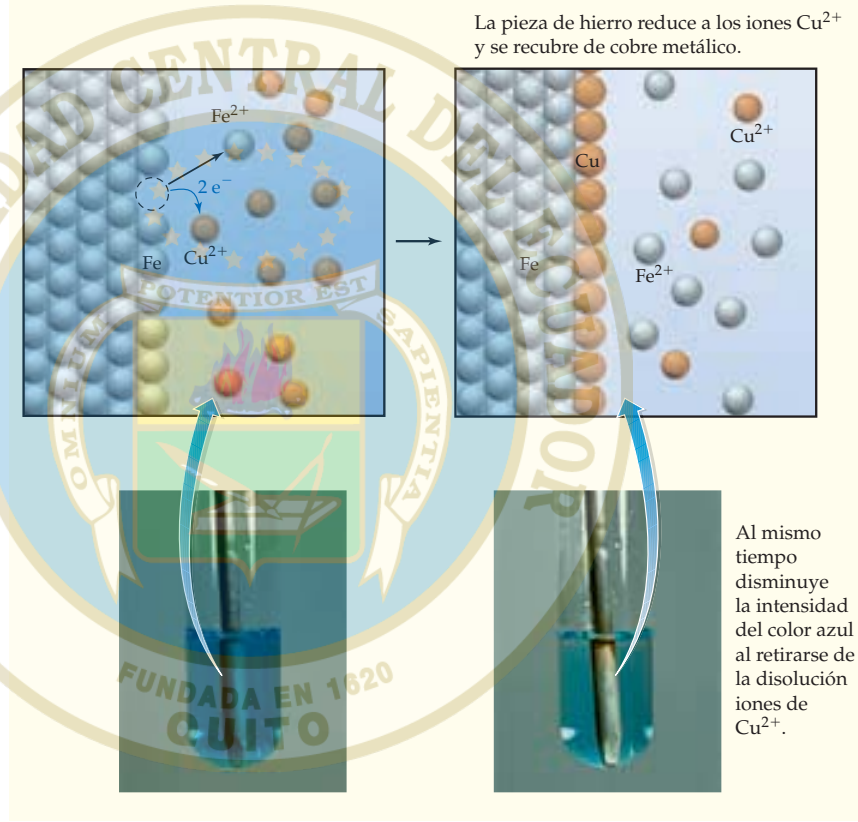


FIGURA 4.2
Reacción redox entre el hierro con el ion cobre(II) acuoso

El hecho de que una reacción ocurra o no entre un ion y un elemento dados depende de la facilidad relativa con la que las distintas sustancias ganan o pierden electrones, es decir, de qué tan fácilmente se reduce u oxida una sustancia. Al observar los resultados de una serie de reacciones diferentes, es posible construir una **serie de actividad**, con la que se clasifican los elementos en orden de su capacidad reductora en disolución acuosa (tabla 4.3).

Aquellos elementos en la parte superior de la tabla 4.3 pierden electrones con facilidad y son agentes reductores más fuertes, en tanto que aquellos en la parte inferior pierden electrones con menos facilidad y son agentes reductores más débiles. Como resultado, cualquier elemento que ocupe un lugar más alto en la serie de actividad reducirá el ion de cualquier elemento que esté más abajo en esa serie. Por ejemplo, como el cobre está más arriba que la plata, el cobre metálico cede electrones a los iones Ag^{+} (figura 4.3).

$$Cu(s) + 2\,Ag^{+}(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2\,Ag(s)$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

TABLA 4.3 Serie parcial de actividad de los elementos

	Reacción de oxidación	
Reductores fuertes	$Li \rightarrow Li^+ + e^-$ $K \rightarrow K^+ + e^-$ $Ba \rightarrow Ba^{2+} + 2\,e^-$ $Ca \rightarrow Ca^{2+} + 2\,e^-$ $Na \rightarrow Na^+ + e^-$	Estos elementos reaccionan rápidamente con iones H^+ acuosos (ácidos) o con H_2O líquida y liberan H_2 gaseoso.
	$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2\,e^-$ $Al \rightarrow Al^{3+} + 3\,e^-$ $Mn \rightarrow Mn^{2+} + 2\,e^-$ $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$ $Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3\,e^-$ $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\,e^-$	Estos elementos reaccionan con iones H^+ acuosos o en forma de vapor y liberan H_2 gaseoso.
	$Co \rightarrow Co^{2+} + 2\,e^-$ $Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2\,e^-$ $Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2\,e^-$	Estos elementos reaccionan con iones H^+ acuosos, con lo que hay liberación de H_2 gaseoso.
	$\mathbf{H_2 \rightarrow 2\,H^+ + 2\,e^-}$	
Reductores débiles	$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$ $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$ $Hg \rightarrow Hg^{2+} + 2\,e^-$ $Pt \rightarrow Pt^{2+} + 2\,e^-$ $Au \rightarrow Au^{3+} + 3\,e^-$	Elementos que no reaccionan con iones H^+ acuosos ni liberan H_2.

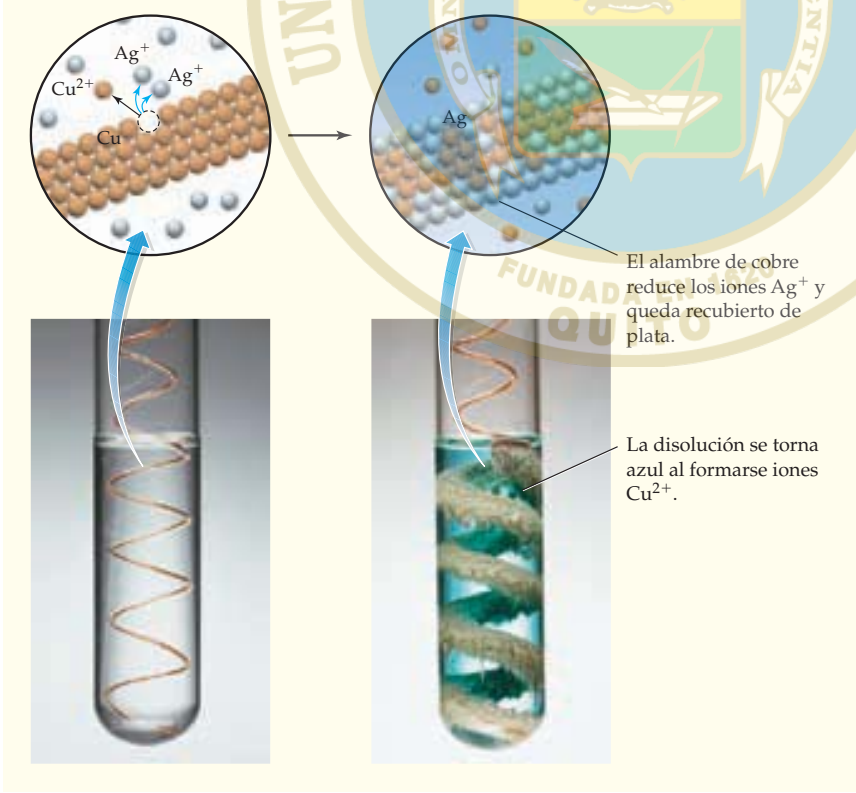
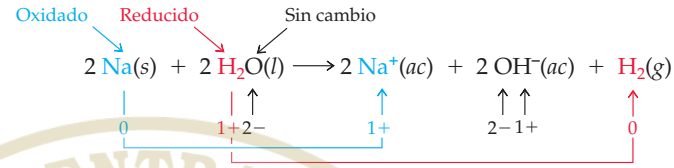


FIGURA 4.3
Reacción redox de cobre con ion Ag^+ acuoso.

A la inversa, como el oro está por *debajo* de la plata en la serie de actividad, el oro metálico no cede electrones a los iones Ag^+.

$$Au(s) + 3\,Ag^+(ac) \not\longrightarrow Au^{3+}(ac) + 3\,Ag(s) \qquad \text{Esto no ocurre}$$

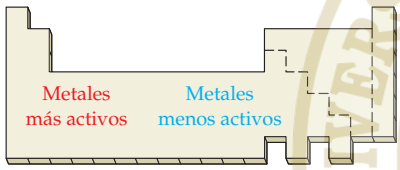
La posición del hidrógeno en la serie de actividad tiene importancia particular porque indica cuáles metales reaccionan con ácido (H^+) para liberar H_2 gaseoso. Los metales en la parte superior de la serie —los metales alcalinos del grupo 1A y los metales alcalinotérreos del grupo 2A— son agentes reductores tan poderosos que reaccionan con el agua pura, en la que la concentración de H^+ es muy baja:



En cambio, los metales que se encuentran a la mitad de la serie reaccionan con ácido, pero no con agua, en tanto que los metales en la parte inferior de la serie no reaccionan ni con ácido ni con agua:

$$Fe(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + H_2(g)$$

$$Cu(s) + H^+(ac) \longrightarrow \text{No hay reacción}$$



Observe que los metales más reactivos —aquéllos localizados en la parte superior de la serie de actividad— están a la izquierda de la tabla periódica, mientras que los menos reactivos —los que se ubican en la parte baja de la serie de actividad— se hallan entre los grupos de metales de transición más cerca del lado derecho de la tabla. En el capítulo 6 veremos las razones de este comportamiento.

EJEMPLO RESUELTO 4.9

PREDICCIÓN DE LOS PRODUCTOS DE LAS REACCIONES REDOX

Prediga si ocurrirán las siguientes reacciones redox:

a) $Hg^{2+}(ac) + Zn(s) \rightarrow Hg(l) + Zn^{2+}(ac)$

b) $2\,H^+(ac) + 2\,Ag(s) \rightarrow H_2(g) + 2\,Ag^+(ac)$

ESTRATEGIA

Observe la tabla 4.3 para encontrar las reactividades relativas de los elementos.

SOLUCIÓN

a) En la serie de actividad, el cinc está por arriba del mercurio, por lo que esta reacción sí ocurrirá.

b) La plata está por abajo del hidrógeno en la serie de actividad, de manera que esta reacción no ocurrirá.

PROBLEMA 4.14 Prediga si las siguientes reacciones pueden ocurrir:

a) $2\,H^+(ac) + Pt(s) \rightarrow H_2(g) + Pt^{2+}(ac)$

b) $Ca^{2+}(ac) + Mg(s) \rightarrow Ca(s) + Mg^{2+}(ac)$

PROBLEMA 4.15 El elemento B reducirá al catión del elemento A (A^+), pero no reducirá al catión del elemento C (C^+). ¿El elemento C podrá reducir al catión del elemento A? Explique su respuesta.

PROBLEMA 4.16 Utilice las siguientes reacciones para acomodar los elementos A, B, C y D en orden de su reactividad redox, del más al menos reactivo.

$$A + D^+ \longrightarrow A^+ + D \qquad C^+ + D \longrightarrow C + D^+$$

$$B^+ + D \longrightarrow B + D^+ \qquad B + C^+ \longrightarrow B^+ + C$$

4.9 BALANCEO DE REACCIONES REDOX: EL MÉTODO DEL NÚMERO DE OXIDACIÓN

En general, las reacciones redox sencillas se balancean con el método de ensayo y error que se describió en la sección 3.1, pero muchas son más complejas, por lo que es necesario un enfoque más sistemático. Dos de tales enfoques que se utilizan con frecuencia para balancear reacciones redox son el *método del número de oxidación* y el de la *media reacción*. El método del número de oxidación, que se estudiará en esta sección, es útil porque se centra en los cambios químicos que se presentan. El método de la media reacción que se estudiará en la siguiente sección es de utilidad porque hace énfasis en la transferencia de electrones, tema de interés particular cuando se trata de baterías y otros aspectos de electroquímica (capítulo 17).

La clave para balancear ecuaciones redox por el **método del número de oxidación** es darse cuenta de que el cambio neto del total de los números de oxidación debe ser cero. Es decir, a cualquier incremento en el número de oxidación para los átomos oxidados tiene que corresponder una disminución en el número de oxidación para los átomos reducidos. Por ejemplo, veamos la reacción del permanganato de potasio ($KMnO_4$) con el bromuro de sodio en disolución ácida. Una disolución ácida del anión permanganato de color púrpura (MnO_4^-) es reducida por el Br^- para producir el ion Mn^{2+} casi incoloro, en tanto que el Br^- es oxidado a Br_2 (figura 4.4). La ecuación iónica neta no balanceada del proceso es:

$$MnO_4^-(ac) + Br^-(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + Br_2(ac) \qquad \text{No balanceada}$$



La adición de Br^- acuoso a una disolución de MnO_4^- reduce al ion permanganato, lo que hace desaparecer el color púrpura intenso.

FIGURA 4.4
La reacción redox del $KMnO_4$ con NaBr en medio ácido.

El primer paso es balancear la ecuación para todos los átomos diferentes al H y O. En este ejemplo se necesita un coeficiente de 2 para el Br^- de la izquierda:

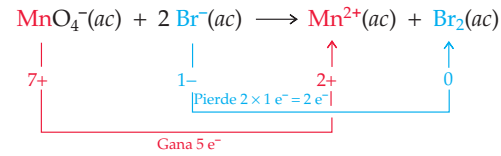
Se agrega este coeficiente para balancear el Br.

$$MnO_4^-(ac) + 2\,Br^-(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + Br_2(ac)$$

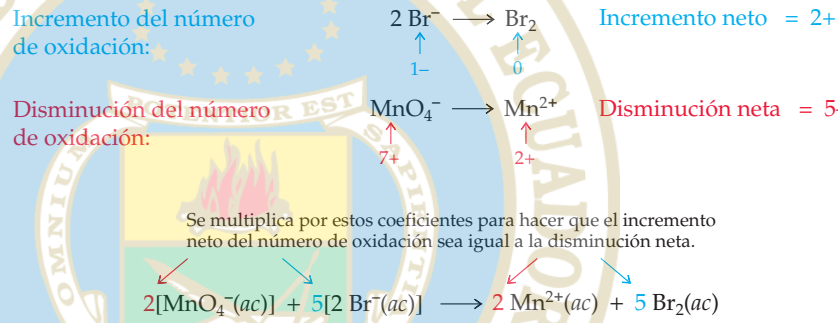
Después, se asignan números de oxidación a todos los átomos, inclusive al H y O, si estuvieran presentes, tanto en los reactivos como en los productos:

$$\underset{\uparrow\uparrow\ 7+\ 2-}{MnO_4^-(ac)} + 2\,\underset{\uparrow\ 1-}{Br^-(ac)} \longrightarrow \underset{\uparrow\ 2+}{Mn^{2+}(ac)} + \underset{\uparrow\ 0}{Br_2(ac)}$$

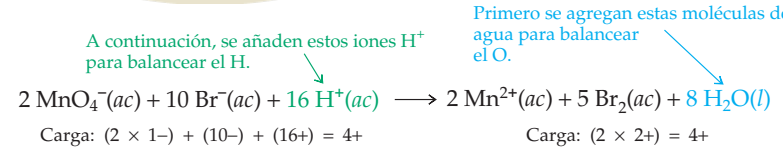
A continuación se decide cuáles átomos cambiaron su número de oxidación y, por lo tanto, se oxidaron o redujeron. En este ejemplo, el manganeso se redujo de 7+ a 2+ (ganó cinco electrones) y el bromuro se oxidó de 1− a 0 (perdió un electrón).



El paso siguiente es encontrar el incremento neto del número de oxidación para los átomos oxidados, y la disminución neta del número de oxidación para los átomos reducidos. Después, se multiplica el incremento y el decremento netos por factores apropiados, de manera que los dos se igualen. En este ejemplo, el incremento neto del número de oxidación es 2 (ya que dos iones de Br^- pasan de 1– a 0) y la disminución neta del número de oxidación es 5 (puesto que el Mn pasa de 7+ a 2+). Se multiplica el incremento neto por 5 y el decremento neto por 2 para igualarlos a 10. Entonces, los coeficientes de la especie del manganeso se deben multiplicar por 2 y los del Br, por 5.



Por último, como la reacción ocurre en medio ácido, se balancea la ecuación para el oxígeno, agregando H_2O en el lado con menos O, y después se balancea para el hidrógeno, agregando H^+ en el lado con menos H. En este ejemplo, hay que agregar 8 H_2O del lado derecho con la finalidad de balancear para el O, y agregar 16 H^+ del lado izquierdo para balancearla para el H. Si todo se ha hecho en forma correcta, el resultado será la ecuación iónica neta final. El resultado se comprueba al constatar que la ecuación está balanceada tanto para los átomos como para la carga, con 4+ en ambos lados.



En resumen, el balanceo de una reacción redox en medio ácido utilizando el método del número de oxidación es un proceso de seis etapas, seguido de la comprobación de la respuesta (figura 4.5).

El ejemplo resuelto 4.10 muestra cómo se utiliza ese método para balancear una reacción en disolución básica. El procedimiento es exactamente el mismo que el que se emplea para balancear una reacción en disolución ácida, pero se agregan iones OH^- como etapa final para neutralizar los iones H^+ que aparezcan en la ecuación. Esto tan sólo refleja el hecho de que las disoluciones básicas contienen cantidades despreciables de H^+, pero cantidades grandes de OH^-.

Paso 1. Escriba la ecuación iónica neta sin balancear.

↓

Paso 2. Balancee la ecuación para todos los átomos distintos de H y O.

↓

Paso 3. Asigne números de oxidación a todos los átomos.

↓

Paso 4. Identifique cuáles átomos han cambiado de número de oxidación y por cuánto.

↓

Paso 5. Iguale el incremento total del número de oxidación de los átomos oxidados con la disminución total del número de oxidación de los átomos reducidos.

↓

Paso 6. Balancee la ecuación para el O, agregando agua en el lado con menos O, y después balancéela para el H, agregando H^+ en el lado con menos H.

↓

Compruebe la respuesta asegurándose de que la ecuación está balanceada, tanto para los átomos como para las cargas.

FIGURA 4.5
Diagrama de flujo del procedimiento para balancear ecuaciones redox con el método del número de oxidación.

EJEMPLO RESUELTO 4.10

BALANCEO DE UNA REACCIÓN EN MEDIO BÁSICO POR EL MÉTODO DEL NÚMERO DE OXIDACIÓN

Una disolución de permanganato de potasio, $KMnO_4$ de color púrpura, reacciona con sulfito de sodio acuoso, Na_2SO_3, en medio básico para producir el ion manganato (MnO_4^{2-}) de color verde y el ion sulfato (SO_4^{2-}). La ecuación iónica neta no balanceada es

$$MnO_4^-(ac) + SO_3^{2-}(ac) \longrightarrow MnO_4^{2-}(ac) + SO_4^{2-}(ac) \qquad \text{No balanceada}$$

Balancee de la ecuación por el método del número de oxidación.



MnO_4^- Reducción MnO_4^{2-}

▲ Una reducción del ion MnO_4^- de color púrpura con SO_3^{2-} en disolución básica, forma el ion MnO_4^{2-} de color verde profundo.

continúa en la siguiente página

ESTRATEGIA

Siga los pasos que se mencionan en la figura 4.5.

SOLUCIÓN

Pasos 1 y 2. La ecuación inicial ya está balanceada para los átomos que no son O ni H.

Paso 3. Asigne números de oxidación a todos los átomos:

$$\underset{7+\ 2-}{MnO_4^-(ac)} + \underset{4+\ 2-}{SO_3^{2-}(ac)} \longrightarrow \underset{6+\ 2-}{MnO_4^{2-}(ac)} + \underset{6+\ 2-}{SO_4^{2-}(ac)}$$

Paso 4. Identifique cuáles átomos han cambiado su número de oxidación y por cuánto. El manganeso se redujo de 7+ a 6+ (ganó un electrón) y el azufre se oxidó de 4+ a 6+ (perdió dos electrones):

$$MnO_4^-(ac) + SO_3^{2-}(ac) \longrightarrow MnO_4^{2-}(ac) + SO_4^{2-}(ac)$$

7+ → 6+ (Ganó 1 e⁻); 4+ → 6+ (Perdió 2 e⁻)

Paso 5. Encuentre el incremento neto total del número de oxidación para los átomos oxidados, así como la disminución neta total del número de oxidación para los átomos reducidos:

Incremento del número de oxidación: S(4+) → S(6+) Incremento neto = 2+

Disminución del número de oxidación: Mn(7+) → Mn(6+) Disminución neta = 1−

Ahora se colocan coeficientes que igualen el incremento neto con la disminución neta. En este caso, la disminución neta debe multiplicarse por 2, por lo que se necesita un coeficiente 2 para ambas especies de Mn:

Se agrega este coeficiente para igualar el incremento y el decremento netos de los números de oxidación.

$$2\ MnO_4^-(ac) + SO_3^{2-}(ac) \longrightarrow 2\ MnO_4^{2-}(ac) + SO_4^{2-}(ac)$$

Paso 6. Para balancear los átomos de O en la ecuación se agrega 1 H_2O en el lado izquierdo; después se balancean los H, agregando $2H^+$ en el lado derecho.

Primero se agrega esta molécula de agua para balancear el O.

Después se añaden estos iones para balancear el H.

$$2\ MnO_4^-(ac) + SO_3^{2-}(ac) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ MnO_4^{2-}(ac) + SO_4^{2-}(ac) + 2\ H^+(ac)$$

Hasta este punto, la ecuación está balanceada. Pero todavía no es correcta, porque supone una disolución *ácida* ($2H^+$ a la derecha), aun cuando se dijo que la reacción ocurre en una disolución *básica*. Esta situación se corrige agregando dos iones OH^- en cada lado de la ecuación. Los dos OH^- en el lado derecho "neutralizan" los dos iones H^+, formándose $2H_2O$:

Se agregaron dos iones OH^- en ambos lados.

Estas moléculas de agua resultan de la neutralización de 2 H^+ con 2 OH^-.

$$2\ MnO_4^-(ac) + SO_3^{2-}(ac) + H_2O(l) + 2\ OH^-(ac) \longrightarrow 2\ MnO_4^{2-}(ac) + SO_4^{2-}(ac) + 2\ H_2O(l)$$

Por último, se elimina una molécula de H_2O del lado de los reactivos, ya que ésta se encuentra en ambos lados de la ecuación, lo que da por resultado la ecuación iónica neta final balanceada, tanto para átomos como para carga:

$$2\ MnO_4^-(ac) + SO_3^{2-}(ac) + 2\ OH^-(ac) \longrightarrow 2\ MnO_4^{2-}(ac) + SO_4^{2-}(ac) + H_2O(l)$$

Carga: $(2 \times 1-) + (2-) + (2 \times 1-) = 6-$ Carga: $(2 \times 2-) + (2-) = 6-$

PROBLEMA 4.17 Balancee la siguiente ecuación iónica neta con el método del número de oxidación. La reacción tiene lugar en una disolución ácida.

$$Cr_2O_7^{2-}(ac) + I^-(ac) \longrightarrow Cr^{3+}(ac) + IO_3^-(ac)$$

PROBLEMA 4.18 Con el método del número de oxidación, balancee la siguiente ecuación iónica neta. La reacción se lleva a cabo en una disolución básica.

$$MnO_4^-(ac) + Br^-(ac) \longrightarrow MnO_2(s) + BrO_3^-(ac)$$

4.10 BALANCEO DE REACCIONES REDOX: EL MÉTODO DE LA MEDIA REACCIÓN

Un método alternativo al del número de oxidación para balancear reacciones redox es el **método de la media reacción**. La clave de éste es considerar que la ecuación se puede descomponer en dos partes o **medias reacciones**. Una media reacción describe el proceso de oxidación y la otra, el de reducción. Cada media reacción se balancea por separado y después ambas se suman para obtener la ecuación final. Como ejemplo, estudiemos la reacción del dicromato de potasio acuoso ($K_2Cr_2O_7$) con el NaCl acuoso. La reacción se lleva a cabo en disolución ácida de acuerdo con la siguiente ecuación iónica neta no balanceada:

$$Cr_2O_7^{2-}(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow Cr^{3+}(ac) + Cl_2(ac) \quad \text{No balanceada}$$



◀ El ion dicromato color naranja se reduce al agregarle el ion Cl^- para dar el ion Cr^{3+} verde.

El primer paso es identificar cuáles átomos se oxidaron y cuáles se redujeron. En este ejemplo, el ion cloruro se oxida (de 1− a 0), en tanto el átomo del cromo se reduce (de 6+ a 3+). Entonces, es posible escribir dos medias reacciones no balanceadas que muestren las partes por separado:

Media reacción de oxidación: $Cl^-(ac) \longrightarrow Cl_2(ac)$

Media reacción de reducción: $Cr_2O_7^{2-}(ac) \longrightarrow Cr^{3+}(ac)$

Con las dos medias reacciones identificadas, se balancea cada una por separado. Se comienza por balancear todos los átomos que no sean H y O. La media reacción de oxi-

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

dación necesita un coeficiente de 2 antes del Cl^-, mientras que la media reacción de reducción requiere un coeficiente de 2 antes del Cr^{3+}.

Se agrega este coeficiente para balancear el Cl.

Oxidación: $2\ Cl^-(ac) \longrightarrow Cl_2(ac)$

Se agrega este coeficiente para balancear el Cr.

Reducción: $Cr_2O_7^{2-}(ac) \longrightarrow 2\ Cr^{3+}(ac)$

Enseguida, se balancean los oxígenos de las dos medias reacciones agregando H_2O en el lado con menos O, y se balancean los hidrógenos añadiendo H^+ en el lado con menos H. La media reacción de oxidación no tiene H ni O, pero la de reducción necesita 7 H_2O en el lado de los productos para balancear el O y 14 H^+ en el lado de los reactivos para balancear el H:

Oxidación: $2\ Cl^-(ac) \longrightarrow Cl_2(ac)$

Después se agregan 14 H^+ para balancear el H.

Primero se agregan 7 H_2O para balancear el O.

Reducción: $Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\ H^+(ac) \longrightarrow 2\ Cr^{3+}(ac) + 7\ H_2O(l)$

Ahora se balancean por carga las dos medias reacciones, agregando electrones (e^-) en el lado con la mayor carga positiva. La media reacción de oxidación debe tener 2 e^- en el lado de los *productos*, en tanto en la de reducción hay que agregar 6 e^- en el lado de los *reactivos*:

Estos electrones se agregan para balancear la carga.

Oxidación: $2\ Cl^-(ac) \longrightarrow Cl_2(ac) + 2\ e^-$

Estos electrones se agregan para balancear la carga.

Reducción: $Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\ H^+(ac) + 6\ e^- \longrightarrow 2\ Cr^{3+}(ac) + 7\ H_2O(l)$

Una vez que las medias reacciones ya están balanceadas, es necesario multiplicar las ecuaciones por coeficientes apropiados de manera que el número de electrones cedidos en la media reacción de oxidación sea el mismo que los ganados en la de reducción. Como la media reacción de reducción tiene 6 e^-, y la de oxidación sólo tiene 2 e^-, la media reacción de la oxidación debe multiplicarse por 3:

Se multiplica por este coeficiente para igualar los números de electrones en las dos medias reacciones.

Oxidación: $3 \times [2\ Cl^-(ac) \longrightarrow Cl_2(ac) + 2\ e^-]$

o bien $6\ Cl^-(ac) \longrightarrow 3\ Cl_2(ac) + 6\ e^-$

Reducción: $Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\ H^+(ac) + 6\ e^- \longrightarrow 2\ Cr^{3+}(ac) + 7\ H_2O(l)$

Al sumar las dos medias reacciones y cancelar las especies que se encuentran en ambos lados de la reacción (en este ejemplo, sólo los electrones), se obtiene la ecuación final balanceada. Compruebe la respuesta para asegurarse de que la ecuación está balanceada tanto para los átomos como para la carga.

$$6\ Cl^-(ac) \longrightarrow 3\ Cl_2(ac) + \cancel{6}\ e^-$$
$$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\ H^+(ac) + \cancel{6}\ e^- \longrightarrow 2\ Cr^{3+}(ac) + 7\ H_2O(l)$$
$$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\ H^+(ac) + 6\ Cl^-(ac) \longrightarrow 3\ Cl_2(ac) + 2\ Cr^{3+}(ac) + 7\ H_2O(l)$$

Carga: $(2-) + (14+) + (6 \times 1-) = 6+$ Carga: $(2 \times 3+) = 6+$

Resumiendo, el balanceo de una reacción redox en disolución ácida con el método de la media reacción es un proceso de seis pasos, seguido de la comprobación de la respuesta (figura 4.6).



FIGURA 4.6
Diagrama de flujo del procedimiento para balancear ecuaciones redox con el método de la media reacción.

El ejemplo resuelto 4.12 ilustra la forma de usar el método de balanceo de ecuaciones para una reacción que tiene lugar en disolución básica. Igual que en el método del número de oxidación, primero se balancea la ecuación para una disolución *ácida* y después se agregan iones OH^- en el paso final para neutralizar el H^+.

EJEMPLO RESUELTO 4.11

FORMULACIÓN DE MEDIAS REACCIONES

Escriba medias reacciones no balanceadas para las siguientes ecuaciones iónicas netas:

a) $Mn^{2+}(ac) + ClO_3^-(ac) \rightarrow MnO_2(s) + ClO_2(ac)$

b) $Cr_2O_7^{2-}(ac) + Fe^{2+}(ac) \rightarrow Cr^{3+}(ac) + Fe^{3+}(ac)$

ESTRATEGIA

Identifique en cada ecuación cuáles átomos se oxidan (se incrementa el número de oxidación) y cuáles se reducen (disminuye el número de oxidación).

SOLUCIÓN

a)	Oxidación:	$Mn^{2+}(ac) \rightarrow MnO_2(s)$	El Mn pasa de 2+ a 4+
	Reducción:	$ClO_3^-(ac) \rightarrow ClO_2(ac)$	El Cl pasa de 5+ a 4+
b)	Oxidación:	$Fe^{2+}(ac) \rightarrow Fe^{3+}(ac)$	El Fe cambia de 2+ a 3+
	Reducción:	$Cr_2O_7^{2-}(ac) \rightarrow Cr^{3+}(ac)$	El Cr pasa de 6+ a 3+

EJEMPLO RESUELTO 4.12

BALANCEO DE UNA REACCIÓN EN MEDIO BÁSICO CON EL MÉTODO DE LA MEDIA REACCIÓN

El hipoclorito de sodio acuoso (NaOCl, blanqueador doméstico) es un agente oxidante fuerte que reacciona con el ion cromito [$Cr(OH)_4^-$] en disolución básica para formar el ion cromato (CrO_4^{2-}) y el ion cloruro. La ecuación iónica neta es

$$ClO^-(ac) + Cr(OH)_4^-(ac) \longrightarrow CrO_4^{2-}(ac) + Cl^-(ac) \quad \text{No balanceada}$$

Balancee la ecuación utilizando el método de la media reacción.

ESTRATEGIA

Siga los pasos que se mencionan en la figura 4.6.

SOLUCIÓN

Pasos 1 y 2. La ecuación iónica neta no balanceada muestra que el cromo se oxida (de 3+ a 6+), y que el cloro se reduce (de 1+ a 1−). De acuerdo con esto, es posible escribir las dos medias reacciones siguientes:

$$\text{Media reacción de oxidación:} \quad Cr(OH)_4^-(ac) \longrightarrow CrO_4^{2-}(ac)$$
$$\text{Media reacción de reducción:} \quad ClO^-(ac) \longrightarrow Cl^-(ac)$$

Paso 3. Las medias reacciones ya están balanceadas para los átomos que no sean O ni H.

Paso 4. Se balancean las medias reacciones para el O agregando H_2O en el lado que haya menos O, para después balancear los H agregando H^+ en el lado que tenga menos H:

$$\text{Oxidación:} \quad Cr(OH)_4^-(ac) \longrightarrow CrO_4^{2-}(ac) + 4\,H^+(ac)$$
$$\text{Reducción:} \quad ClO^-(ac) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Cl^-(ac) + H_2O(l)$$

Paso 5: Balancee la carga en las dos medias reacciones agregando electrones a los lados con la mayor carga positiva:

$$\text{Oxidación:} \quad Cr(OH)_4^-(ac) \longrightarrow CrO_4^{2-}(ac) + 4\,H^+(ac) + 3\,e^-$$
$$\text{Reducción:} \quad ClO^-(ac) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Cl^-(ac) + H_2O(l)$$

A continuación se multiplican las medias reacciones por factores que igualen la cuenta de electrones en cada lado. La media reacción de oxidación debe multiplicarse por 2 y la de reducción por 3:

$$\text{Oxidación:} \quad 2 \times [Cr(OH)_4^-(ac) \longrightarrow CrO_4^{2-}(ac) + 4\,H^+(ac) + 3\,e^-]$$
$$\text{o bien} \quad 2\,Cr(OH)_4^-(ac) \longrightarrow 2\,CrO_4^{2-}(ac) + 8\,H^+(ac) + 6\,e^-$$
$$\text{Reducción:} \quad 3 \times [ClO^-(ac) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Cl^-(ac) + H_2O(l)]$$
$$\text{o bien} \quad 3\,ClO^-(ac) + 6\,H^+(ac) + 6\,e^- \longrightarrow 3\,Cl^-(ac) + 3\,H_2O(l)$$

Paso 6: Sume las medias reacciones balanceadas:

$$2\,Cr(OH)_4^-(ac) \longrightarrow 2\,CrO_4^{2-}(ac) + 8\,H^+(ac) + 6\,e^-$$
$$3\,ClO^-(ac) + 6\,H^+(ac) + 6\,e^- \longrightarrow 3\,Cl^-(ac) + 3\,H_2O(l)$$

$$2\,Cr(OH)_4^-(ac) + 3\,ClO^-(ac) + 6\,H^+(ac) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,CrO_4^{2-}(ac) + 3\,Cl^-(ac) + 3\,H_2O(l) + 8\,H^+(ac) + 6\,e^-$$

A continuación, se eliminan las especies que aparecen en ambos lados de la ecuación:

$$2\,Cr(OH)_4^-(ac) + 3\,ClO^-(ac) \longrightarrow 2\,CrO_4^{2-}(ac) + 3\,Cl^-(ac) + 3\,H_2O(l) + 2\,H^+(ac)$$

Por último, como ya sabemos que la reacción tiene lugar en medio básico, se deben agregar dos iones OH^- a ambos lados de la ecuación para neutralizar los dos iones H^+ del lado derecho. La ecuación iónica neta final, balanceada tanto para los átomos como para la carga, es

$$2\,Cr(OH)_4^-(ac) + 3\,ClO^-(ac) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow 2\,CrO_4^{2-}(ac) + 3\,Cl^-(ac) + 5\,H_2O(l)$$

Carga: $(2 \times 1-) + (3 \times 1-) + (2 \times 1-) = 7-$ Carga: $(2 \times 2-) + (3 \times 1-) = 7-$

PROBLEMA 4.19 Escriba las medias reacciones no balanceadas para las siguientes ecuaciones iónicas netas:

a) $MnO_4^-(ac) + IO_3^-(ac) \rightarrow MnO_2(s) + IO_4^-(ac)$

b) $NO_3^-(ac) + SO_2(ac) \rightarrow SO_4^{2-}(ac) + NO_2(g)$

PROBLEMA 4.20 Balancee la siguiente ecuación iónica neta con el método de la media reacción. La reacción tiene lugar en medio ácido.

$$NO_3^-(ac) + Cu(s) \longrightarrow NO(g) + Cu^{2+}(ac) \qquad \text{No balanceada}$$

PROBLEMA 4.21 Con el método de la media reacción, balancee la siguiente ecuación. La reacción se lleva a cabo en una disolución básica.

$$Fe(OH)_2(s) + O_2(g) \longrightarrow Fe(OH)_3(s) \qquad \text{No balanceada}$$

4.11 TITULACIONES REDOX

En la sección 3.10 vimos que se podía determinar la concentración de una disolución ácida o una básica mediante una **titulación**. Se coloca en un matraz un volumen conocido de un ácido o una base, cuya concentración se desconoce, y se agrega lentamente con una bureta una disolución básica (o ácida), cuya concentración es conocida, hasta que la reacción química entre las dos disoluciones se complete (según lo señale un indicador). Para determinar la concentración desconocida del ácido o de la base se mide el volumen que se agregó con la bureta.

Recuerde...
La reacción utilizada para una titulación debe llegar a su fin y tener un rendimiento del 100%.
(Sección 3.10)

Un procedimiento similar se lleva a cabo para determinar la concentración de muchos agentes oxidantes o reductores utilizando una **titulación redox**. Todo lo que se necesita es que la sustancia, cuya concentración se desea determinar, intervenga en una reacción de oxidación o de reducción que tenga un rendimiento del 100% y que haya algún medio, como un cambio de color, que indique cuando la reacción haya terminado. El cambio de color se puede deber a una de las sustancias que reaccionan o a cierto indicador redox que se agregue.

Imaginemos que se quiere determinar la concentración de una disolución de permanganato de potasio. El $KMnO_4$ acuoso reacciona con el ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, en disolución ácida, de acuerdo con la ecuación iónica neta

$$5\,H_2C_2O_4(ac) + 2\,MnO_4^-(ac) + 6\,H^+(ac) \longrightarrow 10\,CO_2(g) + 2\,Mn^{2+}(ac) + 8\,H_2O(l)$$

Esta reacción tiene un rendimiento del 100% y cuando se completa, el color púrpura intenso del ion MnO_4^- desaparece.

En la figura 4.7 se describe la estrategia usada para ésta y otras titulaciones redox. Igual que con las titulaciones ácido-base, la idea general es medir una cantidad conocida de una sustancia —en este caso, el $H_2C_2O_4$— y usar las relaciones molares de la ecuación ba-

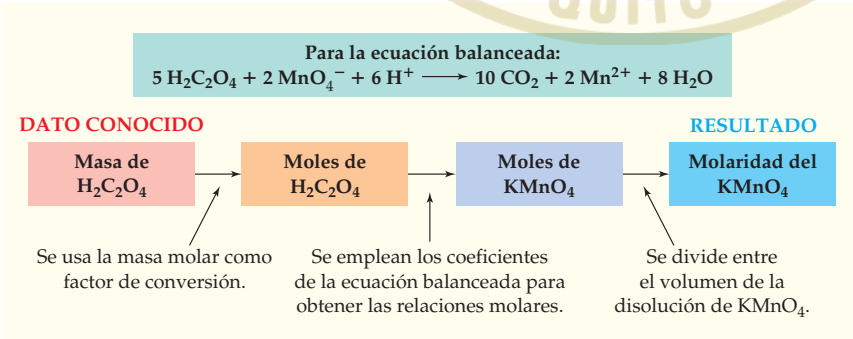


FIGURA 4.7
Diagrama de flujo para una titulación redox, que resume los cálculos necesarios para determinar la concentración de una disolución de $KMnO_4$ por medio de la titulación de una masa conocida de $H_2C_2O_4$.

lanceada para determinar los moles de la segunda sustancia —en este caso, el $KMnO_4$— que es necesario agregar para terminar la reacción. Con los moles de $KMnO_4$ ya conocidos y el volumen de disolución que contiene esa cantidad, se obtiene la concentración del $KMnO_4$. (La división de los moles entre el volumen proporciona la concentración).

Como ejemplo del procedimiento anterior, se pesa con cuidado una cantidad de $H_2C_2O_4$ —digamos, 0.2585 g— y se disuelve en aproximadamente 100 mL de H_2SO_4 0.5 M. El volumen exacto no es importante, porque sólo es necesario saber la *cantidad* de $H_2C_2O_4$ disuelto, no su concentración. A continuación, se coloca en una bureta una disolución acuosa de $KMnO_4$ de concentración desconocida y se agrega lentamente a la disolución de $H_2C_2O_4$. Al principio, el color púrpura del MnO_4^- desaparece conforme se lleva a cabo la reacción, pero se continúa agregando hasta que persiste un color tenue, lo que indica que ha reaccionado todo el $H_2C_2O_4$ y que el ion MnO_4^- ya no se reduce. En este punto se determina que se agregaron 22.35 mL de la disolución de $KMnO_4$ (figura 4.8).



Se pesa una cantidad precisa de ácido oxálico y se disuelve en H_2SO_4 acuoso.

Se agrega con una bureta $KMnO_4$ acuoso de concentración desconocida, hasta que...

persiste el color púrpura, lo que indica que ya reaccionó todo el ácido oxálico.

FIGURA 4.8
Titulación redox de ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, con $KMnO_4$.

Para calcular la molaridad de la disolución de $KMnO_4$ es necesario determinar los moles de este compuesto presentes en los 22.35 mL de disolución que se usaron para la titulación. Primero, se calculan los moles de ácido oxálico que reaccionan con el ion permanganato y se convierten los gramos a moles utilizando la masa molar del $H_2C_2O_4$ como factor de conversión:

$$\text{Moles de } H_2C_2O_4 = 0.2585 \text{ g } \cancel{H_2C_2O_4} \times \frac{1 \text{ mol } H_2C_2O_4}{90.04 \text{ g } \cancel{H_2C_2O_4}}$$
$$= 2.871 \times 10^{-3} \text{ mol } H_2C_2O_4$$

De acuerdo con la ecuación balanceada, cinco moles de ácido oxálico reaccionan con dos moles del ion permanganato. Entonces, es posible calcular los moles de $KMnO_4$ que reaccionan con 2.871×10^{-3} moles de $H_2C_2O_4$:

$$\text{Moles de } KMnO_4 = 2.871 \times 10^{-3} \cancel{\text{mol } H_2C_2O_4} \times \frac{2 \text{ mol } KMnO_4}{5 \cancel{\text{ mol } H_2C_2O_4}}$$
$$= 1.148 \times 10^{-3} \text{ mol } KMnO_4$$

Al conocerse tanto los moles de $KMnO_4$ que reaccionan (1.148×10^{-3} mol) como el volumen de la disolución de $KMnO_4$ (22.35 mL), es posible calcular la molaridad:

$$\text{Molaridad} = \frac{1.148 \times 10^{-3} \text{ mol } KMnO_4}{22.35 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0.05136 \text{ M}$$

La molaridad de la disolución de $KMnO_4$, según se determinó por titulación redox, es de 0.05136 M.

EJEMPLO RESUELTO 4.13

USO DE LA TITULACIÓN REDOX PARA DETERMINAR LA CONCENTRACIÓN DE UNA DISOLUCIÓN

Es posible determinar la concentración de una disolución acuosa de I_3^- por medio de una titulación con tiosulfato de sodio, $Na_2S_2O_3$, en presencia de un indicador de almidón, que cambia de color azul profundo a incoloro cuando reacciona todo el I_3^-. ¿Cuál es la concentración molar del I_3^- si se necesitan 24.55 mL de $Na_2S_2O_3$ 0.102M para completar la reacción con 10.00 mL de la disolución de I_3^-? La ecuación iónica neta es

$$2\,S_2O_3^{2-}(ac) + I_3^-(ac) \longrightarrow S_4O_6^{2-}(ac) + 3\,I^-(ac)$$



▲ La disolución roja de I_3^- cambia a un color azul profundo cuando se agrega una disolución que contiene una pequeña cantidad de almidón.

ESTRATEGIA Y SOLUCIÓN

El procedimiento es similar al que se describe en la figura 4.7. Primero se requiere obtener los moles del ion tiosulfato que se usaron para la titulación:

$$24.55 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{0.102 \text{ mol } S_2O_3^{2-}}{1 \text{ L}} = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol } S_2O_3^{2-}$$

De acuerdo con la ecuación balanceada, dos moles del ion $S_2O_3^{2-}$ reaccionarán con un mol del ion I_3^-. Así, los moles de este último son:

$$2.50 \times 10^{-3} \text{ mol } S_2O_3^{2-} \times \frac{1 \text{ mol } I_3^-}{2 \text{ mol } S_2O_3^{2-}} = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol } I_3^-$$

Como se conocen los moles (1.25×10^{-3} mol) y el volumen (10.00 mL), entonces se calcula la molaridad:

$$\frac{1.25 \times 10^{-3} \text{ mol } I_3^-}{10.00 \text{ mL}} \times \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0.125 \text{ M}$$

La molaridad de la disolución de I_3^- es 0.125 M.

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

De acuerdo con la ecuación balanceada, la cantidad de $S_2O_3^{2-}$ necesaria para la reacción (dos moles) es el doble de la de I_3^- (un mol). El resultado de la titulación indica que el volumen de la disolución de $S_2O_3^{2-}$ (24.55 mL) es un poco más del doble del volumen de la disolución de I_3^- (10.00 mL). Entonces, las concentraciones de las dos disoluciones deben ser más o menos iguales: aproximadamente 0.1 M.

PROBLEMA 4.22 La concentración del ion Fe^{2+} en disolución acuosa se determina por titulación redox, con el ion bromato, BrO_3^-, de acuerdo con la ecuación iónica neta:

$$6\,Fe^{2+}(ac) + BrO_3^-(ac) + 6\,H^+(ac) \longrightarrow 6\,Fe^{3+}(ac) + Br^-(ac) + 3\,H_2O(l)$$

¿Cuál es la concentración molar del Fe^{2+} si se requieren 31.50 mL de $KBrO_3$ 0.105 M para completar la reacción con 10.00 mL de la disolución de Fe^{2+}?

4.12 ALGUNAS APLICACIONES DE LAS REACCIONES REDOX

Las reacciones redox tienen lugar con casi todos los elementos de la tabla periódica y ocurren en muchos procesos de la naturaleza, biológicos e industriales. A continuación se mencionan algunos ejemplos:

- La **combustión** es la quema de un combustible en presencia del oxígeno del aire. Los combustibles más comunes son la gasolina, el petróleo, el gas natural, la madera, el papel y otras sustancias orgánicas del carbono y el hidrógeno. Incluso ciertos metales, como el magnesio y calcio, arden en el aire..

$$\underset{\text{Metano (gas natural)}}{CH_4(g)} + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l)$$



▲ El cabello oscuro se decolora por una reacción redox con peróxido de hidrógeno.

- **Blanqueadores.** Con estos productos se llevan a cabo reacciones redox para decolorar materiales coloridos. El cabello oscuro se decolora para volverlo rubio, la ropa se blanquea para quitarle las manchas, la pulpa de la madera se blanquea para elaborar el papel blanco, etcétera. El agente oxidante que se emplea depende del material en cuestión: para decolorar el cabello se utiliza el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), para el blanqueado de la ropa se usa el hipoclorito de sodio (NaOCl), mientras que el cloro elemental se utiliza para blanquear la pulpa de la madera, pero el principio siempre es el mismo. En todos los casos, las impurezas coloridas se destruyen por la reacción con un agente oxidante fuerte.
- Las **baterías** vienen en muchos tipos y tamaños, pero su funcionamiento se basa en reacciones redox. Una reacción redox muy común que se efectúa en el laboratorio es la reacción de cinc metálico con Ag^+ para producir Zn^{2+} y plata metálica; los reactivos simplemente se mezclan en un matraz y los electrones se transfieren por contacto directo entre ellos. Sin embargo, en una batería los dos reactivos se mantienen en compartimientos separados y los electrones se transfieren por un alambre que corre entre ellos.

  Las pilas comunes, que se utilizan en las linternas y los aparatos de radio, usan un envase de cinc metálico como uno de los reactivos y una pasta de dióxido de manganeso como el otro. Hay una barra de grafito insertada en la pasta de MnO_2 para que propicie el contacto eléctrico y una pasta húmeda de cloruro de amonio que separa los dos reactivos. Cuando se conectan el envase de cinc y la barra de grafito por medio de un alambre, el cinc envía electrones que fluyen a través del conductor hacia el MnO_2 en una reacción redox. La corriente eléctrica que resulta se utiliza para encender una bombilla o activar un radio. La ecuación para esa reacción es:

$$Zn(s) + 2\,MnO_2(s) + 2\,NH_4Cl(s) \longrightarrow ZnCl_2(ac) + Mn_2O_3(s) + 2\,NH_3(ac) + H_2O(l)$$

- **Metalurgia**. La ciencia y tecnología de extraer y purificar metales de sus yacimientos se vale de numerosos procesos redox. Por ejemplo, en la sección 21.2 se verá que el cinc metálico se prepara por reducción del ZnO con *coque*, que es una forma de carbono:

$$ZnO(s) + C(s) \longrightarrow Zn(s) + CO(g)$$

- **Corrosión.** Es el deterioro de un metal por oxidación, como la herrumbre que se forma en el hierro al estar en contacto con aire húmedo. Las consecuencias económicas de la corrosión son enormes: se estima que la cuarta parte del hierro que se produce en Estados Unidos se utiliza para reemplazar puentes, edificios y otras estructuras destruidas por la corrosión. (La fórmula $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, para la herrumbre, indica que cada Fe_2O_3 está asociado a una molécula de agua).

$$4\,Fe(s) + 3\,O_2(g) \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{Herrumbre}}{2\,Fe_2O_3 \cdot H_2O(s)}$$

- **Respiración.** Es el proceso que consiste en inhalar y exhalar oxígeno, en el cual se llevan a cabo muchas reacciones redox que proveen a los organismos vivos de la energía que necesitan. La energía se libera de las moléculas de los alimentos de manera lenta a través de reacciones complejas en múltiples etapas, pero el resultado de la respiración es similar al de una reacción de combustión. Por ejemplo, la glucosa, que es un azúcar simple ($C_6H_{12}O_6$), reacciona con el O_2 para dar CO_2 y H_2O de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\underset{\substack{\text{Glucosa}\\(\text{un carbohidrato})}}{C_6H_{12}O_6} + 6\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O + \text{energía}$$

PROBLEMA 4.23 En la batería común de plomo que se utiliza en los automóviles, se llevan a cabo las siguientes dos medias reacciones en disolución ácida:

Oxidación $\quad Pb(s) + HSO_4^-(ac) \longrightarrow PbSO_4(s)$

Reducción $\quad PbO_2(s) + HSO_4^-(ac) \longrightarrow PbSO_4(s)$

Escriba una ecuación balanceada para la reacción general de la batería.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Química verde



▲ La química verde puede ayudar a prevenir este tipo de problemas en el futuro.

No hay duda de que la química ha hecho que nuestras vidas sean más largas, más seguras y mucho más cómodas de lo que serían sin ella. Los medicamentos, los fertilizantes, los insecticidas, los adhesivos, los textiles, las tintas, los materiales de construcción y los polímeros, que son de uso tan cotidiano, son productos de la industria química. Pero tales beneficios no se logran sin pagar un precio. Muchos procesos químicos producen desechos peligrosos con los que hay que tratar, como disolventes de las reacciones y subproductos que se evaporan en el aire o se filtran al agua subterránea si no se desechan de manera adecuada.

Aunque es poco probable que algún día todos los procesos químicos sean benignos por completo, en los años recientes ha crecido mucho la conciencia respecto a los problemas ambientales ocasionados por la química, lo que dio lugar al surgimiento de un movimiento llamado *química verde*. La química verde es el diseño y la puesta en marcha de procesos químicos que reducen los desperdicios y minimizan o eliminan la generación de sustancias peligrosas. Son 12 los principios que constituyen las bases de la química verde:

Evitar los desechos. Los desechos deben evitarse, en vez de tratar de limpiarlos después de que se crean.

Maximizar la economía atómica. Los procesos deben maximizar la incorporación de todos los átomos de los reactivos en el producto final con el objetivo de minimizar los desperdicios.

Usar procesos menos peligrosos. Los métodos de síntesis química deben emplear reactivos no tóxicos y que generen desperdicios que tampoco lo sean.

Diseño de productos químicos más seguros. Los productos químicos deben diseñarse para que presenten una toxicidad mínima.

Uso de disolventes más seguros. Los disolventes y otras sustancias auxiliares usadas en las reacciones deben ser seguros y usarse con mesura.

Diseño para la eficiencia energética. Debe minimizarse el uso de la energía en los procesos químicos, de ser posible, con reacciones que se efectúen a temperatura ambiente.

Uso de materias renovables. Cuando sea factible, las materias primas deben provenir de fuentes renovables.

Minimizar los derivados. Las síntesis habrán de diseñarse con el uso mínimo de "grupos protectores" con la finalidad de evitar pasos adicionales y reducir los desechos.

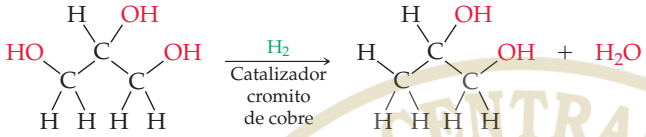
Uso de catálisis. Las reacciones deben ser catalíticas, en vez de estequiométricas.

Diseño para la degradación. Los productos tienen que diseñarse para que sean biodegradables cuando lleguen al final de su vida útil.

Monitorear la contaminación en tiempo real. Los procesos deben monitorearse en tiempo real en cuanto a la formación de sustancias peligrosas.

Prevención de accidentes. Las sustancias y los procesos químicos deben reducir al mínimo las probabilidades de incendios, explosiones u otros accidentes.

Los 12 principios de la química verde no se cumplen en la mayoría de los casos, pero son una meta por conquistar y hacen que los químicos reflexionen con más cuidado sobre



Glicerina Propilenglicol

las implicaciones ambientales de su trabajo. Entre los muchos éxitos ya registrados se encuentra un nuevo proceso para convertir glicerina (un subproducto de la fabricación del biodiesel a partir de aceite vegetal) en propilenglicol, que se utiliza en el anticongelante para automóviles. El proceso ocurre en una sola etapa y no genera más que agua como subproducto.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

RESUMEN

Muchas reacciones, en particular aquellas que implican compuestos iónicos, ocurren en disolución acuosa. Las sustancias cuyas disoluciones acuosas contienen iones conducen la electricidad y se denominan **electrolitos**. Los compuestos iónicos, como el NaCl, y los compuestos moleculares que se **disocian** en iones cuando se disuelven en agua son **electrolitos fuertes**. Las sustancias que se disocian poco son **electrolitos débiles**, en tanto que las sustancias que no producen iones en disolución acuosa se conocen como **no electrolitos**. Los **ácidos** se disocian en disoluciones acuosas para producir un anión y un **ion hidronio, H_3O^+**. Aquellos ácidos que se disocian en mayor grado son **ácidos fuertes**; los que lo hacen en un grado menor son **ácidos débiles**.

Hay tres clases importantes de reacciones en disolución acuosa. Las **reacciones de precipitación** que ocurren cuando se mezclan disoluciones de dos sustancias iónicas y se forma un precipitado en el medio de reacción. Para predecir qué precipitado se formará, hay que conocer la **solubilidad** de cada producto potencial. Las **reacciones ácido-base** suceden cuando un ácido se combina con una base, lo que produce agua y una **sal**. La neutralización de un ácido fuerte con una base fuerte, se representa con una **ecuación iónica neta**, en la que no se especifican los **iones espectadores**:

$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l)$$

Las **reacciones de oxidación-reducción**, o **reacciones redox**, son procesos en los que se transfieren uno o más electrones entre los reactivos participantes. La **oxidación** es la pérdida de uno o más electrones; la **reducción** es la ganancia de uno o más electrones. Las reacciones redox se identifican cuando al analizar los **números de oxidación** de cada átomo de las sustancias participantes, se encuentra que han aumentado o disminuido esos números después de que ha ocurrido la reacción. La comparación de los números de oxidación de un átomo antes y después de la reacción indica si el átomo ganó o perdió electrones.

Las oxidaciones y reducciones ocurren de manera simultánea. Siempre que una sustancia pierde uno o más electrones (es decir, cuando se oxida), otra sustancia gana esos electrones (se reduce). La sustancia que ocasiona una reducción, porque cede electrones, se denomina **agente reductor**; la que provoca una oxidación, porque acepta electrones, recibe el nombre de **agente oxidante**. El agente reductor se oxida cuando cede electrones, mientras que el agente oxidante se reduce al aceptar electrones.

Entre los procesos redox más sencillos se encuentra la reacción de un catión acuoso, por lo general un ion metálico, con un elemento metálico para formar un ion y un elemento distintos. La observación de los resultados de una serie de reacciones de este tipo hace posible organizarlas en una **serie de actividad**, en la que se clasifica a los elementos según la facilidad que tienen para reducirse en disolución acuosa.

Las reacciones redox se pueden balancear usando el **método del número de oxidación** o el de la **media reacción**. La concentración de un agente oxidante o reductor en disolución se determina por medio de una **titulación redox**.

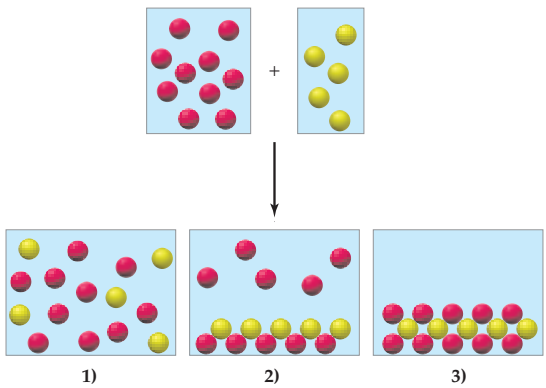
TÉRMINOS CLAVE

ácido débil *114*
ácido fuerte *114*
agente oxidante *120*
agente reductor *120*
base débil *115*
base fuerte *115*
disociar *108*
ecuación iónica *111*
ecuación iónica neta *111*
ecuación molecular *110*
electrolito *108*
electrolito débil *109*
electrolito fuerte *109*
ion espectador *111*
ion hidronio, H_3O^+ *114*
media reacción *129*
método de la media reacción *129*
método del número de oxidación *125*
no electrolito *108*
número de oxidación *118*
oxidación *117*
reacción de neutralización ácido-base *107*
reacción de oxidación-reducción *108*
reacción de precipitación *107*
reacción redox *108*
reducción *117*
sal *107*
serie de actividad *122*
solubilidad *112*
titulación redox *133*

PROBLEMAS DE CONCEPTOS CLAVE

Los problemas 4.1 a 4.24 aparecen en el interior del capítulo.

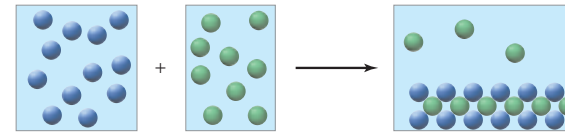
4.25 Suponga que la disolución acuosa de un catión, representado con una esfera roja, se mezcla con una disolución de un anión, que se representa con una esfera amarilla. En las ilustraciones (1) a (3) hay tres resultados posibles:



¿Cuál resultado corresponde a cada una de las siguientes reacciones?

a) $2\ Na^+(ac) + CO_3^{2-}(ac) \rightarrow$
b) $Ba^{2+}(ac) + CrO_4^{2-}(ac) \rightarrow$
c) $2\ Ag^+(ac) + SO_3^{2-}(ac) \rightarrow$

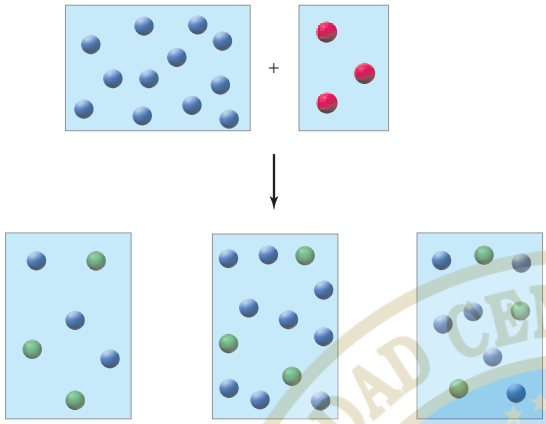
4.26 Suponga que una disolución acuosa de un catión, que se representa con una esfera azul, se mezcla con otra de un anión, representado por una esfera verde, y que se obtiene el resultado siguiente:



¿Cuáles combinaciones de catión y anión, elegidas de las siguientes listas, son compatibles con el esquema anterior? Explique su respuesta.

Cationes: Na^+, Ca^{2+}, Ag^+, Ni^{2+}
Aniones: Cl^-, CO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, NO_3^-

4.27 Suponga que una disolución acuosa de OH^-, representada con esferas azules, se mezcla con una disolución del ácido H_nA, representada con esferas rojas. En las ilustraciones (1) a (3) se presentan tres resultados posibles, donde las esferas verdes representan al anión del ácido A^{n-}:



1) 2) 3)

¿Cuál resultado corresponde a cada una de las siguientes reacciones?

a) $HF + OH^- \rightarrow H_2O + F^-$

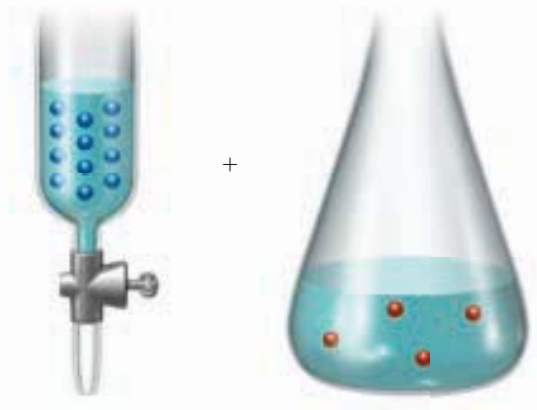
b) $H_2SO_3 + 2\,OH^- \rightarrow 2\,H_2O + SO_3^{2-}$

c) $H_3PO_4 + 3\,OH^- \rightarrow 3\,H_2O + PO_4^{3-}$

4.28 La concentración de una disolución acuosa de NaOCl (hipoclorito de sodio, el ingrediente activo del blanqueador doméstico) se puede determinar por medio de una titulación redox con el ion yoduro en disolución ácida:

$$OCl^-(ac) + 2\,I^-(ac) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Cl^-(ac) + I_2(ac) + H_2O(l)$$

Suponga que las esferas azules en la bureta representan a los iones I^-, las rojas en el matraz representan a los iones OCl^-, que la concentración de los iones I^- en la bureta es 0.120 M y que los volúmenes en la bureta y el matraz son idénticos. ¿Cuál es la concentración del NaOCl en el matraz? ¿Qué porcentaje de la disolución de I^- en la bureta debe agregarse al matraz para que reaccione con todos los iones OCl^-?



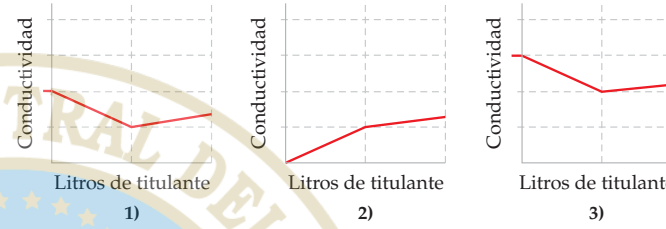
4.29 Suponga que la conductividad eléctrica de una disolución depende de la concentración total de los iones disueltos y que usted mide la conductividad de tres diferentes disoluciones mientras efectúa los siguientes procedimientos de titulación:

a) Comienza con 1.00 L de disolución de KCl 0.100 M que titula agregando $AgNO_3$ 0.100 M.

b) Inicia con 1.00 L de HF 0.100 M y titula agregando KOH 0.100 M.

c) Se empieza con 1.00 L de $BaCl_2$ 0.100 M que titula agregando Na_2SO_4 0.100 M.

¿Cuál de las siguientes gráficas corresponde a cuál titulación?

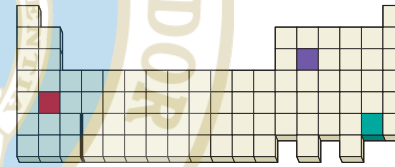


4.30 Con base en las posiciones que ocupan en la tabla periódica, ¿cuáles de las siguientes reacciones esperaría que ocurrieran?

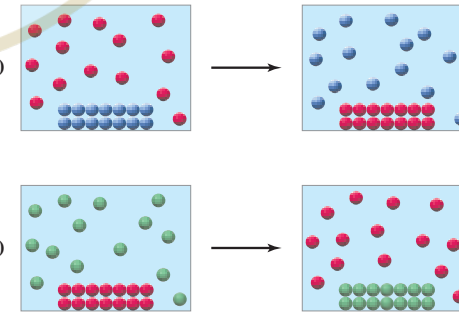
a) $Rojo^+ + Verde \times Rojo + Verde^+$

b) $Azul + Verde^+ \times Azul^+ + Verde$

c) $Rojo + Azul^+ \times Rojo^+ + Azul$



4.31 Las dos reacciones redox siguientes ocurren entre cationes acuosos y metales sólidos. ¿Una disolución de cationes (en color verde) reaccionará con un metal sólido (en azul)? Explique su respuesta.



PROBLEMAS POR SECCIONES

Reacciones acuosas y ecuaciones iónicas netas (sección 4.3)

4.32 Clasifique cada una de las siguientes ecuaciones como reacciones de precipitación, ácido-base u oxidación-reducción:
a) $Hg(NO_3)_2(ac) + 2\ NaI(ac) \rightarrow 2\ NaNO_3(ac) + HgI_2(s)$
b) $2\ HgO(s) \xrightarrow{\text{Calor}} 2\ Hg(l) + O_2(g)$
c) $H_3PO_4(ac) + 3\ KOH(ac) \rightarrow K_3PO_4(ac) + 3\ H_2O(l)$

4.33 Clasifique cada una de las siguientes ecuaciones como reacciones de precipitación, ácido-base u oxidación-reducción:
a) $S_8(s) + 8\ O_2(g) \rightarrow 8\ SO_2(g)$
b) $NiCl_2(ac) + Na_2S(ac) \rightarrow NiS(s) + 2\ NaCl(ac)$
c) $2\ CH_3CO_2H(ac) + Ba(OH)_2(ac) \rightarrow (CH_3CO_2)_2Ba(ac) + 2\ H_2O(l)$

4.34 Escriba ecuaciones iónicas netas para las reacciones que se listan en el problema 4.32.

4.35 Para las reacciones del problema 4.33, escriba ecuaciones iónicas netas.

4.36 Las disoluciones de $Ba(OH)_2$ y H_2SO_4 conducen la electricidad, pero la conductividad desaparece cuando se mezclan cantidades molares iguales de ambas. Explique por qué.

4.37 Una disolución de HCl en agua conduce electricidad, pero otra de HCl en cloroformo, $CHCl_3$, no. ¿Qué dice esta observación sobre la forma en que el HCl existe en el agua y la forma en que existe en el cloroformo?

4.38 Clasifique cada una de las siguientes sustancias como electrolito fuerte, electrolito débil o no electrolito:
a) HBr **b)** HF
c) $NaClO_4$ **d)** $(NH_4)_2CO_3$
e) NH_3 **f)** Alcohol etílico

4.39 ¿Es posible que una sustancia molecular sea un electrolito fuerte? Explique su respuesta.

4.40 ¿Cuál es la concentración molar total de iones en cada una de las siguientes disoluciones, si se supone una disociación completa?
a) Una disolución de K_2CO_3 0.750 M
b) Una disolución de $AlCl_3$ 0.355 M

4.41 ¿Cuál es la concentración molar total de iones en cada una de las siguientes disoluciones?
a) Una disolución 1.250 M de CH_3OH
b) Una disolución 0.225 M de $HClO_4$

Reacciones de precipitación y reglas de solubilidad (sección 4.4)

4.42 ¿Cuál de las sustancias siguientes es probable que sea soluble en agua?
a) Ag_2O **b)** $Ba(NO_3)_2$
c) $SnCO_3$ **d)** Fe_2O_3

4.43 ¿Cuál de las siguientes sustancias es probable que sea soluble en agua?
a) ZnS **b)** $Au_2(CO_3)_3$
c) $PbCl_2$ **d)** MnO_2

4.44 Prediga si ocurrirá una reacción de precipitación cuando se mezclen disoluciones acuosas de las siguientes sustancias:
a) $NaOH + HClO_4$ **b)** $FeCl_2 + KOH$
c) $(NH_4)_2SO_4 + NiCl_2$ **d)** $CH_3CO_2Na + HCl$

4.45 Pronostique si al mezclar disoluciones acuosas de las siguientes sustancias habrá una reacción de precipitación
a) $MnCl_2 + Na_2S$ **b)** $HNO_3 + CuSO_4$
c) $Hg(NO_3)_2 + Na_3PO_4$ **d)** $Ba(NO_3)_2 + KOH$

4.46 ¿Cómo prepararía las siguientes sustancias por medio de una reacción de precipitación?
a) $PbSO_4$
b) $Mg_3(PO_4)_2$
c) $ZnCrO_4$

4.47 ¿De qué manera prepararía las siguientes sustancias mediante una reacción de precipitación?
a) $Al(OH)_3$
b) FeS
c) $CoCO_3$

4.48 Suponga que se tiene una mezcla acuosa de $NaNO_3$ y $AgNO_3$. ¿Cómo usaría una reacción de precipitación para separar a los dos iones metálicos?

4.49 Suponga que se tiene una mezcla acuosa de $BaCl_2$ y $CuCl_2$. ¿De qué manera se emplearía una reacción de precipitación para separar a los dos iones metálicos?

4.50 Imagine que tiene una disolución acuosa de una sal desconocida. El tratamiento de la disolución con NaOH diluido, Na_2SO_4 y KCl no produce ningún precipitado. ¿Cuál de los siguientes cationes contendrá la disolución?
a) Ag^+ **b)** Cs^+
c) Ba^{2+} **d)** NH_4^+

4.51 Suponga que tiene una disolución acuosa de una sal desconocida. Al tratar la disolución con $BaCl_2$ diluido, $AgNO_3$ y $Cu(NO_3)_2$ no se produce un precipitado. ¿Cuál de los siguientes aniones contendrá la disolución?
a) Cl^- **b)** NO_3^-
c) OH^- **d)** SO_4^{2-}

Ácidos, bases y reacciones de neutralización (sección 4.5)

4.52 Suponga que se le da una disolución de un ácido o una base desconocidos. ¿Cómo se podrá saber si la sustancia desconocida es ácida o básica?

4.53 ¿Por qué se usa una doble flecha ($\rightleftharpoons$) para indicar la disociación de un ácido o de una base débiles en disolución acuosa?

4.54 Escriba ecuaciones iónicas balanceadas para las siguientes reacciones:
a) El ácido perclórico acuoso es neutralizado por hidróxido de calcio acuoso.
b) El hidróxido de sodio acuoso se neutraliza con ácido acético acuoso.

4.55 Escriba ecuaciones iónicas balanceadas para las siguientes reacciones:
a) El ácido fluorhídrico se neutraliza con hidróxido de calcio acuoso.
b) El hidróxido de magnesio acuoso es neutralizado por el ácido nítrico acuoso.

4.56 Escriba ecuaciones iónicas netas balanceadas para las siguientes reacciones:
a) $LiOH(ac) + HI(ac) \rightarrow$
b) $HBr(ac) + Ca(OH)_2(ac) \rightarrow$

4.57 Escriba ecuaciones iónicas netas balanceadas para las siguientes reacciones. Considere que el $HClO_3$ es un ácido fuerte.
a) $Fe(OH)_3(s) + H_2SO_4(ac) \rightarrow$?
b) $HClO_3(ac) + NaOH(ac) \rightarrow$?

Reacciones redox y números de oxidación (secciones 4.6 y 4.7)

4.58 ¿En qué lugar de la tabla periódica se encuentran los mejores agentes reductores? ¿Y los mejores agentes oxidantes?

4.59 ¿En qué parte de la tabla periódica se encuentran los elementos que son más fáciles de reducir? ¿Y los que son más fáciles de oxidar?

4.60 Para cada uno de los siguientes casos señale si la sustancia gana o pierde electrones en una reacción redox:
a) Un agente oxidante
b) Un agente reductor
c) Una sustancia que se oxida
d) Una sustancia que se reduce

4.61 Para cada uno de los siguientes casos diga si en una reacción redox se incrementa o disminuye el número de oxidación:
a) Un agente oxidante
b) Un agente reductor
c) Una sustancia que se oxida
d) Una sustancia que se reduce

4.62 Asigne números de oxidación a cada elemento de los siguientes compuestos:
a) NO_2 **b)** SO_3 **c)** $COCl_2$
d) CH_2Cl_2 **e)** $KClO_3$ **f)** HNO_3

4.63 Asigne números de oxidación a cada elemento en los siguientes compuestos:
a) $VOCl_3$ **b)** $CuSO_4$ **c)** CH_2O
d) Mn_2O_7 **e)** OsO_4 **f)** H_2PtCl_6

4.64 Asigne números de oxidación para cada elemento en los siguientes iones:
a) ClO_3^- **b)** SO_3^{2-} **c)** $C_2O_4^{2-}$
d) NO_2^- **e)** BrO^- **f)** AsO_4^{3-}

4.65 Asigne números de oxidación a cada elemento en los iones siguientes:
a) $Cr(OH)_4^-$ **b)** $S_2O_3^{2-}$ **c)** NO_3^-
d) MnO_4^{2-} **e)** HPO_4^{2-} **f)** $V_2O_7^{4-}$

4.66 ¿Cuál elemento se oxida y cuál se reduce en cada una de las siguientes reacciones?
a) $Ca(s) + Sn^{2+}(ac) \rightarrow Ca^{2+}(ac) + Sn(s)$
b) $ICl(s) + H_2O(l) \rightarrow HCl(ac) + HOI(ac)$

4.67 ¿Cuál elemento se oxida y cuál se reduce en cada una de las siguientes reacciones?
a) $Si(s) + 2\,Cl_2(g) \rightarrow SiCl_4(l)$
b) $Cl_2(g) + 2\,NaBr(ac) \rightarrow Br_2(ac) + 2\,NaCl(ac)$

4.68 Utilice la serie de actividad de los metales (tabla 4.3) para predecir el resultado de cada una de las siguientes reacciones. Si no hubiera reacción, escriba N. R.
a) $Na^+(ac) + Zn(s) \rightarrow$?
b) $HCl(ac) + Pt(s) \rightarrow$?
c) $Ag^+(ac) + Au(s) \rightarrow$?
d) $Au^{3+}(ac) + Ag(s) \rightarrow$?

4.69 En la serie de actividad de la tabla 4.3 no aparecen ni el estroncio (Sr) ni el antimonio (Sb). Con base en sus posiciones en la tabla periódica, ¿cuál esperaría que fuera mejor agente reductor? ¿Ocurriría la siguiente reacción? Explique su respuesta.

$$2\,Sb^{3+}(ac) + 3\,Sr(s) \longrightarrow 2\,Sb(s) + 3\,Sr^{2+}(ac)$$

4.70 **a)** Utilice las siguientes reacciones para acomodar los elementos A, B, C y D en orden según su actividad redox:

$$A + B^+ \longrightarrow A^+ + B \qquad C^+ + D \longrightarrow \text{no hay reacción}$$

$$B + D^+ \longrightarrow B^+ + D \qquad B + C^+ \longrightarrow B^+ + C$$

b) ¿Cuál de las siguientes reacciones esperaría que ocurriera, de acuerdo con la serie de actividad que estableció en el inciso a)?

1) $A^+ + C \longrightarrow A + C^+$ **2)** $A^+ + D \longrightarrow A + D^+$

4.71 **a)** Use las siguientes reacciones para acomodar a los elementos A, B, C y D en orden según su actividad redox:

$$2\,A + B^{2+} \longrightarrow 2\,A^+ + B \qquad B + D^{2+} \longrightarrow B^{2+} + D$$

$$A^+ + C \longrightarrow \text{no hay reacción} \qquad 2\,C + B^{2+} \longrightarrow 2\,C^+ + B$$

b) ¿Cuál de las siguientes reacciones esperaría que ocurriera, de acuerdo con la serie de actividad que estableció en el inciso a)?

1) $2\,A^+ + D \longrightarrow 2\,A + D^{2+}$
2) $D^{2+} + 2\,C \longrightarrow D + 2\,C^+$

Balanceo de reacciones redox (secciones 4.9 y 4.10)

4.72 Clasifique cada una de las siguientes medias reacciones no balanceadas como de oxidación o de reducción:
a) $NO_3^-(ac) \rightarrow NO(g)$
b) $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(ac)$
c) $Ti^{3+}(ac) \rightarrow TiO_2(s)$
d) $Sn^{4+}(ac) \rightarrow Sn^{2+}(ac)$

4.73 Clasifique cada una de las siguientes medias reacciones no balanceadas como de oxidación o de reducción:
a) $O_2(g) \rightarrow OH^-(ac)$
b) $H_2O_2(ac) \rightarrow O_2(g)$
c) $MnO_4^-(ac) \rightarrow MnO_4^{2-}(ac)$
d) $CH_3OH(ac) \rightarrow CH_2O(ac)$

4.74 Balancee las medias reacciones del problema 4.72 suponiendo que ocurren en disolución ácida.

4.75 Balancee las medias reacciones del problema 4.73 suponiendo que ocurren en disolución básica.

4.76 Escriba medias reacciones no balanceadas de oxidación y reducción para los siguientes procesos:
a) $Te(s) + NO_3^-(ac) \rightarrow TeO_2(s) + NO(g)$
b) $H_2O_2(ac) + Fe^{2+}(ac) \rightarrow Fe^{3+}(ac) + H_2O(l)$

4.77 Escriba medias reacciones de oxidación y reducción para los siguientes procesos:
a) $Mn(s) + NO_3^-(ac) \rightarrow Mn^{2+}(ac) + NO_2(g)$
b) $Mn^{3+}(ac) \rightarrow MnO_2(s) + Mn^{2+}(ac)$

4.78 Balancee las siguientes medias reacciones:
a) (Medio ácido) $Cr_2O_7^{2-}(ac) \rightarrow Cr^{3+}(ac)$
b) (Medio básico) $CrO_4^{2-}(ac) \rightarrow Cr(OH)_4^-(ac)$
c) (Medio básico) $Bi^{3+}(ac) \rightarrow BiO_3^-(ac)$
d) (Medio básico) $ClO^-(ac) \rightarrow Cl^-(ac)$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SAPIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

4.79 Balancee las siguientes medias reacciones:
a) (Medio ácido) $VO^{2+}(ac) \rightarrow V^{3+}(ac)$
b) (Medio básico) $Ni(OH)_2(s) \rightarrow Ni_2O_3(s)$
c) (Medio ácido) $NO_3^-(ac) \rightarrow NO_2(ac)$
d) (Medio básico) $Br_2(ac) \rightarrow BrO_3^-(ac)$

4.80 Escriba ecuaciones iónicas netas balanceadas para las siguientes reacciones en disolución básica:
a) $MnO_4^-(ac) + IO_3^-(ac) \rightarrow MnO_2(s) + IO_4^-(ac)$
b) $Cu(OH)_2(s) + N_2H_4(ac) \rightarrow Cu(s) + N_2(g)$
c) $Fe(OH)_2(s) + CrO_4^{2-}(ac) \rightarrow Fe(OH)_3(s) + Cr(OH)_4^-(ac)$
d) $H_2O_2(ac) + ClO_4^-(ac) \rightarrow ClO_2^-(ac) + O_2(g)$

4.81 Escriba ecuaciones iónicas netas balanceadas para las siguientes reacciones en disolución básica:
a) $S_2O_3^{2-}(ac) + I_2(ac) \rightarrow S_4O_6^{2-}(ac) + I^-(ac)$
b) $Mn^{2+}(ac) + H_2O_2(ac) \rightarrow MnO_2(s) + H_2O(l)$
c) $Zn(s) + NO_3^-(ac) \rightarrow NH_3(ac) + Zn(OH)_4^{2-}(ac)$
d) $Bi(OH)_3(s) + Sn(OH)_3^-(ac) \rightarrow Bi(s) + Sn(OH)_6^{2-}(ac)$

4.82 Escriba ecuaciones iónicas netas balanceadas para las siguientes reacciones en disolución ácida:
a) $Zn(s) + VO^{2+}(ac) \rightarrow Zn^{2+}(ac) + V^{3+}(ac)$
b) $Ag(s) + NO_3^-(ac) \rightarrow Ag^+(ac) + NO_2(g)$
c) $Mg(s) + VO_4^{3-}(ac) \rightarrow Mg^{2+}(ac) + V^{2+}(ac)$
d) $I^-(ac) + IO_3^-(ac) \rightarrow I_3^-(ac)$

4.83 Escriba ecuaciones iónicas netas balanceadas para las siguientes reacciones en disolución ácida:
a) $MnO_4^-(ac) + C_2H_5OH(ac) \rightarrow Mn^{2+}(ac) + CH_3CO_2H(ac)$
b) $H_2O_2(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) \rightarrow O_2(g) + Cr^{3+}(ac)$
c) $Sn^{2+}(ac) + IO_4^-(ac) \rightarrow Sn^{4+}(ac) + I^-(ac)$
d) $PbO_2(s) + Cl^-(ac) \rightarrow PbCl_2(s) + O_2(g)$

Titulaciones redox (sección 4.11)

4.84 El yodo, I_2, reacciona con el ion tiosulfato acuoso en disolución neutra de acuerdo con la siguiente ecuación balanceada:

$$I_2(ac) + 2\,S_2O_3^{2-}(ac) \longrightarrow S_4O_6^{2-}(ac) + 2\,I^-(ac)$$

¿Cuántos gramos de I_2 están presentes en una disolución, si se necesitan 35.20 mL de una disolución 0.150 M de $Na_2S_2O_3$ para titular la disolución de I_2?

4.85 ¿Cuántos mililitros de disolución 0.250 M de $Na_2S_2O_3$ se necesitan para titular 2.486 g de I_2, de acuerdo con la ecuación del problema 4.84?

4.86 Para determinar la concentración de As(III) se usa la titulación con disoluciones de bromato de potasio, $KBrO_3$. ¿Cuál es la concentración molar de una disolución de As(III) si se requieren 22.35 mL de $KBrO_3$ 0.100 M para titular 50.00 mL de esa disolución? La ecuación balanceada es:

$$3\,H_3AsO_3(ac) + BrO_3^-(ac) \longrightarrow Br^-(ac) + 3\,H_3AsO_4(ac)$$

4.87 Es frecuente que se utilicen disoluciones estandarizadas de $KBrO_3$ en las titulaciones redox. La disolución que se necesita se prepara disolviendo este compuesto en agua para después titularlo con una disolución de As(III). ¿Cuál es la concentración molar de una disolución de $KBrO_3$ si se requieren 28.55 mL de ella para titular 1.550 g de As_2O_3? Véase el problema 4.86 para la ecuación balanceada. (El As_2O_3 se disuelve en disolución ácida para producir H_3AsO_3: $As_2O_3 + 3\,H_2O \rightarrow 2\,H_3AsO_3$).

4.88 El contenido de hierro metálico en los yacimientos se determina con un procedimiento redox en el que primero se oxida la muestra con Br_2 para convertir todo el hierro en Fe^{3+}, y después se titula con Sn^{2+} para reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+}. La ecuación balanceada es:

$$2\,Fe^{3+}(ac) + Sn^{2+}(ac) \longrightarrow 2\,Fe^{2+}(ac) + Sn^{4+}(ac)$$

¿Cuál es el porcentaje en masa de Fe en una muestra de 0.1875 g si se necesitan 13.28 mL de una disolución 0.1015 M de Sn^{2+} para titular al Fe^{3+}?

4.89 La disolución de Sn^{2+} utilizada en el problema 4.88 se estandariza por medio de su titulación con una cantidad conocida de Fe^{3+}. ¿Cuál es la concentración molar de una disolución de Sn^{2+} si se requieren 23.84 mL para titular 1.4855 g de Fe_2O_3?

4.90 Los niveles de alcohol en la sangre se determinan mediante una titulación redox con dicromato de potasio, de acuerdo con la siguiente ecuación balanceada:

$$C_2H_5OH(ac) + 2\,Cr_2O_7^{2-}(ac) + 16\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 4\,Cr^{3+}(ac) + 11\,H_2O(l)$$

¿Cuál es el nivel de alcohol en la sangre, en porcentaje en masa, si se requieren 8.76 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.049 88 M para titular una muestra de 10.002 g de sangre?

4.91 Los niveles de calcio en la sangre se determinan agregando ion oxalato para precipitar al oxalato de calcio, CaC_2O_4, seguido de la disolución del precipitado en ácido acuoso y la titulación del ácido oxálico resultante ($H_2C_2O_4$) con $KMnO_4$:

$$5\,H_2C_2O_4(ac) + 2\,MnO_4^-(ac) + 6\,H^+(ac) \longrightarrow 10\,CO_2(g) + 2\,Mn^{2+}(ac) + 8\,H_2O(l)$$

¿Cuántos miligramos de Ca^{2+} están presentes en 10.0 mL de sangre, si son necesarios 21.08 mL de una disolución de $KMnO_4$ 0.000 988 M para la titulación?

PROBLEMAS DEL CAPÍTULO

4.92 Balancee las siguientes ecuaciones en medio básico:
a) $[Fe(CN)_6]^{3-}(ac) + N_2H_4(ac) \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}(ac) + N_2(g)$
b) $SeO_3^{2-}(ac) + Cl_2(g) \rightarrow SeO_4^{2-}(ac) + Cl^-(ac)$
c) $CoCl_2(ac) + HO_2^-(ac) \rightarrow Co(OH)_3(s) + Cl^-(ac)$

4.93 Un procedimiento alternativo al que se da en el problema 4.88 para determinar la cantidad de hierro en una muestra es convertir éste a Fe^{2+} para después titularlo con una disolución de $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$:

$$Fe^{2+}(ac) + Ce^{4+}(ac) \longrightarrow Fe^{3+}(ac) + Ce^{3+}(ac)$$

¿Cuál es el porcentaje en masa de hierro en una muestra si al titular 1.2284 g de ella se requieren 57.91 mL de una disolución 0.1018 M de $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$?

4.94 Asigne números de oxidación a cada átomo de las siguientes sustancias:
a) Etano, C_2H_6, constituyente del gas natural
b) Bórax, $Na_2B_4O_7$, mineral utilizado en los detergentes para ropa.
c) $Mg_2Si_2O_6$, mineral del grupo de los silicatos

4.95 Balancee las ecuaciones para las siguientes reacciones en disolución ácida:

a) $PbO_2(s) + Mn^{2+}(ac) \rightarrow Pb^{2+}(ac) + MnO_4^-(ac)$

b) $As_2O_3(s) + NO_3^-(ac) \rightarrow H_3AsO_4(ac) + HNO_2(ac)$

c) $Br_2(ac) + SO_2(g) \rightarrow Br^-(ac) + HSO_4^-(ac)$

d) $NO_2^-(ac) + I^-(ac) \rightarrow I_2(s) + NO(g)$

4.96 **a)** Utilice las siguientes reacciones para acomodar los elementos A, B, C y D en orden decreciente en cuanto a su capacidad como agentes reductores:

$C + B^+ \longrightarrow C^+ + B$ $\quad A^+ + D \longrightarrow$ no hay reacción

$C^+ + A \longrightarrow$ no hay reacción $\quad D + B^+ \longrightarrow D^+ + B$

b) ¿Cuáles de las siguientes reacciones esperaría usted que ocurrieran de acuerdo con la serie de actividad que estableció en el inciso a)?

1) $A^+ + C \longrightarrow A + C^+$ $\quad$ **2)** $A^+ + B \longrightarrow A + B^+$

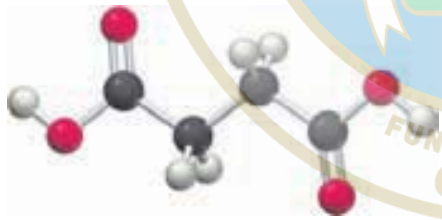
4.97 La solubilidad de un compuesto iónico se describe cuantitativamente con un valor llamado *constante del producto de solubilidad*, K_{ps}. Para el proceso general de solubilidad, $A_aB_b \rightleftharpoons aA^{n+} + bB^{m-}$, $K_{ps} = [A^{n+}]^a[B^{m-}]^b$. Los corchetes se refieren a las concentraciones en moles por litro.

a) Escriba la expresión para la constante del producto de solubilidad del Ag_2CrO_4.

b) Si $K_{ps} = 1.1 \times 10^{-12}$ para Ag_2CrO_4, ¿cuáles son las concentraciones molares de la Ag^+ y el CrO_4^{2-} en una disolución saturada?

4.98 Escriba la expresión para la constante del producto de solubilidad del MgF_2 (problema 4.97). Si $[Mg^{2+}] = 2.6 \times 10^{-4}$ mol/L en una disolución saturada, ¿cuál es el valor de K_{ps}?

4.99 El ácido succínico, producto intermedio en el metabolismo de las moléculas de los alimentos, tiene una masa molecular = 118.1 uma. Cuando se disuelven 1.926 g de él en agua y se titulan, se requieren 65.20 mL de una disolución 0.5000 M de NaOH para neutralizar el ácido. ¿Cuántos hidrógenos ácidos hay en una molécula de ácido succínico?



Ácido succínico

4.100 ¿Cómo se usaría una reacción de precipitación para separar cada uno de los siguientes pares de cationes? Escriba la fórmula de cada reactivo que agregue, así como la ecuación iónica neta balanceada de cada reacción.

a) K^+ y Hg_2^{2+} $\quad$ **b)** Pb^{2+} y Ni^{2+}

c) Ca^{2+} y NH_4^+ $\quad$ **d)** Fe^{2+} y Ba^{2+}

4.101 ¿Cómo se utilizaría una reacción de precipitación para separar cada uno de los siguientes pares de aniones? Escriba la fórmula de cada reactivo que agregue y la ecuación iónica neta balanceada para cada reacción.

a) Cl^- y NO_3^- $\quad$ **b)** S^{2-} y SO_4^{2-}

c) SO_4^{2-} y CO_3^{2-} $\quad$ **d)** OH^- y ClO_4^-

4.102 Escriba una ecuación iónica neta balanceada para cada una de las siguientes reacciones en disolución ácida o disolución básica:

a) $Mn(OH)_2(s) + H_2O_2(ac) \xrightarrow{\text{(Medio básico)}} Mn(OH)_3(s)$

b) $MnO_4^{2-}(ac) \xrightarrow{\text{(Medio ácido)}} MnO_2(s) + MnO_4^-(ac)$

c) $IO_3^-(ac) + I^-(ac) \xrightarrow{\text{(Medio ácido)}} I_3^-(ac)$

d) $P(s) + PO_4^{3-}(ac) \xrightarrow{\text{(Medio básico)}} HPO_3^{2-}(ac)$

4.103 100.0 mL de una disolución que contiene HCl y HBr acuosos, se tituló con NaOH 0.1235 M. El volumen de base requerido para neutralizar al ácido fue de 47.14 mL. Después se agregó $AgNO_3$ acuoso para precipitar a los iones Cl^- y Br^- como AgCl y AgBr. La masa de los haluros de plata obtenidos fue de 0.9974 g. ¿Cuáles son las molaridades del HCl y HBr en la disolución original?

4.104 Escriba ecuaciones iónicas netas balanceadas para las siguientes reacciones en medio ácido:

a) $S_4O_6^{2-}(ac) + Al(s) \rightarrow H_2S(ac) + Al^{3+}(ac)$

b) $S_2O_3^{2-}(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) \rightarrow S_4O_6^{2-}(ac) + Cr^{3+}(ac)$

c) $ClO_3^-(ac) + As_2S_3(s) \rightarrow Cl^-(ac) + H_2AsO_4^-(ac) + HSO_4^-(ac)$

d) $IO_3^-(ac) + Re(s) \rightarrow ReO_4^-(ac) + I^-(ac)$

e) $HSO_4^-(ac) + As_4(s) + Pb_3O_4(s) \rightarrow PbSO_4(s) + H_2AsO_4^-(ac)$

f) $HNO_2(ac) \rightarrow NO_3^-(ac) + NO(g)$

4.105 Escriba ecuaciones iónicas netas balanceadas para las siguientes reacciones en disolución básica:

a) $C_4H_4O_6^{2-}(ac) + ClO_3^-(ac) \rightarrow CO_3^{2-}(ac) + Cl^-(ac)$

b) $Al(s) + BiONO_3(s) \rightarrow Bi(s) + NH_3(ac) + Al(OH)_4^-(ac)$

c) $H_2O_2(ac) + Cl_2O_7(ac) \rightarrow ClO_2^-(ac) + O_2(g)$

d) $Tl_2O_3(s) + NH_2OH(ac) \rightarrow TlOH(s) + N_2(g)$

e) $Cu(NH_3)_4^{2+}(ac) + S_2O_4^{2-}(ac) \rightarrow SO_3^{2-}(ac) + Cu(s) + NH_3(ac)$

f) $Mn(OH)_2(s) + MnO_4^-(ac) \rightarrow MnO_2(s)$

4.106 Una mezcla de CuO y Cu_2O con una masa de 10.50 g se reduce para dar 8.66 g de Cu metálico puro. ¿Cuáles eran las cantidades (en gramos) de CuO y Cu_2O en la mezcla original?

4.107 Cuando se mezclan 75.0 mL de una disolución 0.100 M de nitrato de plomo(II) con 100.0 mL de otra disolución de yoduro de potasio 0.190 M, se forma un precipitado de yoduro de plomo(II) de color amarillo-anaranjado.

a) ¿Cuál es la masa (en gramos) del yoduro de plomo(II) que se forma, si se supone que la reacción es completa?

b) ¿Cuál es la molaridad de cada uno de los iones Pb^{2+}, K^+, NO_3^- y I^-, en la disolución resultante?

PROBLEMAS DE CONCEPTOS MÚLTIPLES

4.108 Suponga que se disuelven 10.0 g de una mezcla de NaOH y $Ba(OH)_2$ en 250.0 mL de agua y se titulan con ácido clorhídrico 1.50 M. La titulación se completa después de agregar 108.9 mL del ácido. ¿Cuál es la masa (en gramos) de cada sustancia en la mezcla?

4.109 Se mezclan las tres disoluciones siguientes: 100.0 mL de Na_2SO_4 0.100 M, 50.0 mL de $ZnCl_2$ 0.300 M y 100.0 mL de $Ba(CN)_2$ 0.200 M.

a) ¿Qué compuestos iónicos precipitarán?

b) ¿Cuál es la molaridad de cada ion remanente en la disolución, si se supone una precipitación completa de todos los compuestos insolubles?

4.110 Se sabe que una muestra de 250.0 g de un sólido blanco es una mezcla de KNO_3, $BaCl_2$ y NaCl. Cuando se disuelven 100.0 g de esta mezcla en agua y se permite que reaccionen con H_2SO_4 en exceso, se obtienen 67.3 g de un precipitado blanco. Cuando los 150.0 g restantes de la mezcla se disuelven en agua y se hacen reaccionar con $AgNO_3$ en exceso, se obtienen 197.6 g de un segundo precipitado.

a) ¿Cuáles son las fórmulas de los dos precipitados?

b) ¿Cuál es la masa de cada sustancia en los 250 g de la mezcla original?

4.111 Se preparan y mezclan cuatro disoluciones en el siguiente orden:

1. Se comienza con 100.0 mL de $BaCl_2$ 0.100 M
2. Se agregan 50.0 mL de $AgNO_3$ 0.100 M
3. Se añaden 50.0 mL de H_2SO_4 0.100 M
4. Se agregan 250.0 mL de NH_3 0.100 M

Escriba una ecuación para cualquier reacción que ocurra después de cada paso; luego calcule las concentraciones de Ba^{2+}, Cl^-, NO_3^-, NH_3, y NH_4^+ en la disolución final, suponiendo que todos los reactivos se terminan.

4.112 A 100.0 mL de una disolución que contiene $Cr(NO_3)_2$ 0.120 M y HNO_3 0.500 M, se agregan 20.0 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.250 M. Los iones dicromato y cromo(II) reaccionan para dar iones cromo(III).

a) Escriba una ecuación iónica balanceada para la reacción.

b) Calcule las concentraciones de todos los iones en la disolución después de la reacción. Compruebe sus concentraciones para estar seguro de que la disolución es eléctricamente neutra.

4.113 El nitrito de sodio, $NaNO_2$, se utiliza con frecuencia como conservador en el procesamiento de carnes. La cantidad de iones nitrito en una muestra se determina por medio de acidificación para formar ácido nitroso (HNO_2), dejando que éste reaccione con un exceso de ion yoduro, para después hacer la titulación del ion I_3^- resultante con una disolución de tiosulfato en presencia de un indicador de almidón. Las ecuaciones sin balancear son:

1) $HNO_2 + I^-$

2) $I_3^- + S_2O_3^{2-} \longrightarrow I^- + S_4O_6^{2-}$

a) Balancee las dos ecuaciones redox.

b) Cuando se analizó una muestra con masa de 2.935 g que contenía nitrito, fueron necesarios 18.77 mL de una disolución 0.1500 M de $Na_2S_2O_3$ para la titulación. ¿Cuál es el porcentaje en masa del ion NO_2^- en la muestra?

4.114 El latón es una aleación de cobre y cinc en una relación de 4:1 aproximadamente, que además contiene cantidades pequeñas de estaño, plomo y hierro. Los porcentajes en masa de cobre y cinc se determinan por un procedimiento que comienza con la disolución del latón en ácido nítrico caliente. La disolución resultante de iones Cu^{2+} y Zn^{2+} se trata con amoniaco acuoso para disminuir su acidez; a continuación se agregan tiocianato de sodio (NaSCN) y ácido sulfuroso (H_2SO_3) para precipitar al tiocianato de cobre(I) (CuSCN). Se colecta el CuSCN sólido, se disuelve en ácido acuoso y se le aplica un tratamiento con yodato de potasio (KIO_3) para producir yodo, el cual se titula con tiosulfato de sodio acuoso ($Na_2S_2O_3$). El filtrado que queda después de retirar el CuSCN se neutraliza con amoniaco acuoso y se le agrega una disolución de fosfato ácido de amonio [$(NH_4)_2HPO_4$] para formar un precipitado de fosfato de amonio y cinc ($ZnNH_4PO_4$). El calentamiento del precipitado a 900 °C lo convierte en pirofosfato de cinc ($Zn_2P_2O_7$), que se pesa. Las ecuaciones son:

1) $Cu(s) + NO_3^-(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + NO(g)$ (en medio ácido)

2) $Cu^{2+}(ac) + SCN^-(ac) + HSO_3^-(ac) \longrightarrow CuSCN(s) + HSO_4^-(ac)$ (en medio ácido)

3) $Cu^+(ac) + IO_3^-(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + I_2(ac)$ (en medio ácido)

4) $I_2(ac) + S_2O_3^{2-}(ac) \longrightarrow I^-(ac) + S_4O_6^{2-}(ac)$ (en medio ácido)

5) $ZnNH_4PO_4(s) \longrightarrow Zn_2P_2O_7(s) + H_2O(g) + NH_3(g)$

a) Balancee todas las ecuaciones.

b) Cuando una muestra de latón con masa de 0.544 g se somete al análisis descrito, se requieren 10.82 mL de tiosulfato de sodio 0.1220 M para la titulación del yodo. ¿Cuál es el porcentaje en masa del cobre en el latón?

c) La muestra de latón del inciso b) produce 0.246 g de $Zn_2P_2O_7$. ¿Cuál es el porcentaje en masa del cinc que hay en el latón?

4.115 Cierto sulfuro metálico, MS_n (donde n es un entero pequeño), se utiliza mucho como lubricante de alta temperatura. La sustancia se prepara por la reacción del pentacloruro metálico (MCl_5) con sulfuro de sodio (Na_2S). El calentamiento del sulfuro metálico en el aire a 700 °C forma el trióxido metálico (MO_3) y dióxido de azufre (SO_2), el cual reacciona con el ion Fe^{3+} en medio ácido para dar el ion sulfato (SO_4^{2-}). Al agregar $BaCl_2$ acuoso se forma el precipitado $BaSO_4$. Las ecuaciones sin balancear son:

1) $MCl_5(s) + Na_2S(s) \longrightarrow MS_n(s) + S(l) + NaCl(s)$

2) $MS_n(s) + O_2(g) \longrightarrow MO_3(s) + SO_2(g)$

3) $SO_2(g) + Fe^{3+}(ac) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac)$ (en medio ácido)

4) $SO_4^{2-}(ac) + Ba^{2+}(ac) \longrightarrow BaSO_4(s)$

Suponga que se comienza con 4.61 g de MCl_5 y que la reacción (1) ocurre con 91.3% de rendimiento. Después de la oxidación del producto MS_n, de la oxidación del SO_2, y de la precipitación del ion sulfato, se obtienen 7.19 g de $BaSO_4(s)$.

a) ¿Cuántos moles de azufre están presentes en la muestra de MS_n?

b) Suponiendo que son posibles distintos valores para n (n = 1, 2, 3,…), ¿cuál es la masa atómica de M en cada caso?

c) ¿Cuál es la identidad probable del metal M y cuál es la fórmula del sulfuro metálico MS_n?

d) Balancee todas las ecuaciones.

CAPÍTULO

5

Periodicidad y estructura atómica



▲ La periodicidad, es decir, la presencia de patrones que se repiten, es común en la naturaleza, como se observa en la Calzada del Gigante, localizada en Irlanda.

La tabla periódica es el principio de organización más importante de la química. Si se conocen las propiedades de cualquier elemento de un grupo o de una columna de la tabla periódica, es posible hacer una buena predicción de las propiedades de cualquier otro elemento del mismo grupo e incluso de los elementos de grupos vecinos. Aunque la tabla periódica se elaboró originalmente a partir de observaciones empíricas, sus bases científicas se establecieron desde hace mucho tiempo y ahora se comprenden bien.

Para dejar en claro por qué se llama tabla *periódica*, observe la gráfica del radio atómico contra el número atómico en la figura 5.1. La gráfica presenta un patrón de valores máximos y mínimos. Si se comienza por la izquierda con el

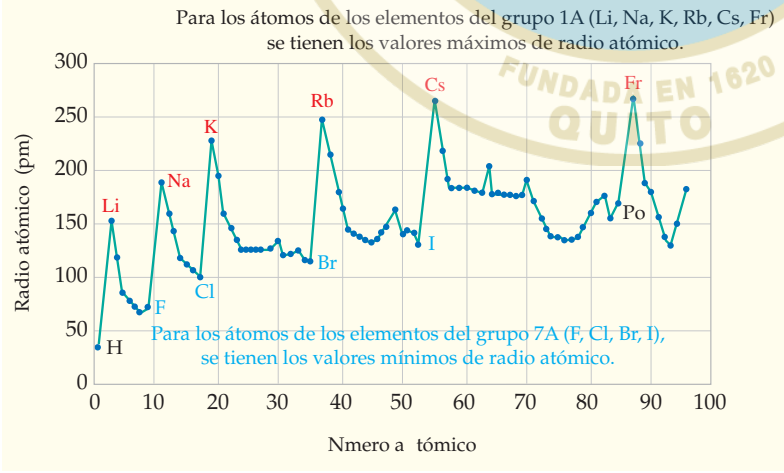


FIGURA 5.1
La gráfica del radio atómico, en picómetros (pm) contra el número atómico, muestra un patrón de periodicidad con valores máximos y mínimos. (No se dispone de datos exactos para los elementos del grupo 8A).

CONTENIDO

5.1 Desarrollo de la tabla periódica
5.2 La luz y el espectro electromagnético
5.3 La energía electromagnética y los espectros atómicos de líneas
5.4 Propiedades corpusculares de la energía electromagnética
5.5 Propiedades ondulatorias de la materia
5.6 La mecánica cuántica y el principio de incertidumbre de Heisenberg
5.7 Funciones de onda y números cuánticos
5.8 Las formas de los orbitales
5.9 La mecánica cuántica y los espectros atómicos de líneas
5.10 El espín del electrón y el principio de exclusión de Pauli
5.11 Niveles de orbitales de energía en átomos polielectrónicos
5.12 Configuraciones electrónicas de átomos polielectrónicos
5.13 Algunas configuraciones electrónicas anómalas
5.14 Las configuraciones electrónicas y la tabla periódica
5.15 Las configuraciones electrónicas y las propiedades periódicas: Radios atómicos
■ *Interludio:* Luces fluorescentes compactas: Ahorro de energía por medio de los espectros atómicos de líneas

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

número atómico 1 (hidrógeno), el tamaño de los átomos se incrementa hasta alcanzar un valor máximo en el número atómico 3 (litio); después disminuye a un valor mínimo, luego sube otra vez hasta llegar a un valor máximo para el número atómico 11 (sodio), baja de nuevo y así sucesivamente. Queda claro que todos los valores máximos corresponden a los átomos de los elementos del grupo 1A [Li (número atómico, $Z = 3$), Na ($Z = 11$), K ($Z = 19$), Rb ($Z = 37$), Cs ($Z = 55$) y Fr ($Z = 87$)] y que los valores mínimos corresponden a los átomos de los elementos del grupo 7A.

No hay nada de extraordinario en la periodicidad de los radios atómicos que se indican en la figura 5.1. Docenas de otras propiedades físicas o químicas son susceptibles de graficarse de manera similar con resultados parecidos. En este capítulo y el siguiente se estudiarán varios ejemplos de esa periodicidad.

5.1 | DESARROLLO DE LA TABLA PERIÓDICA

La creación de la tabla periódica por Dmitri Mendeleev, en 1869, es un ejemplo ideal de la forma en que se desarrolla una teoría científica. Al principio sólo hay información al azar: un gran número de elementos y muchas observaciones sobre sus propiedades y su comportamiento. Conforme se conocen más y más hechos, los científicos tratan de organizar los datos en forma tal que tengan sentido, hasta que al fin surge una hipótesis consistente.

Cualquier hipótesis aceptable debe hacer dos cosas: explicar los hechos conocidos y hacer predicciones acerca de fenómenos aún desconocidos. Si las predicciones se prueban y se descubre que son verdaderas, la hipótesis es buena y estará vigente hasta que datos adicionales requieran que se modifique o incluso se deseche. La hipótesis de Mendeleev sobre cómo podría organizarse la información química conocida pasó todas las pruebas. La tabla periódica no sólo arregló los datos en una forma útil y consistente para explicar hechos conocidos sobre la reactividad química, sino que también condujo a varias predicciones notables que, como se descubriría más tarde, resultaron exactas.

Utilizando la química de los elementos observada en forma experimental como su principio de organización fundamental, Mendeleev acomodó los elementos conocidos de acuerdo con su masa atómica y los agrupó según su reactividad química. Al hacerlo, se dio cuenta de que había varios "huecos" en la tabla, algunos de los cuales se muestran en la figura 5.2. El comportamiento químico del aluminio (masa atómica ≈ 27.3), es similar al del boro (masa atómica ≈ 11), pero en aquella época no había un elemento conocido que ocupara el lugar debajo del aluminio. De la misma forma, el silicio (masa atómica ≈ 28) se parece en muchos aspectos al carbono (masa atómica ≈ 12), pero no se conocía un elemento que estuviera debajo del silicio.

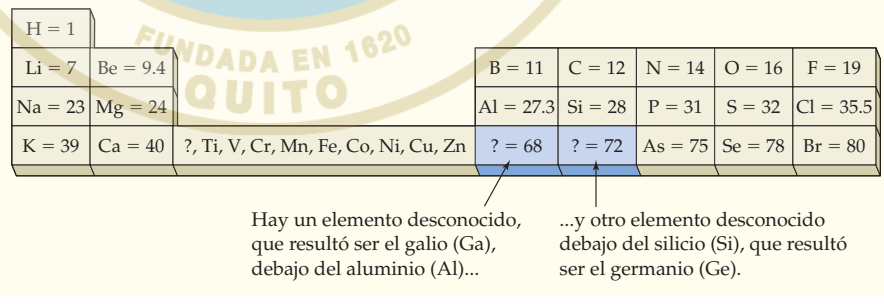


FIGURA 5.2
Porción de la tabla periódica de Mendeleev, donde se proporcionan las masas atómicas conocidas en esa época y se muestran algunos de los "huecos" que representan elementos desconocidos.

Al observar los huecos en la tabla, Mendeleev predijo que había dos elementos desconocidos en ese entonces que se encontrarían en el futuro. Además, predijo con notable exactitud las propiedades de esos elementos desconocidos. El elemento ubicado inmediatamente debajo del aluminio, al que llamó *eka*-aluminio, por una palabra del sánscrito que significa "primero", tendría una masa atómica cercana a 68, punto de fusión bajo y reaccionaría con el cloro para formar tricloruro XCl_3. El galio, descubierto en 1875, tiene exactamente las propiedades que él predijo. La masa atómica del elemento que está debajo del silicio, al que Mendeleev llamó *eka*-silicio, debería ser alrededor de 72, tendría un color gris oscuro y formaría un óxido con fórmula XO_2. El germanio, descubierto en 1886, se ajusta de modo perfecto a esa descripción (tabla 5.1).

TABLA 5.1 Comparación de las propiedades predichas y observadas del galio (*eka*-aluminio) y del germanio (*eka*-silicio)

Elemento	Propiedad	Predicción de Mendeleev	Propiedad observada
Galio (*eka*-aluminio)	Masa atómica	68 uma	69.72 uma
	Densidad	5.9 g/cm^3	5.91 g/cm^3
	Punto de fusión	Bajo	29.8 °C
	Fórmula del óxido	X_2O_3	Ga_2O_3
	Fórmula del cloruro	XCl_3	$GaCl_3$
Germanio (*eka*-silicio)	Masa atómica	72 uma	72.61 uma
	Densidad	5.5 g/cm^3	5.35 g/cm^3
	Color	Gris oscuro	Gris claro
	Fórmula del óxido	XO_2	GeO_2
	Fórmula del cloruro	XCl_4	$GeCl_4$



▲ El galio es un metal brillante, con bajo punto de fusión.



▲ El germanio es un semimetal duro, de color gris.

El éxito de éstas y otras predicciones convenció a los químicos de la utilidad de la tabla periódica de Mendeleev y llevó a su amplia aceptación. A pesar de todo, Mendeleev cometió algunos errores. Ignoraba por completo la existencia de los elementos del grupo 8A —He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn— porque en esa época no se conocía ninguno de ellos. Todos son gases incoloros, inodoros, con poca o ninguna reactividad química, pero ninguno se descubrió sino hasta 1894, cuando se aisló por primera vez al argón.

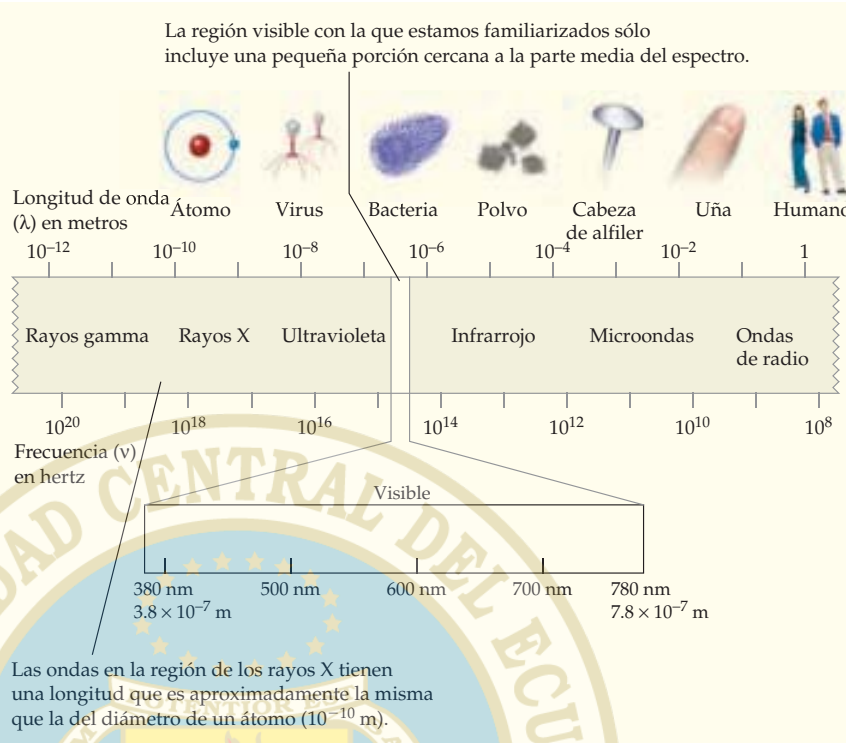
5.2 LA LUZ Y EL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

¿Cuál de las propiedades fundamentales de los átomos es responsable de las variaciones periódicas que se observan en los radios atómicos y en tantas otras características de los elementos? Esta pregunta ocupó el pensamiento de los químicos por más de 50 años, después de Mendeleev, y su respuesta no se estableció sino hasta bien entrada la década de 1920. Para entender cómo fue surgiendo lentamente la respuesta, es necesario observar primero la naturaleza de la luz visible y otras formas de energía radiante. Históricamente, los estudios de la interacción de la energía radiante con la materia brindaron gran claridad sobre la estructura atómica y la molecular.

Aun cuando a nuestros sentidos parecen muy distintas, la luz visible, la radiación infrarroja, las microondas, las ondas de radio, los rayos X y otras formas de energía radiante en realidad son todas **energía electromagnética** pero de diferente tipo. El conjunto de todas ellas constituye el **espectro electromagnético**, que se ilustra en la figura 5.3.

ELa energía electromagnética que viaja a través del vacío se comporta de cierta forma como las olas del mar, que se mueven a través del agua. Igual que éstas, la energía electromagnética se caracteriza por su *frecuencia*, *longitud de onda* y *amplitud*. Si usted pudiera

FIGURA 5.3
El espectro electromagnético consiste en un amplio intervalo de longitudes de onda y frecuencias, que van desde las ondas de radio en el extremo de las bajas frecuencias hasta los rayos gamma en el de las altas.





▲ Las olas del océano, como las ondas electromagnéticas, se caracterizan por su longitud de onda, su frecuencia y su amplitud.

permanecer en un sitio y ver hacia los lados el corte transversal de una ola del mar, observaría un patrón regular de ascenso y descenso (figura 5.4). La **frecuencia** (***ν***, letra griega nu) de una onda es tan sólo el número de picos de ella que pasan por un punto dado en una unidad de tiempo y, por lo general, se expresa en unidades de recíprocos de segundo ($1/s$ o s^{-1}) o **hertz** (**Hz**; $1\ Hz = 1\ s^{-1}$). Las olas del océano, como las ondas electromag-

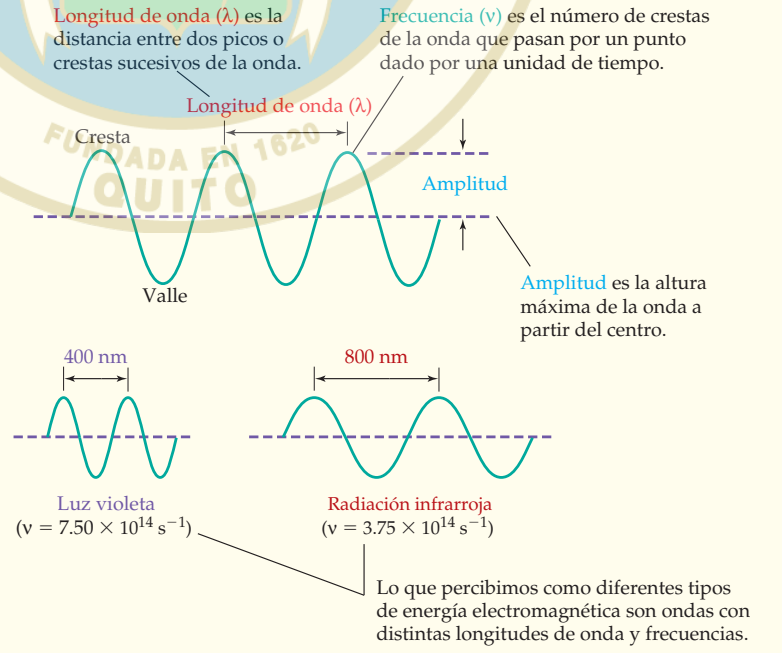


FIGURA 5.4
Las ondas electromagnéticas se caracterizan por su longitud de onda, su frecuencia y su amplitud.

néticas, se caracterizan por su longitud de onda, su frecuencia y su amplitud. La **longitud de onda** (**λ**, letra griega lambda) de la ola es la distancia que hay de una cresta a la siguiente, en tanto que la **amplitud** de onda es la altura que tiene, medida a partir de la línea central entre la cresta y el valle. Físicamente, lo que percibimos como intensidad de energía electromagnética es proporcional al cuadrado de la amplitud de onda. Un rayo débil y una luz deslumbrante tal vez tengan longitud de onda y frecuencia iguales, aunque difieren mucho en su amplitud.

Al multiplicar la longitud de una onda en metros (m) por su frecuencia en el recíproco de segundos (s^{-1}) se obtiene la rapidez de la onda en metros por segundo (m/s). La rapidez con la que viaja toda la energía electromagnética en el vacío tiene un valor constante, que se conoce comúnmente como *rapidez de la luz* y se abrevia c. Su valor numérico es $2.997\,924\,58 \times 10^8$ m/s, que por lo general se redondea a 3.00×10^8 m/s:

$$\text{Longitud de onda} \times \text{frecuencia} = \text{rapidez}$$
$$\lambda\,(\text{m}) \times \nu\,(\text{s}^{-1}) = c\,(\text{m/s})$$

que puede expresarse como:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{o} \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

Esta ecuación indica que entre la frecuencia y la longitud de onda hay una relación inversa: la energía electromagnética con mayor longitud de onda tiene menor frecuencia, y la energía con longitud de onda más corta, una frecuencia mayor.

EJEMPLO RESUELTO 5.1

CÁLCULO DE LA FRECUENCIA A PARTIR DE LA LONGITUD DE ONDA

La luz azul que emiten las lámparas de mercurio en las calles tiene una longitud de onda de 436 nm. ¿Cuál es su frecuencia en hertz?

ESTRATEGIA

Se conoce una longitud de onda y se necesita determinar la frecuencia correspondiente. La longitud de onda y la frecuencia se relacionan de manera inversa por medio de la ecuación $\lambda\nu = c$, de donde se despeja ν. No olvide convertir los nanómetros a metros.

SOLUCIÓN

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{\left(3.00 \times 10^8 \dfrac{\text{m}}{\text{s}}\right)\left(\dfrac{10^9\ \cancel{\text{nm}}}{\cancel{\text{m}}}\right)}{436\ \cancel{\text{nm}}}$$
$$= 6.88 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1} = 6.88 \times 10^{14}\ \text{Hz}$$

La frecuencia de la luz es de $6.88 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}$, o 6.88×10^{14} Hz. Es decir, cuando la energía electromagnética, con longitud de onda de 436 nm pasa por un punto fijo, ocurren 6.88×10^{14} oscilaciones del campo eléctrico por segundo.



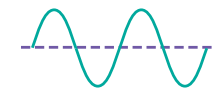
▲ La luz azul de esta lámpara de mercurio, ¿corresponde a una longitud de onda más larga o más corta que la de la luz amarilla de una lámpara de sodio?

PROBLEMA 5.1 ¿Cuál es la frecuencia de un rayo gamma con $\lambda = 3.56 \times 10^{-11}$ m? ¿Y la de una onda de radar con $\lambda = 10.3$ cm?

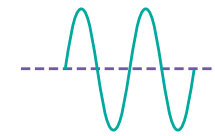
PROBLEMA 5.2 ¿Cuál es la longitud de onda (en metros) de una onda de radio de FM con frecuencia de $\nu = 102.5$ MHz? ¿Y la de los rayos X que se usan en medicina, con $\nu = 9.55 \times 10^{17}$ Hz?

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 5.3 En la ilustración de la derecha se representan dos ondas electromagnéticas:

a) ¿Cuál onda tiene la frecuencia mayor?
b) ¿Cuál onda representa un rayo de luz más intensa?
c) ¿Cuál onda representa la luz azul y cuál la luz roja?



a)



b)

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SALENTE
FUNDADA EN 1620
QUITO

5.3 LA ENERGÍA ELECTROMAGNÉTICA Y LOS ESPECTROS ATÓMICOS DE LÍNEAS

La luz que vemos procedente del Sol o de una bombilla común es "blanca", lo que significa que consiste esencialmente en una distribución continua de longitudes de onda que abarcan toda la región visible del espectro electromagnético. Cuando un delgado rayo de luz blanca pasa a través de un prisma de vidrio, las diferentes longitudes de onda viajan por el vidrio a con distinta rapidez. Como resultado, la luz blanca se separa en los colores que la constituyen, que van del rojo, en el extremo de longitudes de onda largas del espectro (780 nm), al violeta, en el de ondas cortas (380 nm; figura 5.5a). Esta separación en colores es similar a lo que ocurre cuando la luz atraviesa las gotas de agua en el aire y forma un arco iris.

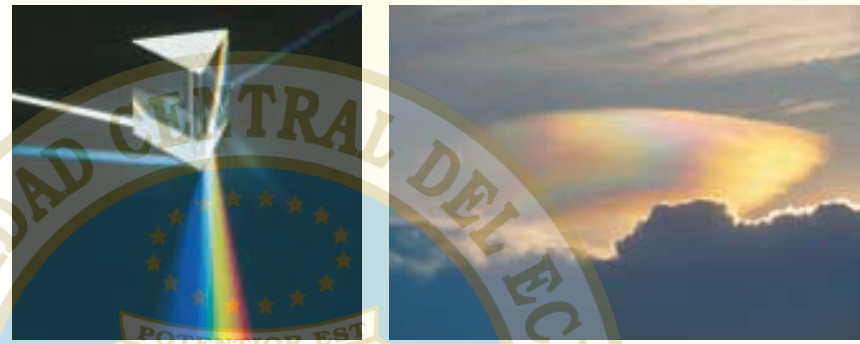


FIGURA 5.5
a) Cuando un delgado rayo de luz blanca común pasa a través de un prisma de vidrio, las distintas longitudes de onda se mueven por éste con distinta rapidez y se manifiestan como colores diferentes. Un efecto similar ocurre cuando la luz atraviesa gotas de agua en el aire y forma un arco iris, o **b)** pasa a través de cristales de hielo en las nubes y ocasiona un fenómeno climático poco común llamado parahelio o "perros solares".

¿Qué tienen que ver la luz visible y otras clases de energía electromagnética con la estructura atómica? Lo que pasa es que los átomos emiten luz cuando se calientan o se excitan energéticamente de algún otro modo, lo que ofrece datos sobre su constitución atómica. A diferencia de la luz blanca del Sol, la luz que emite un átomo excitado energéticamente no es una distribución continua de longitudes de onda. Cuando pasa primero a través de una rendija angosta y luego por un prisma, se observa que la luz emitida por un átomo excitado consiste en sólo algunas longitudes de onda y no en toda la gama de colores, lo que da una serie de líneas discretas sobre un fondo oscuro: el llamado **espectro de líneas**. Los átomos de sodio excitados producidos por calentamiento del NaCl, o alguna otra sal de sodio en la flama de un mechero de Bunsen, emiten una luz amarilla; los átomos de hidrógeno producen una luz azulosa constituida de varios colores

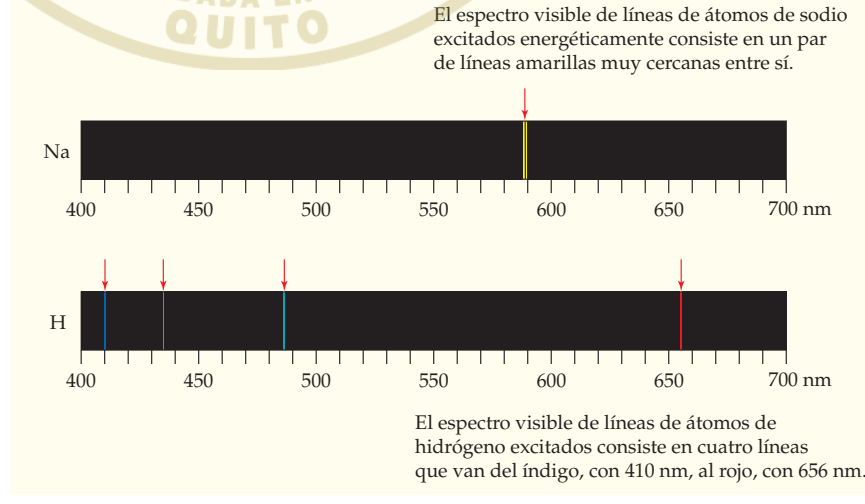


FIGURA 5.6
Espectro atómico de líneas.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

(figura 5.6); y así sucesivamente. En realidad, los colores brillantes de los fuegos artificiales son ocasionados por mezclas de átomos de metales que se han calentado por la explosión de la pólvora.

Poco después del descubrimiento de que los átomos energizados emitían luz de longitudes de onda específicas, los químicos comenzaron a catalogar los espectros de líneas de distintos elementos. Descubrieron con rapidez que cada elemento tenía su propia y única "firma" espectral; además, empezaron a usar los resultados para identificar los elementos presentes en los minerales y otras sustancias. Sin embargo, no fue sino hasta 1885, gracias al trabajo del profesor suizo Johann Balmer, que se descubrió un patrón en el espectro atómico de líneas. En esa época se sabía que el hidrógeno producía un espectro con cuatro líneas, como se ilustra en la figura 5.6, cuyas longitudes de onda eran 656.3 nm (rojo), 486.1 nm (azul-verde), 434.0 nm (azul) y 410.1 nm (índigo).

Con el espectro del hidrógeno presente y al tratar de organizar los datos de diversos modos por ensayo y error, Balmer descubrió que las longitudes de onda de las cuatro líneas en el espectro del hidrógeno se podían expresar mediante la ecuación

$$\frac{1}{\lambda} = R\left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right] \quad \text{o bien} \quad \nu = R \cdot c\left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right]$$

donde R es una constante (actualmente llamada *constante de Rydberg*) igual a $1.097 \times 10^{-2}\ \text{nm}^{-1}$, en tanto que n es un entero mayor que 2. Por ejemplo, la línea espectral roja en 656.3 nm resulta de la ecuación de Balmer cuando $n = 3$:

$$\frac{1}{\lambda} = [1.097 \times 10^{-2}\ \text{nm}^{-1}]\left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right] = 1.524 \times 10^{-3}\ \text{nm}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{1.524 \times 10^{-3}\ \text{nm}^{-1}} = 656.3\ \text{nm}$$

De manera similar, un valor de $n = 4$ sitúa a la línea azul-verde en 486.1 nm; si $n = 5$, la línea azul queda en 434.0 nm y así sucesivamente. Para comprobar lo anterior, resuelva la ecuación de Balmer.

Después del descubrimiento que hizo Balmer de las series de líneas en la región *visible* del espectro electromagnético, se descubrió que muchas otras líneas espectrales también se encuentran en las regiones *no visibles* de aquél. Por ejemplo, el hidrógeno presenta una serie de líneas espectrales que recibe el nombre de *serie de Lyman* en la región ultravioleta y otras más (las *series de Paschen, Brackett* y *Pfund*) en la región del infrarrojo.

Al adaptar la ecuación de Balmer, el físico sueco Johannes Rydberg logró demostrar que cada línea del espectro del hidrógeno podía obtenerse por la **ecuación de Balmer-Rydberg:**

ECUACIÓN DE BALMER–RYDBERG $\frac{1}{\lambda} = R\left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right]$ o bien $\nu = R \cdot c\left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right]$

donde m y n representan enteros con $n > m$. Si $m = 1$, entonces se obtiene la serie de Lyman. Si $m = 2$, se obtiene la serie de Balmer en la región visible. Si $m = 3$, queda descrita la serie de Paschen y así sucesivamente para valores mayores de m. En el ejemplo 5.2 se calculan algunas otras líneas espectrales.

En la sección 5.9 estudiaremos más la ecuación de Balmer-Rydberg; además, veremos lo que representan los enteros m y n.



▲ Los átomos de hidrógeno excitados emiten una luz azulosa; los átomos de neón excitados emiten luz naranja.

EJEMPLO RESUELTO 5.2

USO DE LA ECUACIÓN DE BALMER-RYDBERG

¿Cuáles son las dos líneas con las longitudes de onda (en nanómetros) más grandes en la serie de Lyman del espectro del hidrógeno?

ESTRATEGIA

La serie de Lyman está dada por la ecuación de Balmer-Rydberg con $m = 1$ y $n > 1$. La longitud de onda λ es la mayor cuando n es la más pequeña, es decir, cuando $n = 2$ y $n = 3$.

$$\frac{1}{\lambda} = R\left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right] \quad \text{donde } m = 1$$

continúa en la siguiente página

SOLUCIÓN

Al resolver la ecuación para $n = 2$ se obtiene

$$\frac{1}{\lambda} = R\left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right] = (1.097 \times 10^{-2}\ \text{nm}^{-1})\left(1 - \frac{1}{4}\right) = 8.228 \times 10^{-3}\ \text{nm}^{-1}$$

o bien $$\lambda = \frac{1}{8.228 \times 10^{-3}\ \text{nm}^{-1}} = 121.5\ \text{nm}$$

Al resolver la ecuación para $n = 3$ se obtiene

$$\frac{1}{\lambda} = R\left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2}\right] = (1.097 \times 10^{-2}\ \text{nm}^{-1})\left(1 - \frac{1}{9}\right) = 9.751 \times 10^{-3}\ \text{nm}^{-1}$$

o $$\lambda = \frac{1}{9.751 \times 10^{-3}\ \text{nm}^{-1}} = 102.6\ \text{nm}$$

Las dos líneas de mayor longitud de onda, en la serie de Lyman, están en 121.5 nm y 102.6 nm.

EJEMPLO RESUELTO 5.3

USO DE LA ECUACIÓN DE BALMER-RYDBERG

¿Cuál es la línea de longitud de onda más corta (en nanómetros) en la serie de Lyman del espectro del hidrógeno?

ESTRATEGIA

La serie de Lyman está dada por la ecuación de Balmer-Rydberg con $m = 1$ y $n > 1$. La línea de longitud de onda más corta se obtiene cuando n es infinitamente grande, por lo que $1/n^2$ es igual a cero. Es decir, si $n = \infty$ entonces $1/n^2 = 0$.

SOLUCIÓN

$$\frac{1}{\lambda} = R\left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2}\right] = (1.097 \times 10^{-2}\ \text{nm}^{-1})(1 - 0) = 1.097 \times 10^{-2}\ \text{nm}^{-1}$$

o bien $$\lambda = \frac{1}{1.097 \times 10^{-2}\ \text{nm}^{-1}} = 91.16\ \text{nm}$$

La línea de longitud de onda más corta en la serie de Lyman está en 91.16 nm.

PROBLEMA 5.4 La ecuación de Balmer puede extenderse más allá de la porción visible del espectro electromagnético para incluir líneas en el ultravioleta. ¿Cuál es la longitud de onda (en nanómetros) de la luz ultravioleta en la serie de Balmer que corresponde a un valor de $n = 7$?

PROBLEMA 5.5 ¿Cuál es la línea de longitud de onda más larga (en nanómetros) en la serie de Paschen del hidrógeno?

PROBLEMA 5.6 ¿Cuál es la línea de longitud de onda más corta (en nanómetros) en la serie de Paschen del hidrógeno?

5.4 PROPIEDADES CORPUSCULARES DE LA ENERGÍA ELECTROMAGNÉTICA

La existencia del espectro atómico de líneas y su ajuste con la ecuación de Balmer-Rydberg implican la existencia de un principio general que subyace a la estructura atómica.

Un paso importante hacia el desarrollo de un modelo de estructura atómica se dio en 1905, cuando Albert Einstein (1877-1955) propuso una explicación para el *efecto fotoeléctrico*. Los científicos sabían, desde finales del siglo XIX, que si se irradiaba con luz una superficie metálica limpia se ocasionaba que se emitieran electrones desde el metal. Además, la frecuencia de la luz utilizada para irradiar debía estar por arriba de cierto valor, distinto para

cada metal. Por ejemplo, la luz azul ($\nu \approx 6.7 \times 10^{14}$ Hz) hace que el sodio metálico emita electrones, pero la luz roja ($\nu \approx 4.0 \times 10^{14}$ Hz) no ocasiona ningún efecto sobre el sodio.

Einstein explicó el efecto fotoeléctrico suponiendo que un rayo de luz se comporta como si fuera una corriente de pequeñas partículas, llamadas **fotones**, cuya energía (E) se relaciona con su frecuencia, ν (o longitud de onda, λ), por medio de la ecuación $E = h\nu = hc/\lambda$. La constante de proporcionalidad h es una constante física fundamental que ahora llamamos constante de Planck y que tiene el valor $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J·s. Por ejemplo, un fotón de luz roja con frecuencia de $\nu = 4.62 \times 10^{14}\ s^{-1}$ (longitud de onda $\nu = 649$ nm) tiene una energía en joules de 3.06×10^{-19} J. Observe que el joule, que es la unidad de energía en el SI, es una cantidad muy pequeña de energía (1 J = 1 kg·m^2/s^2): se requieren 100 J para encender una bombilla de 100 watts durante 1 segundo.

$$E = h\nu = (6.626 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})(4.62 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}) = 3.06 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

Frecuencias grandes y longitudes de onda cortas corresponden a radiación de mayor energía, en tanto que frecuencias pequeñas y longitudes de onda grandes corresponden a menor energía. La luz azul ($\lambda \approx 450$ nm), por ejemplo, tiene una longitud de onda más corta y mayor energía que la luz roja ($\lambda \approx 650$ nm). De manera similar, los rayos X ($\lambda \approx 1$ nm) tienen una longitud de onda más corta y una mayor energía que una onda de radio de FM ($\lambda \approx 10^{10}$ nm, o 10 m).

Si la frecuencia (o energía) del fotón que golpea un metal está por debajo de un valor mínimo, no se emite ningún electrón. No obstante, por arriba de ese umbral mínimo se transfiere energía suficiente del fotón al electrón para vencer las fuerzas de atracción que mantienen unido al electrón con el metal (figura 5.7).

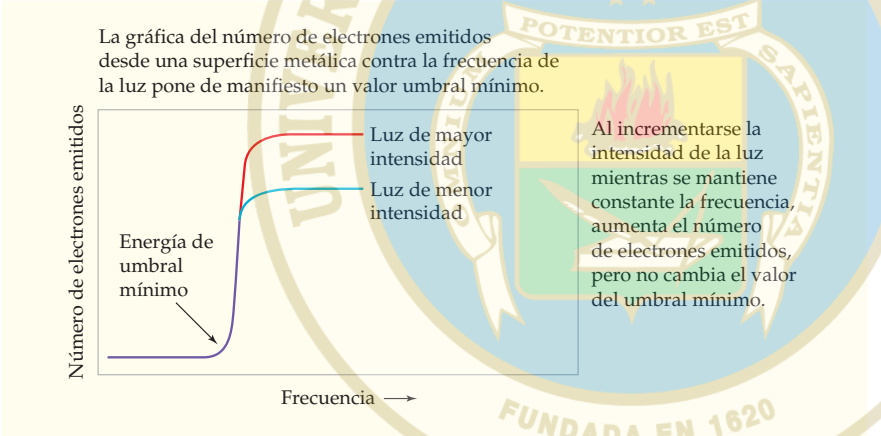


FIGURA 5.7
El efecto fotoeléctrico.

Observe de nuevo que la energía de un fotón individual sólo depende de su frecuencia (o longitud de onda), y no de la intensidad del rayo de luz, que es una medida del *número* de fotones en el rayo, mientras que la frecuencia es una medida de las *energías* de esos fotones. Un rayo de baja intensidad de fotones de alta energía puede arrancar con facilidad algunos electrones de un metal, pero un rayo de alta intensidad de fotones de baja energía quizá no logre que se emita un solo electrón.

Como analogía burda, piense en que usted lanza pelotas de masas diferentes a una ventana de vidrio. Mil pelotas de ping-pong (baja energía) sólo rebotarían en la ventana, pero una sola pelota de béisbol (alta energía) rompería el vidrio. Del mismo modo, los fotones de baja energía rebotan en la superficie metálica, pero un solo fotón de cierta energía umbral, o por arriba de ésta, "rompería" el metal y arrancaría un electrón.

La conclusión principal del trabajo de Einstein fue que el comportamiento de la luz y otras formas de energía electromagnética era más complejo de lo que se había pensado. Además de comportarse como ondas, la energía luminosa también lo hace como partículas pequeñas. Al principio, la idea puede parecer extraña, pero lo es menos si se piensa en la luz como algo análogo a la materia. Se indica que ambas están *cuantizadas*, lo que



▲ Una rampa cambia su altura de manera continua, pero las escaleras están cuantizadas y la cambian sólo en cantidades discretas. Del mismo modo, la energía electromagnética no es continua, sino que se emite sólo en cantidades discretas.

significa que *tanto la materia como la energía electromagnética se encuentran sólo en cantidades discretas*. Así como puede haber uno o dos átomos de hidrógeno, pero no 1.5 o 1.8, es posible que haya uno o dos fotones, pero no 1.5 o 1.8. La cantidad, o **cuanto**, de energía que corresponde a un fotón de luz es tan inconcebiblemente pequeña, como lo es la cantidad de materia en un átomo.

Una analogía de la vida cotidiana para la cuantización es la de unas escaleras en comparación con una rampa. Esta última cambia su altura de manera continua, pero las escaleras sólo la modifican en cantidades discretas, por lo que están cuantizadas.

Una vez que se percibe que la naturaleza de la energía electromagnética es similar a la de una partícula, es posible explicar parte del espectro atómico de líneas. Los átomos excitados energéticamente no son capaces de emitir luz con longitud de onda que varíe de continuo, por lo que no producen un espectro continuo. En lugar de ello, los átomos están restringidos a emitir cuantos de sólo ciertas energías específicas, razón por la que dan un espectro de líneas.

Con base en este punto de vista, el físico danés Niels Bohr (1885-1962) propuso, en 1914, el modelo del átomo de hidrógeno como un núcleo con un electrón que lo circunda, de modo muy parecido a como un planeta describe su órbita alrededor del Sol. De acuerdo con Bohr, los niveles de energía de las órbitas están cuantizados, de forma que sólo se dispone de ciertas órbitas específicas correspondientes a ciertas energías específicas para el electrón. Las líneas de emisión espectral observadas se producen cuando un electrón cae de una órbita externa de mayor energía a otra interna de menor energía, emitiendo un cuanto de energía que corresponde a la diferencia de energías entre las dos órbitas permitidas (figura 5.8).



FIGURA 5.8
Modelo de Bohr del átomo del hidrógeno, con un electrón que se mueve en una órbita circular alrededor del núcleo.

EJEMPLO RESUELTO 5.4

CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE UN FOTÓN A PARTIR DE SU FRECUENCIA

¿Cuál es la energía (en kilojoules por mol) de los fotones de las ondas de radar con $\nu = 3.35 \times 10^8$ Hz?

ESTRATEGIA

La energía de un fotón con frecuencia ν se calcula con la ecuación $E = h\nu$. Para encontrar la energía por mol de los fotones, debe multiplicarse la energía de un fotón por el número de Avogadro.

SOLUCIÓN

$$E = h\nu = (6.626 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\cancel{\text{s}})(3.35 \times 10^{8}\ \cancel{\text{s}^{-1}}) = 2.22 \times 10^{-25}\ \text{J}$$

$$\left(2.22 \times 10^{-25}\ \frac{\text{J}}{\cancel{\text{fotón}}}\right)\left(6.022 \times 10^{23}\ \frac{\cancel{\text{fotón}}}{\text{mol}}\right) = 0.134\ \text{J/mol}$$

$$= 1.34 \times 10^{-4}\ \text{kJ/mol}$$

▸ **PROBLEMA 5.7** ¿Cuál es la energía (en kilojoules por mol) de los fotones correspondientes a la línea de la longitud de onda más corta en la serie de Lyman para el hidrógeno? (Véase el ejemplo resuelto 5.3).

PROBLEMA 5.8 Los efectos biológicos de una dosis dada de energía electromagnética por lo general son más serios a medida que se incrementa la energía de la radiación: la radiación infrarroja tiene un efecto de calentamiento placentero; la radiación ultravioleta ocasiona bronceado y quemaduras; en tanto que los rayos X pueden producir un daño considerable a los tejidos. ¿Cuáles energías (en kilojoules por mol) se asocian con las siguientes longitudes de onda: radiación infrarroja con $\lambda = 1.55 \times 10^{-6}$ m, luz ultravioleta con $\lambda = 250$ nm y rayos X con $\lambda = 5.49$ nm?

5.5 PROPIEDADES ONDULATORIAS DE LA MATERIA

En 1924 el físico francés Louis de Broglie (1892-1987) amplió la analogía entre la materia y la energía radiante, desarrollada a principios del siglo XX. De Broglie sugirió que si la *luz* se comporta en ciertos aspectos como *materia*, entonces tal vez la *materia* se comportaría como la *luz*. Es decir, tal vez la materia se asemeja a una onda y también a una partícula.

Al desarrollar su teoría acerca del comportamiento ondulatorio que presenta la materia, De Broglie se centró en la relación inversa entre la energía y la longitud de onda para los fotones:

$$\text{Como} \quad E = \frac{hc}{\lambda} \qquad \text{entonces} \quad \lambda = \frac{hc}{E}$$

Empleando la hoy famosa ecuación $E = mc^2$, propuesta en 1905 por Einstein como parte de su teoría especial de la relatividad, y sustituyendo E, se obtiene

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{hc}{mc^2} = \frac{h}{mc}$$

De Broglie sugirió que una ecuación similar tal vez podría aplicarse a partículas que se movieran como electrones, sustituyendo la rapidez de la luz, c, por la rapidez del electrón, v. La **ecuación de De Broglie** resultante permite calcular la "longitud de onda" de un electrón o de cualquier otra partícula u objeto de masa m que se mueva con velocidad v:

ECUACIÓN DE BROGLIE $\lambda = \dfrac{h}{mv}$

Como ejemplo del uso de la ecuación de De Broglie, veamos el caso del electrón de un átomo de hidrógeno. La masa de un electrón es de 9.11×10^{-31} kg, mientras que la velocidad v de un electrón en un átomo de hidrógeno es de 2.2×10^6 m/s (alrededor del 1% de la rapidez de la luz). Entonces, según De Broglie, la longitud de onda de un electrón en un átomo de hidrógeno es de 3.3×10^{-10} m, o 330 pm. Advierta que la constante de Planck, que por lo general se expresa en unidades de joule segundos (J·s), se representa ahora en unidades de $(kg \cdot m^2)/s$[1 J = 1 $(kg \cdot m^2)/s^2$].

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \ \dfrac{kg \cdot m^2}{s}}{(9.11 \times 10^{-31} \ kg)\left(2.2 \times 10^6 \ \dfrac{m}{s}\right)} = 3.3 \times 10^{-10} \ m$$

¿Qué significa decir que tanto la luz como la materia actúan como ondas y partículas? La respuesta es "no mucho", al menos no a la escala humana de la vida cotidiana. El problema al tratar de entender la descripción dual onda/partícula de la luz y la materia es que nuestro sentido común no está preparado para esa tarea. Nuestra intuición se ha desarrollado a partir de experiencias personales, empleando la vista y los demás sentidos que nos indican cómo se "supone" que se comportan la luz y la materia. No obstante, carecemos de experiencia personal en la escala atómica, por lo que nuestro sentido común no puede entender el comportamiento de la luz y la materia a este nivel. En la escala atómica las distancias y las masas son tan pequeñas que se comportan de manera diferente a lo que estamos acostumbrados.

La descripción dual onda/partícula de la luz y la materia en realidad sólo es un *modelo* matemático. Como no es posible ver los átomos directamente para observar su comportamiento, lo mejor que podemos hacer es formular ecuaciones matemáticas que expliquen las propiedades y el comportamiento atómicos. De esta forma, la descripción

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

onda/partícula es muy buena, aunque no es fácil comprenderla a partir de nuestra experiencia cotidiana.

EJEMPLO RESUELTO 5.5

CÁLCULO DE LA LONGITUD DE ONDA DE UN OBJETO EN MOVIMIENTO

¿Cuál es la longitud de onda de De Broglie (en metros) de una pelota de béisbol que se lanza con una rapidez de 100 mph (44.7 m/s) y tiene una masa de 120 g?

ESTRATEGIA

La relación de De Broglie dice que la longitud de onda λ de un objeto con masa m, que se mueve a cierta velocidad v, se calcula por medio de la ecuación $\lambda = mv$.

SOLUCIÓN

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34}\ \dfrac{\cancel{\text{kg}} \cdot \text{m}^{\cancel{2}}}{\cancel{\text{s}}}}{(0.120\ \cancel{\text{kg}})\left(44.7\ \dfrac{\text{m}}{\cancel{\text{s}}}\right)} = 1.24 \times 10^{-34}\ \text{m}$$

La longitud de onda de De Broglie de la pelota de béisbol es de 1.24×10^{-34} m, mucho más pequeña que el diámetro de un átomo.

PROBLEMA 5.9 ¿Cuál es la longitud de onda (en metros) de De Broglie de un automóvil pequeño con masa de 1150 kg, que viaja con una rapidez de 55.0 mi/h (24.6 m/s)?

5.6 LA MECÁNICA CUÁNTICA Y EL PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE DE HEISENBERG

Una vez establecida la naturaleza dual onda-partícula, volvamos al problema de la estructura atómica. A finales del siglo XIX y principios del XX se propusieron varios modelos de la estructura atómica, como el de Bohr, el cual se describió en la sección 5.4. Ese modelo tuvo una gran importancia histórica ya que suponía que los electrones sólo tenían niveles específicos de energía a su disposición; sin embargo, el modelo fallaba para átomos con más de un electrón.

En 1926 hubo un gran avance en la comprensión de la estructura atómica, cuando el físico austriaco Erwin Schrödinger (1887-1961) propuso lo que llamó **modelo de la mecánica cuántica** del átomo. La idea fundamental era abandonar el concepto de que un electrón es una partícula pequeña que se mueve alrededor del núcleo en una trayectoria definida, para enfocarse en las propiedades ondulatorias del electrón. En realidad, Werner Heisenberg (1901-1976) demostró, en 1927, que es *imposible* conocer con precisión dónde se encuentra un electrón y la trayectoria que sigue, lo que se denominó **principio de incertidumbre de Heisenberg**.

El principio de incertidumbre de Heisenberg se comprende si imaginamos lo que pasaría si se tratara de determinar la posición de un electrón en un momento dado. Para que nosotros "viéramos" el electrón, tendríamos que hacer interactuar con éste fotones de luz de una frecuencia apropiada para que rebotaran en él. Pero esa interacción transferiría energía del fotón al electrón, lo que incrementaría la energía del electrón y haría que éste se moviera más rápido. Entonces, el solo hecho de determinar la posición del electrón haría que ésta se modificara.

En términos matemáticos, el principio de Heisenberg establece que la incertidumbre en la posición del electrón, Δx, multiplicada por la incertidumbre en su cantidad de movimiento, Δmv, es mayor o igual que la cantidad $h/4\pi$:

PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE DE HEISENBERG $(\Delta x)(\Delta mv) \geq \dfrac{h}{4\pi}$

De acuerdo con esta ecuación, es imposible conocer la posición y la velocidad de un electrón (o de cualquier otro objeto) en el mismo instante, más allá de cierto nivel de precisión. Si conocemos la *velocidad* con un alto grado de certidumbre (Δmv es pequeño), entonces la *posición* del electrón debe ser incierta (Δx tiene que ser grande). A la inversa, si se conoce con exactitud la posición del electrón (Δx es pequeña), entonces no se puede conocer su velocidad (Δmv debe ser grande). Como resultado, un electrón siempre aparecerá como algo difuso cuando se intenta efectuar cualquier medición física de su posición y velocidad.

Un cálculo breve ayudará a aclarar las suposiciones del principio de incertidumbre. Como se dijo en la sección anterior, la masa m de un electrón es de 9.11×10^{-31} kg, en tanto que la velocidad v de un electrón del átomo de hidrógeno es de 2.2×10^{6} m/s. Si se acepta que la velocidad se conoce dentro de un 10%, o 0.2×10^{6} m/s, entonces la incertidumbre en la posición del electrón en un átomo de hidrógeno es mayor que 3×10^{-10} m, o 300 pm. Pero como el diámetro de un átomo de hidrógeno es de sólo 240 pm, ¡*la incertidumbre en la posición del electrón es de tamaño similar al del propio átomo*!

$$\text{Si } (\Delta x)(\Delta mv) \geq \frac{h}{4\pi} \quad \text{entonces } (\Delta x) \geq \frac{h}{(4\pi)(\Delta mv)}$$

$$\Delta x \geq \frac{6.626 \times 10^{-34}\ \dfrac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}}}{(4)(3.1416)(9.11 \times 10^{-31}\ \text{kg})\left(0.2 \times 10^{6}\ \dfrac{\text{m}}{\text{s}}\right)}$$

$$\Delta x \geq 3 \times 10^{-10}\ \text{m} \quad \text{o} \quad 300\ \text{pm}$$

Cuando la masa m de un objeto es relativamente grande, como en la vida diaria, entonces tanto Δx como Δv en la relación de Heisenberg llegan a ser tan pequeñas que no hay problema para medir tanto la velocidad como la posición de los objetos visibles. El problema sólo se da a escala atómica. El ejemplo 5.6 presenta un ejemplo de ese cálculo.



▲ Aun el movimiento de objetos muy rápidos es susceptible de captarse en la vida diaria. Sin embargo, la velocidad y la posición no se pueden conocer con precisión a escala atómica.

EJEMPLO RESUELTO 5.6

USO DEL PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE DE HEISENBERG

Suponga que usted viaja en un automóvil pequeño con una rapidez de 90 km/h, cuya masa es de 1250 kg. Si la incertidumbre en la velocidad del vehículo es del 1% (Δv = 0.9 km/h), ¿cuál es la incertidumbre (en metros) que hay en la posición del automóvil? ¿Cómo se compara esto con la incertidumbre en la posición de un electrón en un átomo de hidrógeno?

ESTRATEGIA

La relación de Heisenberg establece que la incertidumbre en la posición de un objeto, Δx, multiplicada por la incertidumbre en su cantidad de movimiento, Δmv, es mayor o igual a la cantidad $h/4\pi$.

SOLUCIÓN

En este caso, se necesita encontrar Δx cuando se conoce Δv:

$$\Delta x \geq \frac{h}{(4\pi)(\Delta mv)}$$

$$\Delta x \geq \frac{6.626 \times 10^{-34}\ \dfrac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}}}{(4)(3.1416)(1250\ \text{kg})\left(0.9\ \dfrac{\text{km}}{\text{h}}\right)\left(\dfrac{1\ \text{h}}{3600\ \text{s}}\right)\left(\dfrac{1000\ \text{m}}{1\ \text{km}}\right)}$$

$$\Delta x \geq 2 \times 10^{-37}\ \text{m}$$

La incertidumbre en la posición del vehículo es mucho más pequeña que la que hay en la posición de un electrón de un átomo de hidrógeno (3×10^{-10} m); es un valor muy pequeño para que tenga consecuencias mensurables.

▸ **PROBLEMA 5.10** ¿Cuál es la incertidumbre (en metros) en la posición de una pelota de béisbol de 120 g lanzada a 45 m/s, si la incertidumbre en la velocidad es del 2%?

5.7 FUNCIONES DE ONDA Y NÚMEROS CUÁNTICOS

El modelo de la mecánica cuántica de Schrödinger para la estructura atómica es una ecuación diferencial conocida como *ecuación de onda*, porque es similar a la de la ecuación que se utiliza para describir el movimiento típico de las ondas en los fluidos. Las soluciones a la ecuación de onda se conocen como **funciones de onda**, u **orbitales**, y se representan con el símbolo ψ (letra griega psi). La mejor forma de pensar en la función de onda de un electrón es recordarla como una expresión cuyo cuadrado, ψ^2, define la probabilidad de encontrar al electrón en una región del espacio alrededor del núcleo. Como demostró Heisenberg, nunca se puede estar seguro de la posición que ocupa un electrón. Una función de onda, sin embargo, indica dónde es más probable que se encuentre el electrón.

$$\text{Ecuación de onda} \xrightarrow{\text{Resolver}} \text{Función de onda u orbital } (\psi) \longrightarrow \text{Probabilidad de encontrar al electrón en una región del espacio } (\psi^2)$$

Una función de onda se caracteriza por tres parámetros llamados **números cuánticos**, representados por n, l y m_l, que describen el nivel de energía del orbital y la forma tridimensional de la región del espacio ocupada por un electrón dado.

- **El número cuántico principal (*n*)** es un entero positivo ($n = 1, 2, 3, 4,\ldots$), del que dependen principalmente el tamaño y la energía del orbital. Para el hidrógeno y otros átomos de un electrón, como el He^+, la energía de un orbital depende *sólo* de n. Para átomos con más de un electrón, el nivel de energía de un orbital depende de n y del número cuántico l.

  A medida que se incrementa el valor de n, el número de orbitales permitidos aumenta y el tamaño de éstos se hace más grande, lo que permite que un electrón se encuentre más lejos del núcleo. Como se requiere energía para separar una carga negativa de otra positiva, este incremento de la distancia entre el electrón y el núcleo significa que la energía del electrón en el orbital aumenta conforme crece el número cuántico n.

  Es frecuente que se diga que los orbitales están agrupados de acuerdo con el número cuántico principal n en **niveles** o capas sucesivos alrededor del núcleo. Por ejemplo, de los orbitales con $n = 3$, se dice que están en el tercer nivel.
- **El número cuántico angular (*l*)** define la forma tridimensional del orbital. Para un orbital cuyo número cuántico principal es n, el número cuántico angular l tiene cualquier valor entero entre 0 y $n - 1$ Entonces, dentro de cada nivel hay n formas diferentes para los orbitales.

Si $n = 1$, entonces $l = 0$
Si $n = 2$, entonces $l = 0$ o 1
Si $n = 3$, entonces $l = 0$, 1, o 2
… y así sucesivamente

Así como es conveniente pensar que los orbitales están agrupados en niveles de acuerdo con el número cuántico principal, n, con frecuencia se afirma que los orbitales dentro de un mismo nivel se agrupan en **subniveles**, de acuerdo con el número cuántico angular o del momento angular l. Por lo general se hace referencia a los distintos subniveles por medio de una letra en lugar de un número, siguiendo el orden s, p, d, f, g. [Históricamente, las letras s, p, d y f se refieren a las palabras en inglés: *sharp* (nítido), *principal* (principal), *diffuse* (difuso) y *fundamental* (fundamental), que describen distintas líneas del espectro atómico]. Después de la f, los subniveles siguientes se designan en orden alfabético: g, h, etcétera.

Número cuántico l:	0	1	2	3	4…
Notación del subnivel:	s	p	d	f	g…

Como ejemplo, un orbital con $n = 3$ y $l = 2$ es un orbital 3d: el 3 representa al tercer subnivel y la d al subnivel $l = 2$.

- **El número cuántico magnético (m_l)** define la orientación espacial del orbital con respecto a un conjunto de ejes coordenados estándar. Para un orbital cuyo número cuántico del momento angular es l, el número cuántico magnético m_l tiene cualquier valor entero entre $-l$ y $+l$. Entonces, dentro de cada subnivel —orbitales con la misma forma, o valor, de l— hay $2l + 1$ orientaciones espaciales diferentes para esos orbitales. En la siguiente sección se estudiará este asunto con más detalle.

Si $l = 0$, entonces $m_l = 0$
Si $l = 1$, entonces $m_l = -1, 0$ o $+1$
Si $l = 2$, entonces $m_l = -2, -1, 0, +1$ o $+2$
… y así sucesivamente

En la tabla 5.2 hay un resumen de las combinaciones permitidas de números cuánticos para los primeros cuatro subniveles.

TABLA 5.2 Combinaciones permitidas de números cuánticos n, l y m_l para los primeros cuatro niveles

n	l	m_l	Notación de orbitales	Número de orbitales en el subnivel	Número de orbitales en el nivel
1	0	0	1s	1	1
2	0	0	2s	1	4
	1	−1, 0, +1	2p	3	
3	0	0	3s	1	9
	1	−1, 0, +1	3p	3	
	2	−2, −1, 0, +1, +2	3d	5	
4	0	0	4s	1	16
	1	−1, 0, +1	4p	3	
	2	−2, −1, 0, +1, +2	4d	5	
	3	−3, −2, −1, 0, +1, +2, +3	4f	7	

En la figura 5.9 se muestran los niveles de energía para varios orbitales. Como ya se dijo en esta sección, los niveles de energía de diferentes orbitales en un átomo de hidrógeno sólo dependen del número cuántico principal n, pero los niveles de energía de los orbitales en los átomos polielectrónicos dependen tanto de n como de l. En otras palabras, en el átomo de hidrógeno, los orbitales de un mismo nivel tienen la misma



FIGURA 5.9
Los niveles de energía para los orbitales de **a)** hidrógeno y **b)** un átomo polielectrónico típico. Las diferencias entre las energías de varios subniveles en **b)** se han exagerado para mayor claridad.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

energía, pero para cualquier otro átomo tal energía depende del subnivel de que se trate. En realidad, incluso hay algún traslape de energías de un nivel a otro. Por ejemplo, un orbital 3*d* en ciertos átomos polielectrónicos posee una energía más alta que un orbital 4*s*.

EJEMPLO RESUELTO 5.7

USO DE LOS NÚMEROS CUÁNTICOS PARA IDENTIFICAR UN ORBITAL

Identifique el nivel y subnivel de un orbital cuyos números cuánticos son: $n = 3, l = 1, m_l = 1$.

ESTRATEGIA

El número cuántico principal n da el número del nivel, en tanto que el número cuántico del momento angular l designa al subnivel. El número cuántico magnético m_l se relaciona con la orientación espacial del orbital.

SOLUCIÓN

El valor de $n = 3$ indica que el orbital está en el tercer nivel y el de $l = 1$, que el orbital es del tipo p. Entonces, el orbital se denota como 3*p*.

EJEMPLO RESUELTO 5.8

ASIGNACIÓN DE NÚMEROS CUÁNTICOS A UN ORBITAL

Mencione las posibles combinaciones de los números cuánticos para un orbital 4*p*.

ESTRATEGIA

La designación 4*p* indica que el orbital tiene un número cuántico principal de $n = 4$ y uno de momento angular $l = 1$. El número cuántico magnético m_l puede tener cualquiera de los tres valores -1, 0 o $+1$.

SOLUCIÓN

Las combinaciones permisibles son

$$n = 4, l = 1, m_l = -1 \qquad n = 4, l = 1, m_l = 0 \qquad n = 4, l = 1, m_l = +1$$

PROBLEMA 5.11 Expanda la tabla 5.2 para mostrar las combinaciones permisibles de los números cuánticos cuando $n = 5$. ¿Cuántos orbitales se encuentran en el quinto nivel?

PROBLEMA 5.12 Indique los orbitales para los electrones que tienen los siguientes números cuánticos:

a) $n = 2, l = 1, m_l = 1$ **b)** $n = 4, l = 3, m_l = -2$ **c)** $n = 3, l = 2, m_l = -1$

PROBLEMA 5.13 Indique las combinaciones posibles de números cuánticos para los siguientes orbitales:

a) Un orbital 3*s* **b)** Un orbital 2*p* **c)** Un orbital 4*d*

5.8 LAS FORMAS DE LOS ORBITALES

En la sección anterior se dijo que el cuadrado de una función de onda, u orbital, describe la probabilidad de encontrar un electrón dentro de una región específica del espacio. La forma de esa región espacial se define con el número cuántico angular l, con $l = 0$ llamado orbital s, $l = 1$ un orbital p, $l = 2$ es el orbital d, etcétera. De las distintas posibilidades, los orbitales s, p, d y f son los más importantes, porque son los únicos que en realidad están ocupados en los elementos conocidos. A continuación veremos cada uno de los cuatro de manera individual.

Orbitales *s*

Todos los orbitales s son esféricos, lo que significa que la probabilidad de encontrar un electrón s depende sólo de la distancia al núcleo, no de la dirección. Además, puesto que sólo hay una orientación posible de una esfera en el espacio, un orbital s tiene $m_l = 0$ y sólo hay un orbital s por nivel.

Como se ilustra en la figura 5.10, el valor de ψ^2 para un orbital *S* es mayor cerca del núcleo y luego disminuye con rapidez conforme aumenta la distancia al núcleo, aunque nunca llega a ser de cero, incluso a una distancia grande. Como resultado, no hay una frontera definida para el átomo, ni tampoco un "tamaño" definido. Sin embargo, para fines como el de la figura 5.10 por lo general se imagina una superficie de frontera que encierra el volumen donde un electrón pasa la mayor parte (digamos el 95%) de su tiempo.

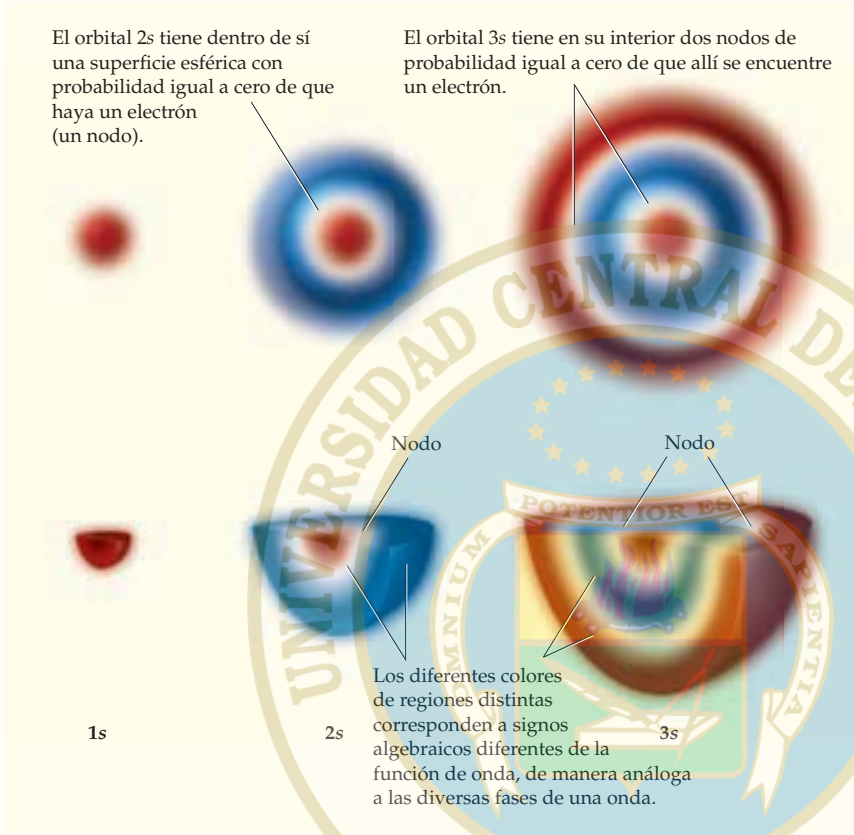
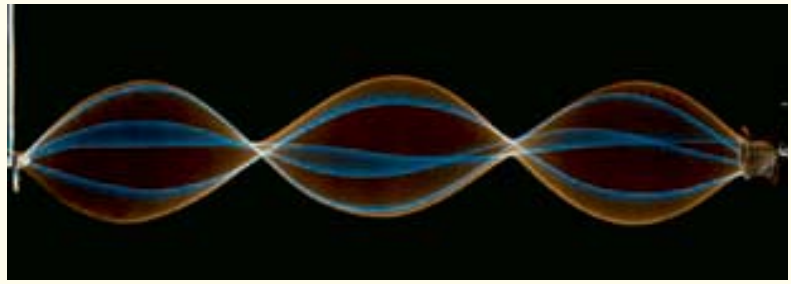


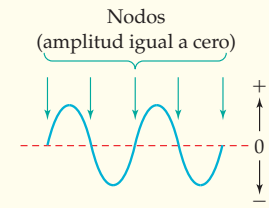
FIGURA 5.10
Representaciones de los orbitales 1*s*, 2*s* y 3*s*. Los cortes transversales de estos orbitales esféricos se muestran en las vistas superior e inferior; la densidad del sombreado indica la probabilidad de encontrar al electrón.

Aunque todos los orbitales *s* son esféricos, hay diferencias significativas entre aquéllos de niveles distintos. Una razón es que el tamaño del orbital *s* aumenta conforme aumenta el nivel, lo que implica que un electrón en un orbital *s* en un nivel externo está en promedio mucho más lejos del núcleo que un electrón en un orbital *s* en un nivel interno. Otra razón es que la distribución del electrón en un orbital *s* en un nivel externo tiene más de una región con alta probabilidad. Como se aprecia en la figura 5.10, un orbital 2*s*, en esencia, es una esfera dentro de otra y tiene dos regiones de alta probabilidad separadas por una superficie de probabilidad igual a cero llamada **nodo**. De manera similar, un orbital 3*s* tiene tres regiones de alta probabilidad y dos nodos esféricos.

El concepto de nodo de un orbital —es decir, una superficie con probabilidad igual a cero de que haya electrones, y que separa regiones de probabilidad diferente de cero— es difícil de entender porque conduce a la pregunta: "¿cómo pasa un electrón de una región del orbital a otra, si no se permite que esté en el nodo?". No obstante, la pregunta es ambigua, porque supone un comportamiento semejante al de una partícula para el electrón, en vez de un comportamiento ondulatorio. En realidad, los *nodos son una propiedad intrínseca de las ondas*, desde las que se mueven por el agua del océano hasta las estacionarias o inmóviles que se generan al hacer vibrar un cable o una cuerda de guitarra (figura 5.11). Un nodo corresponde simplemente a la parte de amplitud igual a cero de la onda. En cualquier lado del nodo hay una amplitud de onda distinta de cero. Observe que una onda tiene dos *fases* —los picos por arriba de la línea de cero y los valles por



Cuando se fija una cuerda por un extremo y se hace vibrar con rapidez por el otro, se genera una onda estacionaria.



La onda tiene dos fases de signos algebraicos diferentes, + y −, separadas por regiones de amplitud igual a cero llamadas *nodos*.

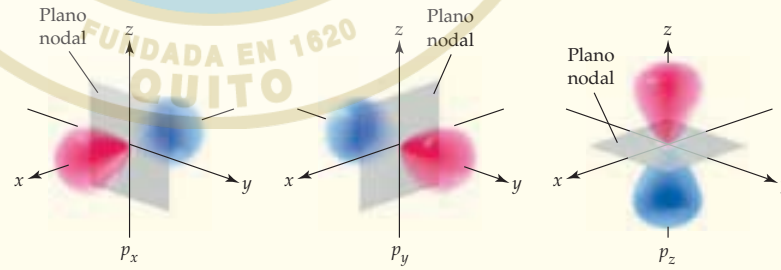
FIGURA 5.11
Onda estacionaria en una cuerda que vibra.

debajo de ésta— que corresponden a signos algebraicos diferentes, + y −. En forma similar, las regiones diferentes de los orbitales 2*s* y 3*s* tienen fases distintas, + y −, como se indica en la figura 5.10 por medio de diferentes colores.

Orbitales *p*

Los orbitales *p* tienen forma de peras, con una distribución de electrones concentrada en lóbulos idénticos a cada lado del núcleo y separados por un plano nodal que corta a través del núcleo. Como resultado, la probabilidad de encontrar un electrón *p* cerca del núcleo es igual a cero. Los dos lóbulos de un orbital *p* tienen diferentes fases, como se ilustra en la figura 5.12 por medio de distintos colores. En el capítulo 7 se verá que estas fases son cruciales para los enlaces, ya que sólo los lóbulos de la misma fase interactúan en la formación de enlaces químicos covalentes.

Cada orbital *p* tiene dos lóbulos de alta probabilidad electrónica, separados por un plano nodal que pasa a través del núcleo.



Los diferentes colores de los lóbulos representan signos algebraicos distintos, análogos a las diferentes fases de una onda.

FIGURA 5.12
Representaciones de los tres orbitales 2*p*, cada uno de los cuales tiene forma de pera y está orientado en el espacio a lo largo de uno de los tres ejes coordenados: *x*, *y* o *z*.

Hay tres valores permitidos de m_l cuando $l = 1$, de manera que cada nivel, a partir del segundo, tiene tres orbitales *p*, que están orientados en el espacio con ángulos de 90° entre sí a lo largo de los tres ejes coordenados, *x*, *y* y *z*. Por ejemplo, los tres orbitales *p* en el segundo nivel se denotan como $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$. Como era de esperarse, los orbitales *p* en el tercer nivel y superiores son mayores que los del segundo nivel y se extienden más allá del núcleo. Sin embargo, su forma es casi la misma.

Orbitales *d* y *f*

El tercer nivel y los superiores contienen cinco orbitales *d* cada uno, que difieren de sus contrapartes *s* y *p* en que tienen dos formas diferentes. Cuatro de los cinco orbitales *d* tienen forma de trébol y cuatro lóbulos de máxima probabilidad electrónica separados por dos planos nodales que pasan a través del núcleo (figura 5.13*a*-*d*). El quinto orbital *d* tiene forma similar a la de un orbital p_z, pero posee una región adicional (en forma de dona o rosquilla) de probabilidad electrónica centrada en el plano *xy* (figura 5.13e). A pesar de sus formas diferentes, los cinco orbitales *d* en un nivel dado tienen la misma energía. Igual que con los orbitales *p*, los lóbulos alternantes de los orbitales *d* tienen fases diferentes.

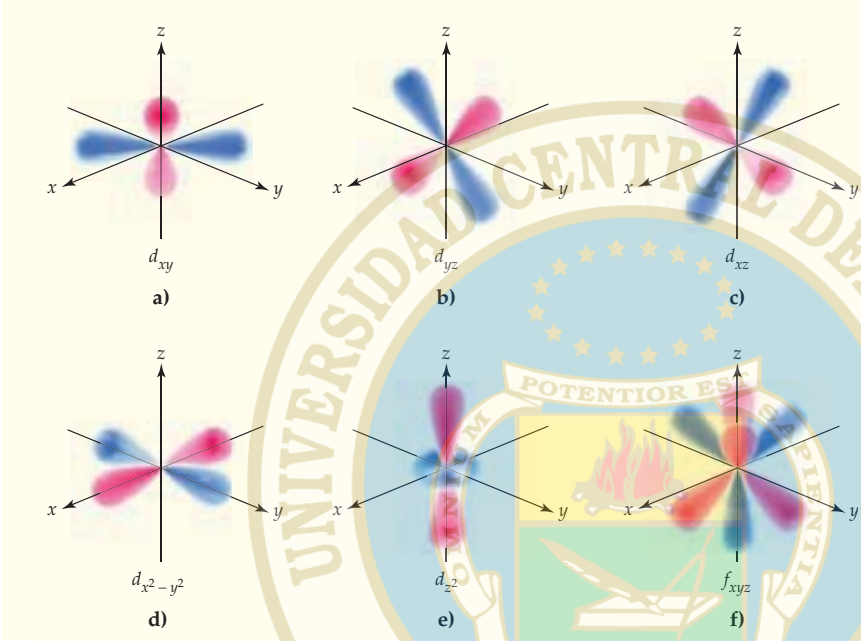
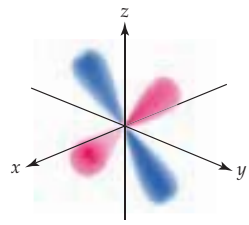


FIGURA 5.13
Representaciones de los cinco orbitales 3*d*. Cuatro de los orbitales tienen forma de trébol **(a – d)**, en tanto que la del quinto parece una pera alargada dentro de una rosquilla **(e)**. También se ilustra uno de los siete orbitales 4*f* **(f)**. Igual que con los orbitales *p* de la figura 5.12, los distintos colores de los lóbulos reflejan fases diferentes.

Tal vez haya notado que tanto el número de los planos nodales que pasan por el núcleo, como la complejidad geométrica general de los orbitales se incrementan con el número cuántico *l* del subnivel: los orbitales *s* tienen un lóbulo y ningún plano nodal a través del núcleo; los orbitales *p* tienen dos lóbulos y un plano nodal; los orbitales *d* tienen cuatro lóbulos y dos planos nodales. Los siete orbitales *f* son aún más complejos, pues tienen ocho lóbulos de máxima probabilidad electrónica separados por tres planos nodales que pasan por el núcleo (la figura 5.13 ilustra uno de los siete orbitales 4*f*). No obstante, la mayoría de elementos que estudiaremos en los siguientes capítulos no usan orbitales *f* en sus enlaces, por lo que no les dedicaremos más tiempo.

PROBLEMA 5.14 ¿Cuántos planos nodales que pasen por el núcleo piensa usted que tiene un orbital *g*?

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 5.15 Proponga una combinación posible de números cuánticos *n* y *l* para el siguiente orbital de cuatro niveles:

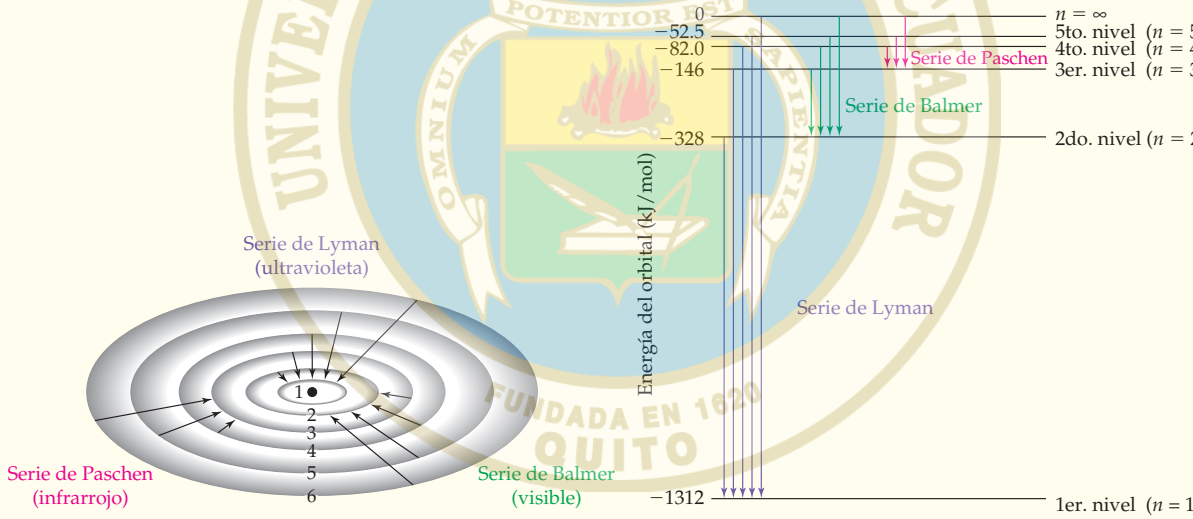


5.9 LA MECÁNICA CUÁNTICA Y LOS ESPECTROS ATÓMICOS DE LÍNEAS

Después de ver la descripción de la estructura atómica de acuerdo con el modelo de la mecánica cuántica, regresaremos brevemente al tema del espectro atómico de líneas que se mencionó por primera vez en la sección 5.3. ¿Cómo explica el modelo de la mecánica cuántica las longitudes de onda discretas que se encuentran en un espectro de líneas, así como la ecuación de Balmer-Rydberg que les da valores a esas longitudes de onda?

Cada electrón de un átomo ocupa un orbital y cada orbital tiene un nivel específico de energía. Así, *las energías disponibles para los electrones están cuantizadas*, y sólo tienen los valores específicos asociados con los orbitales que ocupan. Cuando se calienta un átomo con una llama o una descarga eléctrica, la energía calorífica ocasiona que el electrón salte de un orbital de menor energía a otro de mayor energía. Por ejemplo, en un átomo de hidrógeno el electrón puede saltar del orbital 1*s* a un segundo nivel del orbital, a un tercero, o a un nivel mayor, lo que depende de la cantidad de energía agregada.

Pero el átomo excitado energéticamente es inestable y el electrón regresa con rapidez a un nivel de menor energía, acompañado de una *emisión* de energía igual a la diferencia entre los orbitales mayor y menor. *Como las energías de los orbitales están cuantizadas, la cantidad de energía que se emite también está cuantizada.* Entonces, sólo observamos la emisión de frecuencias específicas de radiación (figura 5.14). Con la medición de las frecuencias emitidas por los átomos de hidrógeno excitados es posible calcular las diferencias de energía entre orbitales.



Cuando un electrón cae de un orbital de nivel externo de alta energía a otro nivel interno de baja energía, emite energía electromagnética cuya frecuencia corresponde a la diferencia de energía entre los orbitales.

Las diferentes series espectrales corresponden a transiciones electrónicas desde orbitales de niveles externos a distintos orbitales de niveles internos.

FIGURA 5.14
El origen de los espectros atómicos de líneas.

Las variables *m* y *n* en la ecuación de Balmer-Rydberg para el hidrógeno (sección 5.3), representan los números cuánticos principales de los dos orbitales implicados en la transición electrónica. La variable *n* corresponde al número cuántico principal del orbital del nivel externo de alta energía, *desde* el que se hace la transición, en tanto que la variable *m* corresponde al número cuántico principal del orbital del nivel interno de baja energía,

hacia el que se efectúa la transición. Cuando $m = 1$ (serie de Lyman), por ejemplo, las frecuencias de la luz emitida corresponden a diferencias de energía entre varios orbitales de nivel externo y el orbital del primer nivel. Cuando $m = 2$ (serie de Balmer), las frecuencias corresponden a diferencias de energía entre orbitales de nivel externo y orbitales del segundo nivel.

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

Nivel *hacia* el que ocurre la transición (nivel interno)

Nivel *desde* el que se hace la transición (nivel externo)

Observe en la figura 5.14 que conforme n se hace más grande y tiende al infinito, la diferencia de energías entre el nivel n y el primer nivel converge a un valor de 1312 kJ/mol. Es decir, se desprenden 1312 kJ cuando los electrones vienen de una gran distancia (el nivel en el "infinito") y se agregan al H^+ para dar un mol de átomos de hidrógeno, cada uno con un electrón en su primer nivel:

$$H^+ + e^- \longrightarrow H + \text{Energía} \quad (1312\ \text{kJ/mol})$$

Como la energía liberada al agregar un electrón al H^+ es igual a la energía absorbida al eliminar un electrón del átomo de hidrógeno, también se dice que se requieren 1312 kJ/mol para eliminar el electrón de un átomo de hidrógeno. En el siguiente capítulo se verá que la cantidad de energía necesaria para eliminar un electrón de un elemento ofrece un dato importante sobre la reactividad química del elemento.

Lo que se cumple para el hidrógeno también se cumple para todos los demás átomos. Todos los átomos muestran un espectro atómico de líneas cuando electrones excitados caen de orbitales de alta energía en niveles externos a orbitales de baja energía en niveles internos. No obstante, como cabría esperar, estos espectros se vuelven muy complejos para átomos polielectrónicos en los que los diferentes orbitales dentro de un nivel ya no tienen energías idénticas y en los que es posible que haya un número grande de transiciones electrónicas.

EJEMPLO RESUELTO 5.9

CÁLCULO DE LA DIFERENCIA DE ENERGÍA ENTRE DOS ORBITALES

¿Cuál es la diferencia de energía (en kilojoules por mol) entre el primer nivel y el segundo del átomo de hidrógeno, si la emisión de la energía más baja en la serie de Lyman ocurre en $\lambda = 121.5$ nm?

ESTRATEGIA

La línea de emisión de energía más baja en la serie de Lyman corresponde a la emisión de luz cuando un electrón cae del segundo nivel al primero, y la energía de esa luz es igual a la diferencia de energía entre niveles. Si se conoce la longitud de onda de la luz, es posible calcular la energía de un fotón empleando la ecuación $E = hc/\lambda$, para luego multiplicar por el número de Avogadro y encontrar la respuesta en joules (o kilojoules) por mol:

SOLUCIÓN

$$E = \frac{hcN_A}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\cancel{\text{s}})\left(3.00 \times 10^{8}\ \frac{\cancel{\text{m}}}{\cancel{\text{s}}}\right)\left(10^{9}\ \frac{\cancel{\text{nm}}}{\cancel{\text{m}}}\right)(6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1})}{121.5\ \cancel{\text{nm}}}$$

$$= 9.85 \times 10^{5}\ \text{J/mol} = 985\ \text{kJ/mol}$$

La diferencia de energía entre el primer nivel y el segundo del átomo de hidrógeno es de 985 kJ/mol.

PROBLEMA 5.16 Calcule (en kilojoules por mol) la energía necesaria para eliminar un electrón del primer nivel de un átomo de hidrógeno ($R = 1.097 \times 10^{-2}\ \text{nm}^{-1}$).

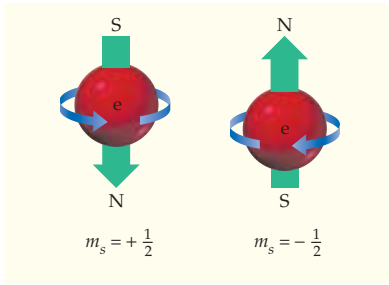


FIGURA 5.15
En ciertos aspectos, los electrones se comportan como si fueran pequeñas esferas cargadas que giran alrededor de un eje. Este espín (flecha azul) origina un campo magnético diminuto (flecha verde) y un cuarto número cuántico, m_s, con un valor de $+1/2$ o $-1/2$.

5.10 EL ESPÍN DEL ELECTRÓN Y EL PRINCIPIO DE EXCLUSIÓN DE PAULI

Los tres números cuánticos n, l y m_l, que se estudiaron en la sección 5.7, definen la energía, la forma y la orientación espacial de los orbitales. Cuando se estudian en detalle los espectros de línea de átomos polielectrónicos, se observa que ciertas líneas en realidad existen en *parejas* muy cercanas entre sí. (Se apreciarán estos pares si se observa de cerca la figura 5.6.) Entonces, hay más niveles de energía de los que la mecánica cuántica predice, por lo que se requiere un cuarto número cuántico. Éste se denota con m_s y se relaciona con una propiedad llamada *espín del electrón*.

En ciertos aspectos, los electrones se comportan como si giraran alrededor de un eje, en forma muy parecida a como la Tierra lo hace cada día. Sin embargo, a diferencia de nuestro planeta, los electrones tienen libertad para girar en sentido horario o antihorario. La carga que gira da lugar a un campo magnético diminuto y a un **número cuántico de espín (m_s)**, con cualquiera de dos valores, $+1/2$ o $-1/2$ (figura 5.15). Un espín de $+1/2$ se representa por lo general con una flecha hacia arriba (↑) y uno de $-1/2$, por una hacia abajo (↓). Observe que el valor de m_s es independiente de los otros tres números cuánticos, a diferencia de los valores de n, l y m_l, que sí están relacionados.

La importancia del número cuántico de espín proviene de cuando los electrones ocupan orbitales específicos en átomos polielectrónicos. De acuerdo con el **principio de exclusión de Pauli**, propuesto en 1925 por el físico austriaco Wolfgang Pauli (1900-1958), dos electrones de un átomo no pueden tener los mismos cuatro números cuánticos. En otras palabras, el conjunto de cuatro números cuánticos que se asocia con un electrón actúa como "dirección" única de ese electrón en el átomo; además, dos electrones no pueden tener la misma dirección.

Principio de Exclusión de Pauli En un átomo no hay dos electrones que tengan los mismos cuatro números cuánticos.

Piense en las consecuencias del principio de exclusión de Pauli. Los electrones que ocupan el mismo orbital tienen los mismos tres números cuánticos, n, l y m_l. Pero si tienen valores iguales para n, l y m_l, deben ser diferentes para el cuarto número cuántico: $m_s = +1/2$ o $m_s = -1/2$. Entonces, *un orbital puede tener sólo dos electrones, que deben tener espines opuestos*. Por lo tanto, un átomo con x número de electrones tiene al menos $x/2$ orbitales ocupados, aunque quizá sean más si algunos de sus orbitales sólo están medio llenos.

5.11 NIVELES DE ORBITALES DE ENERGÍA EN ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS

Como se mencionó en la sección 5.7, el nivel de energía de un orbital del átomo de hidrógeno, que sólo tiene un electrón, está determinado por su número cuántico principal, n. Dentro de un nivel, todos los orbitales del hidrógeno tienen la misma energía, independientemente de sus otros números cuánticos. No obstante, la situación es diferente en los átomos polielectrónicos, en los que el nivel de energía de un orbital dado depende no sólo del nivel, sino también del subnivel. Los orbitales s, p, d y f, dentro de un nivel dado, poseen energías ligeramente distintas en un átomo polielectrónico, como se vio en la figura 5.9, e incluso hay ciertos traslapes de energías entre orbitales de niveles diferentes.

La diferencia en energía entre subniveles en átomos polielectrónicos proviene de repulsiones entre un electrón y otro. En el hidrógeno, la única interacción eléctrica es la atracción del núcleo positivo sobre el electrón negativo, pero en átomos con varios electrones hay muchas interacciones distintas. No sólo hay atracciones del núcleo sobre cada electrón, sino también repulsiones entre cada electrón y sus vecinos.

La repulsión de los electrones de niveles externos por los de niveles internos tiene importancia particular porque los de los niveles externos se ven empujados hacia fuera del núcleo, por lo que están sujetos con menos fuerza. De ese modo se cancela parte de la

atracción del núcleo sobre un electrón externo, efecto que se describe diciendo que los electrones externos están "apantallados" del núcleo por los electrones internos (figura 5.16). La carga nuclear percibida en realidad por un electrón, llamada **carga nuclear efectiva** (Z_{ef}), es con frecuencia bastante menor que la carga nuclear real Z.

CARGA NUCLEAR EFECTIVA $Z_{ef} = Z_{real}$ − apantallamiento del electrón

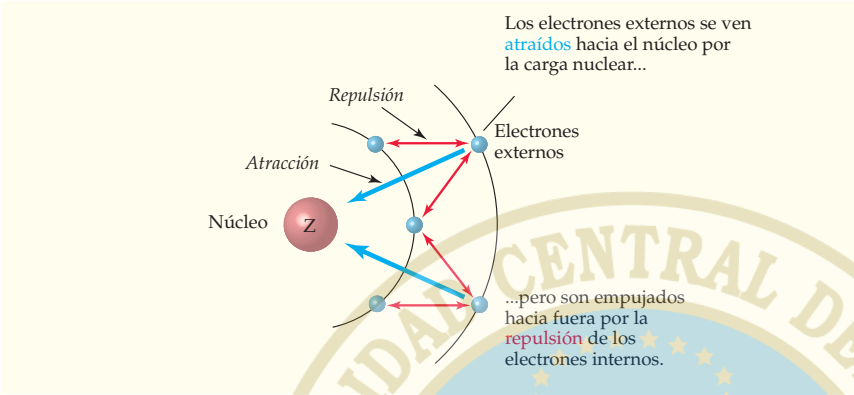
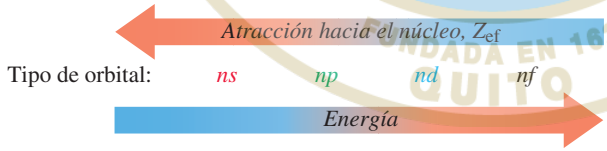


FIGURA 5.16
Origen del apantallamiento del electrón y la Z_{ef}. Los electrones externos sienten una atracción nuclear menor porque los electrones internos los aíslan de la carga completa del núcleo.

¿Cómo afecta el apantallamiento del electrón a las diferencias de energía entre orbitales dentro de un nivel? La respuesta es una consecuencia de las diferencias en las formas de los orbitales. Compare un orbital 2*s* con uno 2*p*, por ejemplo. El orbital 2*s* es esférico y tiene una densidad de probabilidad mayor cerca del núcleo (sección 5.8). Por lo tanto, un electrón en un orbital 2*s* pasa más tiempo cerca del núcleo que uno en un orbital 2*p*, además de que está menos apantallado. Así, un electrón 2*s* siente una Z_{ef} mayor y está atraído con más fuerza por el núcleo y tiene menos energía que un electrón 2*p*. De igual modo, un electrón 3*p* pasa más tiempo cerca del núcleo, siente una Z_{ef} mayor y tiene menos energía que un electrón 3*d*. Por lo general, para cualquier nivel dado, un valor menor del número cuántico del momento angular *l* corresponde a una Z_{ef} mayor y a una menor energía para el electrón.



La idea de que los electrones en distintos orbitales están apantallados de manera diferente y tienen valores distintos de Z_{ef} es muy útil, por lo que recurriremos a ella en varias ocasiones con la finalidad de explicar diversos fenómenos químicos.

5.12 CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS DE ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS

Con lo estudiado hasta ahora, ya se puede dar la descripción electrónica de cada elemento. Si se conocen las energías relativas de los diferentes orbitales, es posible predecir para cada elemento cuáles orbitales están ocupados por electrones, esto es, la **configuración electrónica** del elemento.

El orden en que se llenan los orbitales está determinado por un conjunto de tres reglas, llamado el **principio de *aufbau***, palabra alemana que significa "construcción". En general, cada electrón que se agrega a un átomo ocupa el orbital de menor energía disponible. La configuración de energía más baja se denomina **configuración del estado basal** del átomo. Con frecuencia, varios orbitales tendrán el mismo nivel de energía —por ejemplo, los tres orbitales *p* o los cinco *d* en un subnivel dado. Aquellos orbitales que tienen el mismo nivel de energía se denominan **orbitales degenerados**.

Reglas del principio de aufbau*:*

1. Los orbitales de menor energía se llenan antes que los de mayor energía. En la figura 5.9, página 161, se ilustra el ordenamiento de los niveles de energía para los orbitales.
2. Un orbital sólo puede tener dos electrones, que deben tener espines opuestos. Esta es otra forma de enunciar el principio de exclusión de Pauli (sección 5.10), con énfasis en que en un átomo no puede haber dos electrones con los mismos números cuánticos.
3. Si hay disponibles dos o más orbitales degenerados, un electrón pasa a cada uno hasta que todos estén medio llenos, enunciado que se conoce como la **regla de Hund**. Sólo entonces un segundo electrón llena cada uno de los orbitales. Además, los electrones en cada orbital ocupado de esta manera tienen el mismo valor para su número cuántico de espín.

Regla de Hund Si se hallan disponibles dos o más orbitales con la misma energía, un electrón se coloca en cada uno hasta que todos estén medio llenos. Los electrones en los orbitales medio llenos tienen el mismo valor de su número cuántico de espín.

La regla de Hund es el resultado del hecho de que los electrones se repelen uno al otro, por lo que permanecen tan alejados como les sea posible. No es sorprendente que estén aún más lejos y con menos energía si se encuentran en orbitales diferentes que implican regiones espaciales distintas, que si estuvieran en el mismo orbital ocupando la misma región.

Las configuraciones electrónicas se representan normalmente con el listado del número cuántico *n* y la designación *s*, *p*, *d* o *f* de los orbitales ocupados, comenzando con el de menor energía e indicando la ocupación de cada orbital con un superíndice. A continuación se verán algunos ejemplos para ilustrar cómo se aplican las reglas del principio de *aufbau*.

- **Hidrógeno:** El hidrógeno sólo tiene un electrón, que debe ir en el orbital 1*s* de energía más baja. En consecuencia, la configuración de estado basal del electrón del hidrógeno es $1s^1$.

  H: $1s^1$

- **Helio:** El helio tiene dos electrones, los cuales se acomodan en el orbital de energía más baja, 1*s*. Los dos electrones tienen espines opuestos.

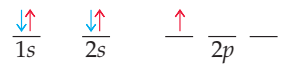
  He: $1s^2$

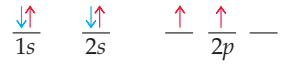
- **Litio y berilio:** Con el orbital 1*s* lleno, el tercero y cuarto electrones se acomodan en el siguiente orbital disponible, 2*s*.

  Li: $1s^2\,2s^1$ **Be:** $1s^2\,2s^2$

- **Boro a neón:** Los seis elementos del boro al neón tienen sus tres orbitales 2*p* llenos. Como estos orbitales 2*p* tienen la misma energía, son degenerados y se llenan de acuerdo con la regla de Hund. Por ejemplo, en el carbono los dos electrones 2*p* están en orbitales diferentes, lo que se especifica de manera arbitraria como $2p_x$, $2p_y$ o $2p_z$ cuando se escribe la configuración electrónica. Se cumple lo mismo para el nitrógeno, cuyos tres electrones 2*p* deben estar en tres orbitales distintos. Aunque por lo general esto no se nota en su configuración electrónica, los orbitales 2*p* del carbono y el nitrógeno, ocupados por un solo electrón, deben tener el mismo valor del número cuántico de espín, ya sea $+1/2$ o $-1/2$.

Por claridad, en ocasiones se especifican configuraciones electrónicas utilizando diagramas de ocupación de orbitales, en los que los electrones se representan con flechas. Los dos valores de los números cuánticos de espín se indican con la punta de la flecha hacia arriba o hacia abajo. Un par hacia arriba y hacia abajo indica que un orbital está lleno, en tanto que una sola flecha hacia arriba (o hacia abajo) indica que un orbital se encuentra medio lleno. Observe en los diagramas para el carbono y el nitrógeno que los orbitales $2p$ degenerados están medio llenos y no llenos, de acuerdo con la regla de Hund, en tanto que el espín del electrón es el mismo en cada uno.

B: $1s^2\,2s^2\,2p^1$ o 

C: $1s^2\,2s^2\,2p_x^1\,2p_y^1$ o 

N: $1s^2\,2s^2\,2p_x^1\,2p_y^1\,2p_z^1$ o 

Del oxígeno al neón, los tres orbitales $2p$ se llenan sucesivamente. Para el flúor y el neón ya no es necesario diferenciar entre los diferentes orbitales $2p$, por lo que simplemente se escribe $2p^5$ y $2p^6$.

O: $1s^2\,2s^2\,2p_x^2\,2p_y^1\,2p_z^1$ o 

F: $1s^2\,2s^2\,2p^5$ o 

Ne: $1s^2\,2s^2\,2p^6$ o 

- **Sodio y magnesio:** A continuación se llena el orbital $3s$, lo que confiere al sodio y al magnesio las configuraciones electrónicas del estado basal que se muestran. Observe que con frecuencia se escriben las configuraciones electrónicas utilizando el símbolo del gas noble del periodo anterior, para indicar los electrones en los niveles llenos y después especificar sólo aquellos electrones en niveles parcialmente llenos.

Configuración del neón

Na: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^1$ o [Ne] $3s^1$

Mg: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2$ o [Ne] $3s^2$

- **Aluminio a argón:** Ahora se llenan los orbitales $3p$, de acuerdo con las mismas reglas utilizadas para llenar los orbitales $2p$ del boro al neón. En vez de identificar explícitamente cuáles de los orbitales $3p$ degenerados están ocupados en el Si, el P y el S, se simplificará la escritura con sólo dar el número total de electrones en el subnivel. Por ejemplo, se escribirá $3p^2$ para el silicio, en vez de $3p_x^1\,3p_y^1$.

Al: [Ne] $3s^2\,3p^1$ **Si:** [Ne] $3s^2\,3p^2$ **P:** [Ne] $3s^2\,3p^3$
S: [Ne] $3s^2\,3p^4$ **Cl:** [Ne] $3s^2\,3p^5$ **Ar:** [Ne] $3s^2\,3p^6$

- **Elementos después del argón:** Al continuar el llenado del subnivel $3p$ en el argón, se encuentra el primer traslape cuando se llena el orbital. En vez de seguir llenando el tercer nivel por medio de poblar los orbitales $3d$, los dos electrones siguientes en el potasio y el calcio van al subnivel 4. Sólo entonces ocurre el llenado del subnivel $3d$ para dar la primera serie de los metales de transición, del escandio al zinc.

K: [Ar] $4s^1$ **Ca:** [Ar] $4s^2$ **Sc:** [Ar] $4s^2\,3d^1 \longrightarrow$ **Zn:** [Ar] $4s^2\,3d^{10}$

En la figura 5.17 se muestran las configuraciones electrónicas de los elementos del estado basal determinadas experimentalmente.

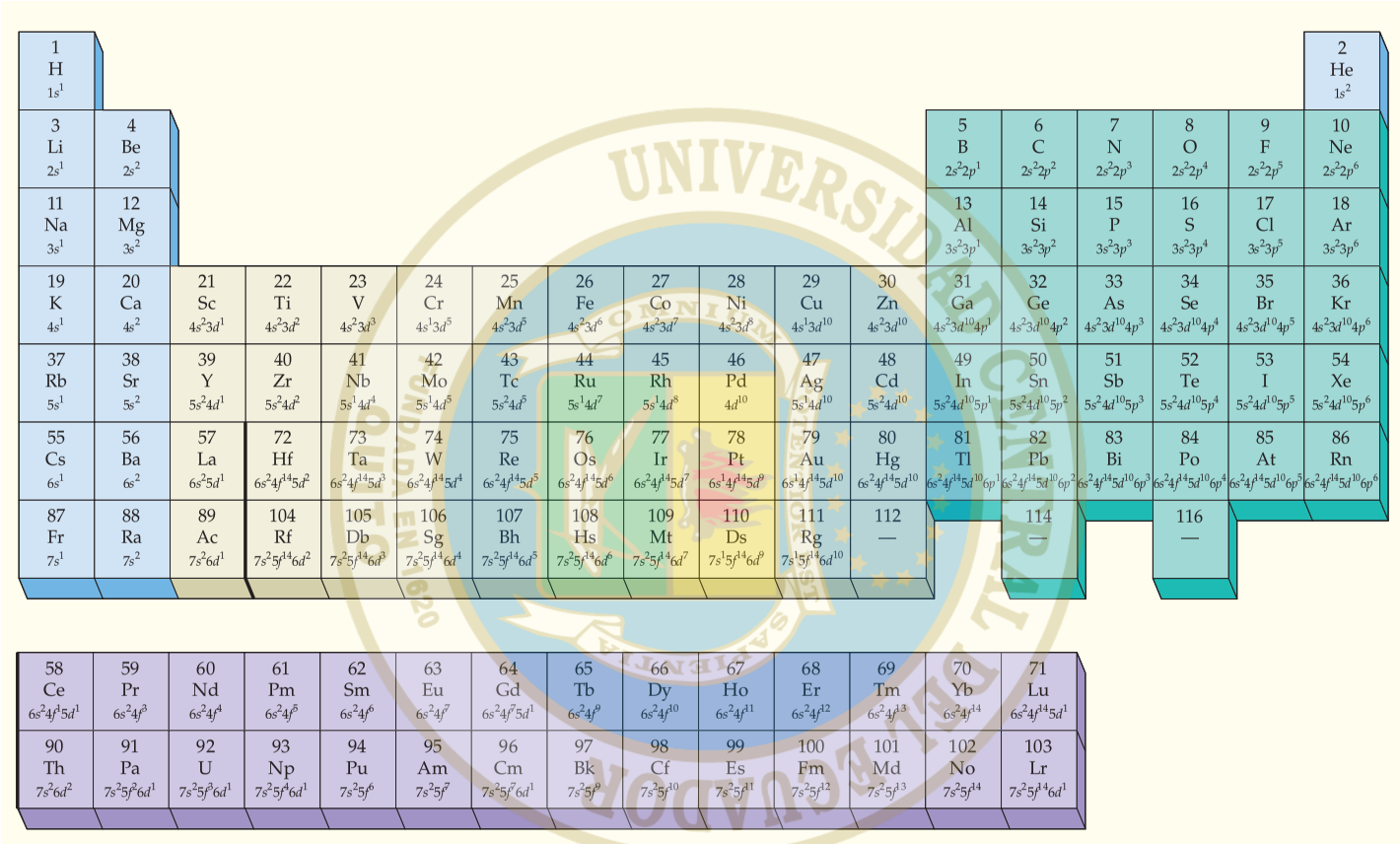


FIGURA 5.17
Configuraciones electrónicas de los elementos en el estado basal de los electrones en el nivel externo.

5.13 ALGUNAS CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS ANÓMALAS

Los lineamientos estudiados en la sección anterior para determinar las configuraciones de estado basal de los electrones funcionan bien, pero no son del todo exactos. La observación cuidadosa de la figura 5.17 indica que 90 configuraciones electrónicas están bien definidas por las reglas, pero 19 son incorrectas.

Es frecuente que las anomalías tengan que ver con la estabilidad inusual de los subniveles, tanto medio llenos como llenos. Por ejemplo, el cromo, para el que se pronosticaría la configuración [Ar]$4s^2 3d^4$, en realidad tiene la configuración [Ar]$4s^1 3d^5$. Al mover un electrón del orbital 4*s* a otro energéticamente similar 3*d*, el cromo intercambia un subnivel lleno ($4s^2$) por dos a medio llenar ($4s^1 3d^5$). Del mismo modo, el cobre, para el que se pronosticaría la configuración [Ar]$4s^2 3d^9$, en realidad tiene la configuración [Ar]$4s^1 3d^{10}$. Al transferir un electrón del orbital 4*s* al 3*d*, el cobre intercambia un subnivel lleno ($4s^2$) por otro diferente lleno ($3d^{10}$) y gana un subnivel medio lleno ($4s^1$).

La mayoría de las configuraciones electrónicas anómalas que se aprecian en la figura 5.17 ocurren en los elementos con números atómicos mayores que $Z = 40$, en los que las diferencias de energía entre los subniveles son pequeñas. En todos los casos, la transferencia de un electrón de un subnivel a otro reduce la energía total del átomo debido a la disminución de repulsiones entre un electrón y otro.

▸ **PROBLEMA 5.17** Observe las configuraciones electrónicas en la figura 5.17 e identifique las 19 anómalas.

5.14 LAS CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS Y LA TABLA PERIÓDICA

¿Por qué son tan importantes las configuraciones electrónicas y qué tienen que ver con la tabla periódica? Las respuestas surgen cuando se observa con cuidado la figura 5.17. Al centrarse sólo en los electrones del nivel más externo, llamado **capa de valencia**, *todos los elementos en un grupo dado de la tabla periódica tienen configuraciones similares de electrones en la capa de valencia* (tabla 5.3). Por ejemplo, los elementos del grupo 1A tienen una configuración s^1 en la capa de valencia; los del grupo 2A, una configuración s^2; el grupo de elementos 3A tiene configuración $s^2 p^1$; y así sucesivamente para cada grupo de la tabla periódica (excepto para el pequeño número de anomalías). Además, como los electrones en la capa de valencia son los más externos, son los más importantes para determinar las propiedades de un elemento, lo que explica por qué los elementos de un grupo dado de la tabla periódica tienen un comportamiento químico similar.

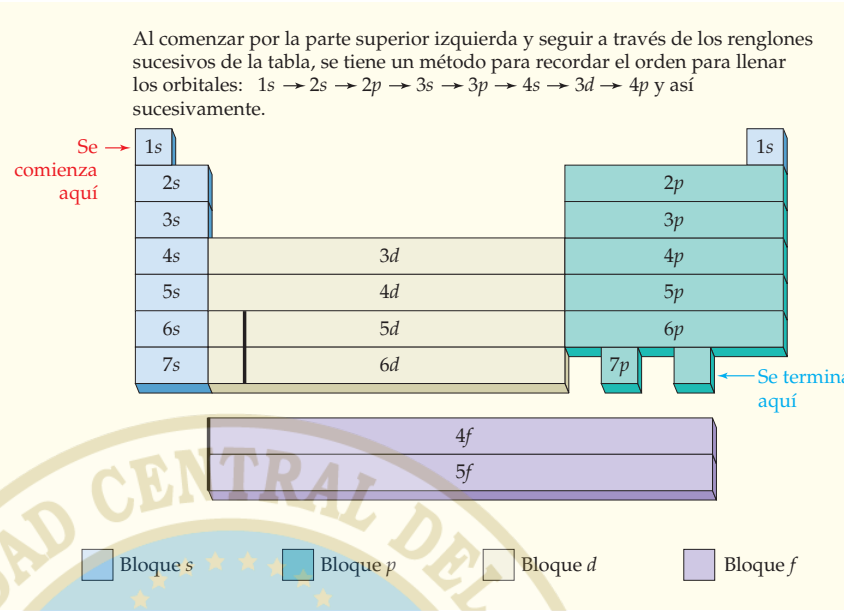
TABLA 5.3 Configuraciones electrónicas de la capa de valencia de los grupos representativos de los elementos

Grupo	Configuración electrónica de la capa de valencia	
1A	ns^1	(1en total)
2A	ns^2	(2 en total)
3A	$ns^2\,np^1$	(3 en total)
4A	$ns^2\,np^2$	(4 en total)
5A	$ns^2\,np^3$	(5 en total)
6A	$ns^2\,np^4$	(6 en total)
7A	$ns^2\,np^5$	(7 en total)
8A	$ns^2\,np^6$	(8 en total)

La tabla periódica se divide en cuatro regiones o bloques de elementos, de acuerdo con los orbitales que se llenan (figura 5.18). Los elementos del grupo 1A y del 2A, en el lado izquierdo de la tabla, se denominan **elementos del bloque *s***, porque son el resultado de llenar un orbital *s*; los elementos de los grupos 3A a 8A, en el lado derecho de la tabla, son los **elementos del bloque *p***, ya que son el resultado de llenar los orbitales *p*; los elementos del **bloque *d*** de los metales de transición, ubicados en medio de la tabla, son el resultado de llenar los orbitales *d*; y los **elementos del bloque *f*** de los lantánidos/actínidos, que aparecen en la parte inferior de la tabla, son el resultado de llenar los orbitales *f*.

Si se piensa en la tabla periódica, como aparece en la figura 5.18, se tiene una forma útil para recordar el orden en que se llenan los orbitales. Al comenzar por la esquina superior izquierda de la tabla y seguir por los renglones sucesivos, se obtiene de manera automática el orden correcto para llenar los orbitales. El primer renglón de la tabla periódica, por ejemplo, sólo contiene los dos elementos del bloque *s*, H y He, por lo que se llena primero el primer orbital *s* disponible (1*s*). El segundo renglón comienza con dos elementos del bloque *s* (Li y Be) y continúa con seis elementos del bloque *p* (B a Ne), por lo que se llena el siguiente orbital *s* disponible (2*s*) y después el primer *p* (2*p*). El tercer renglón es similar al segundo, por lo que se llenan los orbitales 3*s* y 3*p*. El cuarto renglón comienza de nuevo con dos elementos del bloque *s* (K y Ca), pero va seguido por 10 elementos del bloque *d* (Sc a Zn) y seis del bloque *p* (Ga a Kr). Entonces, el orden de llenado de los

FIGURA 5.18
Bloques de la tabla periódica que corresponden al llenado de las diferentes clases de orbitales.



orbitales es 4*s* seguido de los primeros orbitales *d* disponibles (3*d*) y después por los del 4*p*. Al recorrer los renglones sucesivos de la tabla periódica se obtiene el orden completo de llenado:

$$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow 5f \rightarrow 6d \rightarrow 7p$$

EJEMPLO RESUELTO 5.10

ASIGNACIÓN DE UNA CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA DEL ESTADO BASAL A UN ÁTOMO

Escriba la configuración electrónica del estado basal del arsénico, $Z = 33$, y dibuje un diagrama de llenado de orbitales representando a los electrones como flechas hacia arriba o hacia abajo.

ESTRATEGIA

Piense en que la tabla periódica tiene bloques de elementos *s*, *p*, *d* y *f*, como se ilustra en la figura 5.18. Se comienza con el hidrógeno en la parte superior izquierda y se llenan orbitales hasta que se hayan agregado 33 electrones. Recuerde que sólo dos electrones pueden ir en un orbital y que cada uno de los orbitales degenerados debe contener un electrón, antes de llenar cualquier otro.

SOLUCIÓN

As: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^{10}\,4p^3$ o [Ar] $4s^2\,3d^{10}\,4p^3$

Un diagrama de llenado de orbitales representa a los electrones como flechas. Observe que los tres electrones 4*p* tienen el mismo espín:

As: [Ar] $\underset{4s}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{3d}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{}{\uparrow}$ $\underset{4p}{\uparrow}$ $\underset{}{\uparrow}$

EJEMPLO RESUELTO DE CONCEPTO CLAVE 5.11

IDENTIFICACIÓN DE UN ÁTOMO A PARTIR DE SU CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA DEL ESTADO BASAL

Identifique el átomo que tiene la siguiente configuración electrónica en el estado basal:

[Kr] $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ ___ ___ ___

continúa en la siguiente página

ESTRATEGIA

Una forma de resolver este problema es analizar la configuración electrónica e identificar a qué átomo corresponde. De manera alternativa, es posible contar los electrones; esto nos daría el número atómico del átomo.

SOLUCIÓN

El átomo se encuentra en el quinto renglón porque su configuración electrónica en el estado basal sigue al kriptón y tiene la configuración $5s^2 4d^5$, que lo identifica como el tecnecio. En forma alternativa, tiene 36 + 7 = 43 electrones y es el elemento con $Z = 43$.

PROBLEMA 5.18 Indique las configuraciones electrónicas del estado basal para los siguientes átomos, luego dibuje los diagramas de llenado de orbitales para los incisos **a)** a **c)**.

a) Ti ($Z = 22$)
b) Zn ($Z = 30$)
c) Sn ($Z = 50$)
d) Pb ($Z = 82$)

PROBLEMA 5.19 ¿Cuál es una configuración electrónica probable del estado basal para el *ion* sodio, Na^+, que se forma por la pérdida de un electrón de un átomo neutro de sodio? ¿Cuál es una probable configuración electrónica de estado basal para el ion cloro, Cl^-, el cual se forma al agregar un electrón a un átomo neutro de cloro?

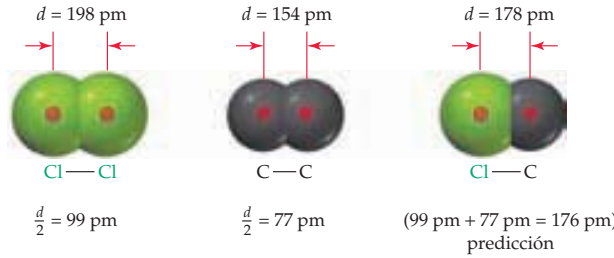
PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 5.20 Identifique al átomo que tiene la siguiente configuración electrónica en el estado basal:

[Ar] 

5.15 LAS CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS Y LAS PROPIEDADES PERIÓDICAS: RADIOS ATÓMICOS

Una de las muchas propiedades periódicas de los elementos que pueden explicarse mediante las configuraciones electrónicas es el tamaño o radio atómico. Tal vez se pregunte cómo se puede hablar de un tamaño definido para un átomo, luego de que en la sección 5.8 se afirmó que las nubes de electrones alrededor de los átomos no tienen fronteras específicas. Lo que comúnmente se hace es definir el radio de un átomo como la mitad de la distancia entre el núcleo de dos átomos idénticos que están enlazados. Por ejemplo, en la molécula de Cl_2, la distancia entre los dos núcleos de cloro es de 198 pm; en el diamante (carbono elemental), la distancia entre dos átomos de carbono es de 154 pm. Entonces, se dice que el radio atómico del cloro es la mitad de la distancia Cl-Cl, o 99 pm, y que el radio atómico del carbono es la mitad de la distancia C-C, o 77 pm.

Es posible comprobar la exactitud de los radios atómicos asegurándose de que los valores asignados son aditivos. Por ejemplo, como el radio atómico del Cl es de 99 pm y el radio atómico del C es de 77 pm, la distancia entre los núcleos de Cl y C, cuando estos dos átomos se enlazan, es aproximadamente de 99 pm + 77 pm, o 176 pm. De hecho, la distancia medida entre el cloro y el carbono en la molécula del clorometano (CH_3Cl) es de 178 pm, notablemente cerca del valor esperado.



Como se observa en la figura 5.19 y gráficamente en la figura 5.1 de la página 147, la comparación del radio atómico con el número atómico muestra un patrón de valores máximos y mínimos. El radio atómico se incrementa conforme se desciende en un grupo de la tabla periódica (por ejemplo, Li < Na < K < Rb < Cs), pero disminuye de izquierda a derecha a lo largo de un renglón (por ejemplo, Na > Mg > Al > Si > P > S > Cl).

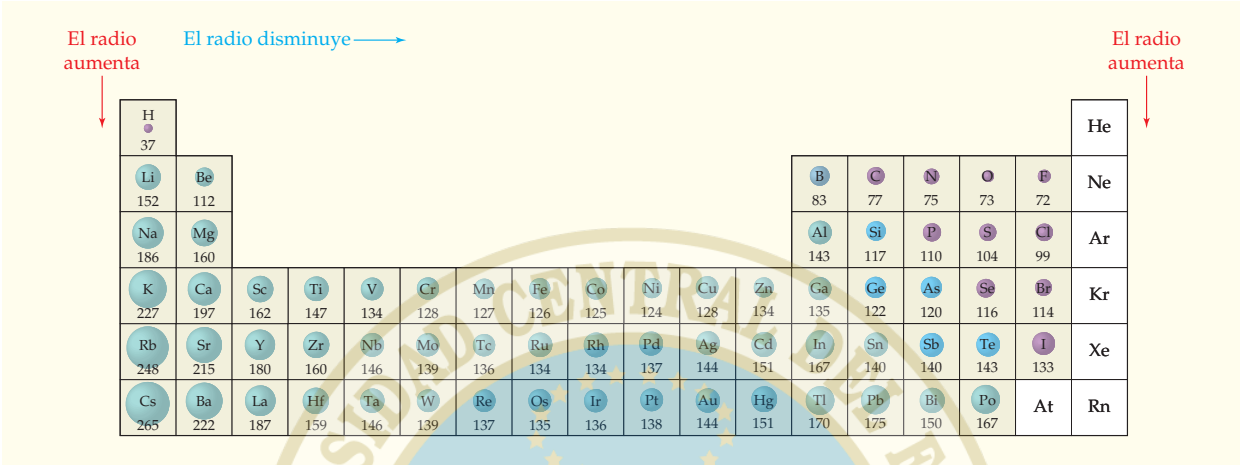


FIGURA 5.19
Radios atómicos de los elementos en picómetros.

El aumento del radio al descender en un grupo de la tabla periódica ocurre porque se ocupan orbitales sucesivamente mayores de la capa de valencia. Por ejemplo, en el Li el nivel más externo es el segundo ($2s^1$); en el Na es el tercero ($3s^1$); en el K es el cuarto ($4s^1$); y así sucesivamente hasta el Rb($5s^1$), Cs ($6s^1$) y Fr ($7s^1$). Como se ocupan niveles más grandes, los radios atómicos también son más grandes.

La disminución del radio atómico de izquierda a derecha a través de un periodo de la tabla periódica ocurre por el incremento en la carga nuclear efectiva para los electrones de la capa de valencia. Como se vio en la sección 5.11, Z_{ef}, la carga nuclear efectiva que realmente percibe un electrón, es menor que la carga nuclear verdadera Z gracias al fenómeno de apantallamiento que ocasionan los otros electrones del átomo. La intensidad del efecto pantalla que siente un electrón depende tanto del nivel como del subnivel de los demás electrones con los cuales interactúa. Como regla general, un electrón de la capa de valencia está:

- Fuertemente apantallado por los electrones en los niveles internos, los cuales están más cerca del núcleo.
- Ligeramente apantallado por los otros electrones que están en el mismo nivel, de acuerdo con el orden $s > p > d > f$.
- Débilmente apantallado por los electrones del mismo subnivel, que están a la misma distancia del núcleo.

Por ejemplo, al avanzar por el tercer periodo, del Na al Ar, cada electrón adicional se agrega al mismo nivel (desde el $3s^1$ para el Na hasta el $3s^23p^6$ para el Ar). Como los electrones en un mismo nivel están aproximadamente a la misma distancia del núcleo, son relativamente ineficaces para apantallarse uno a otro. No obstante, al mismo tiempo se incrementa la carga nuclear Z de +11 para el Na hasta +18 para el Ar. Entonces, la carga nuclear *efectiva* para los electrones de la capa de valencia aumenta conforme se avanza en un periodo, lo cual ocasiona que todos los electrones de valencia estén más cerca del núcleo y que el radio atómico se reduzca de forma progresiva (figura 5.20).

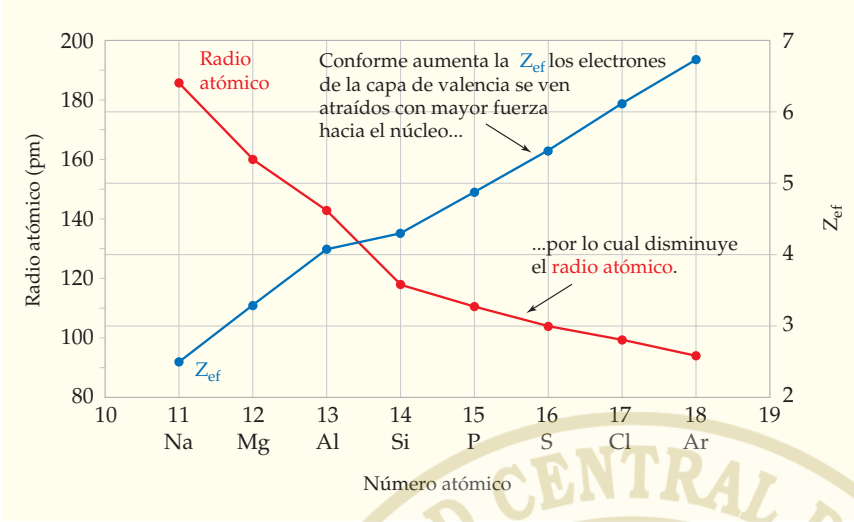


FIGURA 5.20
Gráficas del radio atómico y Z_{ef} calculada para el electrón de más alta energía contra el número atómico.

PROBLEMA 5.21 ¿Cuál átomo de cada uno de los siguientes pares se esperaría que fuera más grande? Explique su respuesta.

a) Mg o Ba **b)** W o Au **c)** Si o Sn **d)** Ce o Lu

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Interludio

Luces fluorescentes compactas: Ahorro de energía por medio del espectro atómico de líneas



▲ Las bombillas fluorescentes compactas, como las que aquí se muestran, constituyen una forma mucho más eficiente de iluminar una casa que las bombillas incandescentes comunes.

En la bombilla incandescente estándar que se ha utilizado por más de un siglo, una corriente eléctrica pasa a través de un filamento delgado de tungsteno, el cual se calienta y comienza a brillar. A pesar de su larga historia, la bombilla incandescente es un dispositivo sumamente ineficiente. En realidad, sólo alrededor del 5% de la energía eléctrica que consume la bombilla se convierte en luz, el 95% restante se transforma en calor. Por eso es que muchos hogares y negocios están reemplazando sus bombillas incandescentes con las modernas y compactas bombillas fluorescentes, en un esfuerzo por ahorrar energía. (No es que las bombillas fluorescentes sean sumamente eficientes —sólo cerca del 20% de la energía que consumen se convierte en luz—, pero aun así son cuatro veces mejores que los incandescentes).

En esencia, una bombilla fluorescente compacta es una variación del tubo de rayos catódicos como el que se describe en la sección 2.3. La bombilla tiene dos partes principales: un tubo de vidrio lleno de argón, que contiene una pequeña cantidad de vapor de mercurio, y una balastra electrónica, que proporciona una corriente controlada de alto voltaje. La corriente pasa a través de un filamento, que se calienta y emite un flujo de electrones a través del tubo. Algunos de los electrones que fluyen chocan con los átomos de mercurio, les transfieren una gran cantidad de energía cinética y éstos, ya excitados, se desplazan a orbitales de mayor energía. Por último, se liberan fotones cuando los electrones de mercurio excitados van de regreso a su estado basal, lo que genera un espectro atómico de líneas.

Algunos fotones emitidos por los átomos de mercurio excitados se encuentran en el intervalo visible del espectro electromagnético y contribuyen a formar la luz que vemos, pero la mayoría de ellos están en el intervalo correspondiente al ultravioleta, a 254 nm y 185 nm, por lo que son invisibles para nuestros ojos. Para capturar esta energía ultravioleta, el interior de las bombillas fluorescentes está recubierto de *fósforo*, una sustancia que absorbe la luz ultravioleta y vuelve a emitir la energía en forma de luz visible. Como resultado, las bombillas fluorescentes desperdician mucho menos energía que las incandescentes.

Para la luz fluorescente se emplean muchos tipos de fósforo, cada uno de los cuales emite luz visible de distinto color. Comúnmente se utiliza una mezcla llamada *trifosfórica* que consiste en varios óxidos metálicos complejos y de ciertos iones de tierras raras: $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (emite luz roja), $CeMgAl_{11}O_{19}:Tb^{3+}$ (emite luz verde) y $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ (emite luz azul). El color final que resulta lo gradúa el fabricante según lo deseado, pero lo común es que las tres emisiones se distribuyan en partes iguales en el espectro visible, lo que genera un color que nuestros ojos perciben como luz blanca natural.

PROBLEMA 5.22 ¿Cómo se produce el espectro atómico de líneas la luz que emiten las bombillas fluorescentes?

PROBLEMA 5.23 ¿Por qué las bombillas fluorescentes son más eficientes en cuanto al uso de energía que las incandescentes?

RESUMEN

Entender la naturaleza de los átomos y de las moléculas comienza con la comprensión de la luz y de otras clases de **energía electromagnética**, que constituyen el **espectro electromagnético**. Una onda electromagnética viaja a través del vacío a la rapidez de la luz (c) y está caracterizada por su **frecuencia (ν)**, **su longitud de onda (λ)** y su **amplitud**. A diferencia de la luz blanca del Sol, que consiste en una distribución casi continua de longitudes de onda, la luz que emite un átomo excitado consiste sólo en algunas longitudes de onda discretas, el llamado **espectro de líneas**. Las longitudes de onda observadas corresponden a diferencias específicas de energía entre las energías de los diferentes orbitales.

El espectro atómico de líneas se origina porque la energía electromagnética ocurre sólo en cantidades discretas o **cuantos**. Así como la luz se comporta en ciertos aspectos como una corriente de partículas pequeñas (**fotones**), también los electrones y otras unidades diminutas de materia se comportan en ciertos aspectos como ondas. La longitud de onda de una partícula de masa m que viaja a una velocidad v está dada por la **ecuación de De Broglie**, $\lambda = h/mv$, donde h es la constante de Planck.

El **modelo de la mecánica cuántica** propuesto en 1926 por Erwin Schrödinger, describe un átomo mediante una ecuación matemática similar a la que se emplea para describir el movimiento de una onda. El comportamiento de cada electrón en un átomo se caracteriza por una **función de onda**, u **orbital**, cuyo cuadrado define la probabilidad de encontrar al electrón en un espacio determinado. Cada función de onda tiene un conjunto de tres parámetros llamados **números cuánticos**. El **número cuántico principal n** define el tamaño del orbital; el **número cuántico del momento angular l** define la forma del orbital y el **número cuántico magnético m_l** define la orientación espacial del mismo. En un átomo de hidrógeno, el cual contiene sólo un electrón, la energía de un orbital sólo depende de n. En un átomo polielectrónico la energía de un orbital depende tanto de n como de l. Además, el **número cuántico del espín m_s** especifica el espín del electrón como $+1/2$ o $-1/2$.

Los orbitales se agrupan en **niveles** sucesivos, o capas, de acuerdo con su número cuántico principal n. Dentro de un nivel, los orbitales se agrupan en los **subniveles** s, p, d y f, de acuerdo con sus números cuánticos del momento angular l. Un orbital en un subnivel s es esférico, en un subnivel p tiene forma de pera, y cuatro de los cinco orbitales en un subnivel d tienen forma de trébol.

La **configuración electrónica del estado basal** de un átomo polielectrónico se obtiene siguiendo la serie de reglas llamadas **principio de *aufbau***.

1. Se llenan primero los orbitales de menor energía.
2. Cada orbital sólo puede llenarse con electrones de espín opuesto (**principio de exclusión de Pauli**).
3. Si dos o más orbitales tienen igual energía (son **degenerados**), cada uno debe ocuparse a la mitad antes de que cualquiera de ellos se llene (**regla de Hund**).

La tabla periódica es el principio organizador más importante de la química. Es de gran utilidad predictiva porque los elementos de cada grupo tienen **configuraciones electrónicas de la capa de valencia** similares, por lo que sus propiedades son semejantes. El radio atómico de los elementos también presenta variaciones periódicas de acuerdo con la posición que ocupan en la tabla. El radio atómico aumenta conforme se desciende en un grupo, porque aumenta n, y disminuye de izquierda a derecha a través de un periodo debido a que se incrementa la **carga nuclear efectiva (Z_{ef})**.

TÉRMINOS CLAVE

amplitud *151*
capa de valencia *173*
carga nuclear efectiva (Z_{ef}) *169*
configuración electrónica *169*
configuración electrónica del estado basal *170*
cuanto *156*
degenerado *170*
ecuación de Balmer-Rydberg *153*
ecuación de De Broglie *157*
elemento del bloque *d* *173*
elemento del bloque *f* *173*
elemento del bloque *p* *173*
elemento del bloque *s* *173*
energía electromagnética *149*
espectro de líneas *152*
espectro electromagnético *149*
fotón *155*
frecuencia (ν) *150*
función de onda *160*
hertz (Hz) *151*
longitud de onda (λ) *151*
modelo de la mecánica cuántica *158*
nivel *160*
nodo *163*
número cuántico *160*
número cuántico angular (l) *160*
número cuántico de espín (m_s) *168*
número cuántico magnético (m_l) *161*
número cuántico principal (n) *160*
orbital *160*
principio de *aufbau* *170*
principio de exclusión de Pauli *168*
principio de incertidumbre de Heisenberg *158*
regla de Hund *170*
subnivel *160*

PROBLEMAS DE CONCEPTOS CLAVE

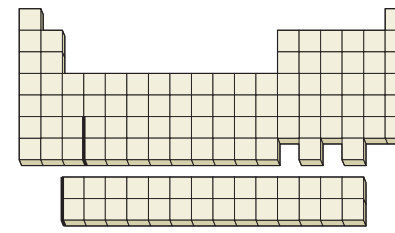
Los problemas 5.1 a 5.23 aparecen en el interior del capítulo.

5.24 ¿En qué parte de la ilustración en blanco de la tabla periódica aparecen los elementos que satisfacen las siguientes descripciones?

a) Elementos con configuración electrónica del estado basal de la capa de valencia $ns^2\,np^5$

b) Elemento cuyo cuarto nivel contiene dos electrones p

c) Elemento con configuración electrónica del estado basal: [Ar] $4s^2\,3d^{10}\,4p^5$



5.25 ¿En qué zona de la tabla periódica aparecen los elementos que satisfacen las siguientes descripciones?

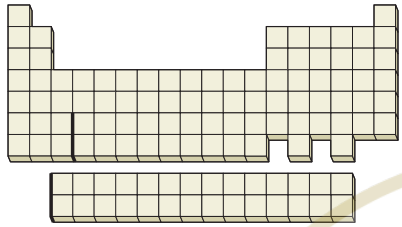
a) Elementos con electrones cuyo número cuántico principal más grande es $n = 4$

b) Elementos con configuración electrónica del estado basal de la capa de valencia $ns^2\,np^3$

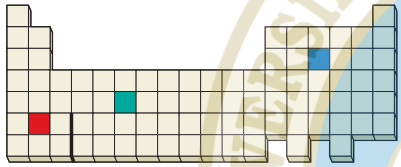
c) Elementos que sólo tienen un electrón p desapareado

d) Elementos del bloque d

e) Elementos del bloque p



5.26 Uno de los elementos que se muestran en la siguiente tabla periódica tiene una configuración electrónica del estado basal anómala. ¿Cuál es (el rojo, el azul o el verde) y por qué?

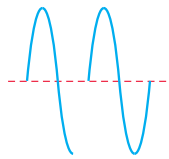


5.27 A continuación se representan dos ondas electromagnéticas.

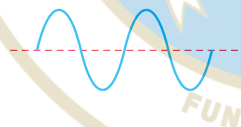
a) ¿Cuál tiene la mayor intensidad?

b) ¿Cuál corresponde a una radiación de mayor energía?

c) ¿Cuál representa a la luz amarilla y cuál a la radiación infrarroja?



a)



b)

5.28 ¿Qué átomo tiene el siguiente diagrama de llenado de orbitales?



5.29 El siguiente diagrama de llenado de orbitales representa un estado excitado en vez del estado basal de un átomo. Identifique el átomo e indique su configuración electrónica basal.

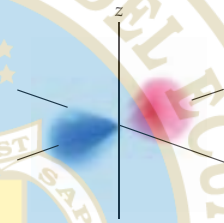


5.30 ¿Cuál de las siguientes tres esferas representa a un átomo de Ca, cuál a uno de Sr y cuál a uno de Br?



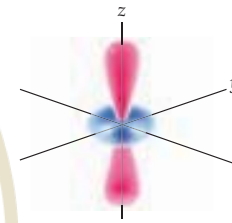
$r = 215$ pm $r = 114$ pm $r = 197$ pm

5.31 Identifique cada uno de los orbitales siguientes, luego señale sus respectivos números cuánticos n y l.



(en el tercer nivel)

a)



(en el cuarto nivel)

b)

PROBLEMAS POR SECCIONES

Energía electromagnética (sección 5.2)

5.32 ¿Cuál tiene la mayor frecuencia, la luz roja o la violeta? ¿Cuál tiene la mayor longitud de onda? ¿Cuál posee la mayor energía?

5.33 ¿Cuál tiene mayor frecuencia, la luz infrarroja o la ultravioleta? ¿Cuál tiene la longitud de onda más larga? ¿Cuál tiene mayor energía?

5.34 ¿Cuál es la longitud de onda (en metros) de la luz ultravioleta, con $\nu = 5.5 \times 10^{15}\ s^{-1}$?

5.35 ¿Cuál es la frecuencia de una microonda, con $\lambda = 4.33 \times 10^{-3}$ m?

5.36 Calcule las energías de las siguientes ondas (en kilojoules por mol) y señale cuál de cada par tiene el valor más grande.

a) Una onda de radio de FM de 99.5 MHz y una de radio de AM de 1150 kHz

b) Rayos X con $\lambda = 3.44 \times 10^{-9}$ m y una microonda con $\lambda = 6.71 \times 10^{-2}$ m

5.37 Los escáneres corporales de IRM (imágenes de resonancia magnética) que se usan en los hospitales operan con energía de radiofrecuencia de 400 MHz. ¿A cuánta energía corresponde esto en kilojoules por mol?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SAPIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

5.38 ¿Cuál es la longitud de onda (en metros) de los fotones con las siguientes energías? ¿En qué región del espectro electromagnético aparecen?
a) 90.5 kJ/mol
b) 8.05×10^{-4} kJ/mol
c) 1.83×10^{3} kJ/mol

5.39 ¿Cuál es la energía de cada uno de los siguientes fotones, en kilojoules por mol?
a) $\nu = 5.97 \times 10^{19}\ s^{-1}$
b) $\nu = 1.26 \times 10^{6}\ s^{-1}$
c) $\lambda = 2.57 \times 10^{2}$ m

5.40 Los protones y los electrones reciben energías muy altas en los aceleradores de partículas. ¿Cuál es la longitud de onda (en metros) de un electrón (masa = 9.11×10^{-31} kg) que ha sido acelerado al 99% de la rapidez de la luz? ¿En qué región del espectro electromagnético se localiza esta longitud de onda?

5.41 ¿Cuál es la longitud de onda (en metros) de un protón (masa = 1.673×10^{-24} g) que se ha acelerado al 25% de la rapidez de la luz? ¿Cuál es la zona del espectro electromagnético en que se encuentra esa longitud de onda?

5.42 ¿Cuál es la longitud de onda de De Broglie (en metros) de una pelota de béisbol que pesa 145 g y viaja a 156 km/h?

5.43 ¿Cuál es la longitud de onda de De Broglie (en metros) de un mosquito que pesa 1.55 mg y vuela a 1.38 m/s?

5.44 ¿Con qué rapidez (en metros por segundo) debe viajar una pelota de béisbol de 145 g para tener una longitud de onda de De Broglie de 0.500 nm?

5.45 ¿Qué velocidad necesitaría un electrón (masa = 9.11×10^{-31} kg) para que su longitud de onda de De Broglie fuera la de la luz roja (750 nm)?

Espectros atómicos (sección 5.3)

5.46 De acuerdo con la ecuación para el espectro de línea de Balmer para el hidrógeno, un valor de $n = 3$ da una línea espectral roja en 656.3 nm, uno de $n = 4$ da una línea verde en 486.1 nm, y otro de $n = 5$ da una línea azul a 434.0 nm. Calcule la energía (en kilojoules por mol) de la radiación correspondiente a cada una de esas líneas espectrales.

5.47 De acuerdo con los valores mencionados en el problema 5.46, las diferencias en la longitud de onda entre las líneas en la serie de Balmer se hacen más pequeñas conforme n se hace más grande. En otras palabras, las longitudes de onda convergen hacia un valor mínimo a medida que n se hace muy grande. ¿En qué longitud de onda (en nanómetros) convergen las líneas?

5.48 La longitud de onda de la luz en la que converge la serie de Balmer (problema 5.47) corresponde a la cantidad de energía requerida para eliminar por completo un electrón del segundo nivel de un átomo de hidrógeno. Calcule esta energía en kilojoules por mol.

5.49 Las líneas en la serie de Brackett del espectro del hidrógeno son ocasionadas por la emisión de energía que acompaña la transición de un electrón de los niveles externos al cuarto nivel. Las líneas se calculan mediante la ecuación de Balmer-Rydberg:

$$\frac{1}{\lambda} = R\left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right]$$

donde $m = 4$, $R = 1.097 \times 10^{-2}\ nm^{-1}$ y n es un entero mayor que 4. Calcule las longitudes de onda (en nanómetros) y las energías (en kilojoules por mol) de las dos primeras líneas en la serie de Brackett. ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentran?

5.50 Los átomos de sodio emiten luz con una longitud de onda de 330 nm cuando un electrón se mueve de un orbital 4*p* a uno 3*s*. ¿Cuál es la diferencia de energía entre los orbitales en kilojoules por mol?

5.51 Los átomos de rubidio excitados emiten luz roja con $\lambda = 795$ nm. ¿Cuál es la diferencia de energía (en kilojoules por mol) entre los orbitales que dan lugar a esta emisión?

Orbitales y números cuánticos (secciones 5.7 y 5.8)

5.52 ¿Cuáles son los cuatro números cuánticos y qué especifica cada uno?

5.53 ¿Cuál es el principio de incertidumbre de Heisenberg y cómo afecta nuestra descripción de la estructura atómica?

5.54 ¿Por qué tenemos que usar un valor arbitrario, como 95%, para determinar las limitaciones espaciales de un orbital?

5.55 ¿Cuántas superficies nodales tiene un orbital 4*s*? Dibuje una representación de corte transversal de un orbital 4*s* que muestre los nodos y las regiones de máxima probabilidad de que haya un electrón. Véase la figura 5.10.

5.56 ¿Qué significa el término carga nuclear efectiva, Z_{ef}, y a qué se debe?

5.57 ¿Cómo surgen las diferencias de energía entre los orbitales 3*s*, 3*p* y 3*d* en átomos polielectrónicos debido al efecto pantalla?

5.58 Indique cuáles son las combinaciones permitidas de los números cuánticos para cada uno de los siguientes electrones:
a) Un electrón 4*s*
b) Un electrón 3*p*
c) Un electrón 5*f*
d) Un electrón 5*d*

5.59 Mencione a qué orbital pertenecen los electrones que tienen los siguientes números cuánticos:
a) $n = 3, l = 0, m_l = 0$
b) $n = 2, l = 1, m_l = -1$
c) $n = 4, l = 3, m_l = -2$
d) $n = 4, l = 2, m_l = 0$

5.60 ¿Cuáles de las siguientes combinaciones de números cuánticos no están permitidas? Explique sus respuestas.
a) $n = 3, l = 0, m_l = -1$
b) $n = 3, l = 1, m_l = 1$
c) $n = 4, l = 4, m_l = 0$

5.61 ¿Cuál de las siguientes combinaciones de números cuánticos se refiere a un electrón del átomo de cobalto en su estado basal (Z = 27)?
a) $n = 3, l = 0, m_l = 2$
b) $n = 4, l = 2, m_l = -2$
c) $n = 3, l = 1, m_l = 0$

5.62 ¿Cuál es el número máximo de electrones en un átomo cuyos electrones de máxima energía tienen como número cuántico principal $n = 5$?

5.63 ¿Cuál es el número máximo de electrones en un átomo cuyos electrones de máxima energía tienen como número cuántico principal $n = 4$ y como número cuántico para el momento angular $l = 0$?

5.64 Utilice el principio de incertidumbre de Heisenberg para calcular la incertidumbre (en metros) en la posición de una abeja que pesa 0.68 g y viaja a una velocidad de 0.85 m/s. Suponga que la incertidumbre en la velocidad es de 0.1 m/s.

5.65 La masa de un átomo de helio es 4.0026 uma y su velocidad promedio a 25 °C es de 1.36×10^{3} m/s. ¿Cuál es la incertidumbre (en metros) en la posición de ese átomo si la incertidumbre en su velocidad es del 1%?

Configuraciones electrónicas (secciones 5.11 a 5.13)

5.66 ¿Por qué el número de elementos en periodos sucesivos de la tabla periódica se incrementa según la progresión 2, 8, 18, 32?

5.67 De los cuatro números cuánticos, ¿cuáles son los dos que determinan el nivel de energía de un orbital en un átomo polielectrónico?

5.68 ¿Cuál es el orbital que tiene la mayor energía en cada uno de los siguientes pares?

a) 5*p* o 5*d*
b) 4*s* o 3*p*
c) 6*s* o 4*d*

5.69 En cada una de las siguientes listas, ordene los orbitales para un átomo polielectrónico en orden creciente de energía:

a) 4*d*, 3*p*, 2*p*, 5*s*
b) 2*s*, 4*s*, 3*d*, 4*p*
c) 6*s*, 5*p*, 3*d*, 4*p*

5.70 De acuerdo con el principio de *aufbau*, ¿cuál es el orbital que se llena inmediatamente *después* de cada uno de los siguientes en un átomo polielectrónico?

a) 4*s* **b)** 3*d*
c) 5*f* **d)** 5*p*

5.71 De acuerdo con el principio de *aufbau*, ¿cuál orbital se llena inmediatamente *antes* de cada uno de los siguientes?

a) 3*p* **b)** 4*p*
c) 4*f* **d)** 5*d*

5.72 Indique cuáles son las configuraciones electrónicas del estado basal esperadas para los siguientes elementos:

a) Ti **b)** Ru
c) Sn **d)** Sr
e) Se

5.73 Escriba las configuraciones electrónicas del estado basal esperadas para los átomos cuyos números atómicos son los siguientes:

a) $Z = 55$ **b)** $Z = 40$
c) $Z = 80$ **d)** $Z = 62$

5.74 Dibuje diagramas de llenado de orbitales para los siguientes átomos. Denote cada electrón con una flecha hacia arriba o hacia abajo y use la abreviatura del gas noble precedente para representar los electrones de los niveles internos.

a) Rb **b)** W
c) Ge **d)** Zr

5.75 Elabore diagramas de llenado de orbitales para átomos con los siguientes números atómicos. Represente cada electrón con una flecha hacia arriba o hacia abajo y utilice la abreviación del gas noble precedente para representar los electrones del nivel interno.

a) $Z = 25$ **b)** $Z = 56$
c) $Z = 28$ **d)** $Z = 47$

5.76 Ordene los electrones de los siguientes orbitales de acuerdo con su capacidad de apantallamiento: 4*s*, 4*d*, 4*f*.

5.77 Ordene los siguientes elementos, en orden creciente de Z_{ef}: Ca, Se, Kr, K.

5.78 ¿Cuál es la configuración electrónica del estado basal esperada para el elemento recientemente descubierto con $Z = 116$?

5.79 ¿Cuáles son el número atómico y la configuración electrónica del estado basal esperados para el elemento aún no descubierto que está inmediatamente debajo del Fr en la tabla periódica?

5.80 ¿Cuántos electrones no apareados están presentes en cada uno de los siguientes átomos en estado basal?

a) O **b)** Si
c) K **d)** As

5.81 Identifique los siguientes átomos:

a) Tiene la configuración electrónica del estado basal [Ar] $3d^{10}\,4s^2\,4p^1$.
b) Su configuración electrónica del estado basal es [Kr]$4d^{10}$.

5.82 ¿Para cuál número atómico es probable que comience el llenado del orbital *g*?

5.83 Suponga que los orbitales *g* se llenan de acuerdo con la regla de Hund. ¿Cuál es el número atómico del primer elemento que tendría un orbital *g* lleno?

Radios atómicos y propiedades periódicas (sección 5.15)

5.84 ¿Por qué se incrementan los radios atómicos al ir hacia abajo en un grupo de la tabla periódica?

5.85 ¿Por qué disminuyen los radios atómicos cuando se avanza de izquierda a derecha en un periodo de la tabla periódica?

5.86 Acomode a los siguientes átomos en orden creciente de radio atómico: S, F, O.

5.87 ¿Cuál átomo de cada una de los siguientes pares tiene el radio más grande?

a) Na o K **b)** V o Ta
c) V o Zn **d)** Li o Ba

5.88 La energía que debe añadirse para eliminar un electrón de un átomo neutro, con la finalidad de formar un catión, se denomina *energía de ionización*. ¿Cuál esperaría que tuviera la energía de ionización más grande, el Na o el Mg? Explique su respuesta.

5.89 La energía que se libera cuando se agrega un electrón a un átomo neutro, con la finalidad de obtener un anión, se llama *afinidad electrónica* del átomo. ¿Cuál esperaría que tuviera una afinidad electrónica mayor, el C o el F? Explique su respuesta.

PROBLEMAS DEL CAPÍTULO

5.90 Utilice la ecuación de Balmer para calcular la longitud de onda (en nanómetros) de la línea espectral para el hidrógeno cuando $n = 6$. ¿Cuál es la energía (en kilojoules por mol) de la radiación que corresponde a esta línea?

5.91 Las líneas en la serie de Pfund para el espectro del hidrógeno son causadas por la emisión de energía que acompaña la transición de un electrón de niveles externos al quinto nivel. Utilice la ecuación de Balmer-Rydberg para calcular las longitudes de onda (en nanómetros) y las energías (en kilojoules por mol) de las dos líneas con longitud de onda más grande en la serie de Pfund. ¿En cuál región del espectro electromagnético se encuentran?

5.92 ¿Cuál es la longitud de onda más corta (en nanómetros) en la serie de Pfund? (problema 5.91) para el hidrógeno?

5.93 ¿Cuál es la longitud de onda (en metros) de los fotones con las siguientes energías? ¿En qué región del espectro electromagnético aparece cada una?
a) 142 kJ/mol
b) 4.55×10^{-2} kJ/mol
c) 4.81×10^{4} kJ/mol

5.94 ¿Cuál es la energía de cada uno de los siguientes fotones en kilojoules por mol?
a) $\nu = 3.79 \times 10^{11}\ s^{-1}$
b) $\nu = 5.45 \times 10^{4}\ s^{-1}$
c) $\lambda = 4.11 \times 10^{-5}$ m

5.95 El *segundo* se define en el SI como la duración de 9,192,631,770 periodos de radiación correspondiente a la transición entre dos niveles de energía de un átomo de cesio-133. ¿Cuál es la diferencia de energía entre esos dos niveles en kilojoules por mol?

5.96 Escriba el símbolo, la configuración electrónica del estado basal y dibuje un diagrama de llenado de orbitales para cada uno de los siguientes átomos. Use la abreviatura del gas noble precedente para representar los electrones de los niveles internos.
a) El metal alcalinotérreo más pesado
b) El metal de transición más ligero
c) El metal actínido más pesado
d) El semimetal más ligero
e) El elemento del grupo 6A en el quinto periodo

5.97 Imagine un universo en el que los cuatro números cuánticos tengan los mismos valores posibles que en nuestro universo, excepto que el número cuántico del momento angular l pudiera tomar valores enteros de 0, 1, 2,…, $n + 1$ (en vez de 0, 1, 2,…, $n - 1$).
a) ¿Cuántos elementos habría en los dos primeros renglones de la tabla periódica en ese universo?
b) ¿Cuál sería el número atómico del elemento ubicado en el segundo renglón y la quinta columna?
c) Dibuje un diagrama de llenado de orbitales para el elemento con número atómico de 12.

5.98 El cesio metálico se utiliza con frecuencia en las celdas fotoeléctricas porque la energía necesaria para expulsar los electrones desde una superficie de cesio es relativamente pequeña (206.5 kJ/mol). ¿A qué longitud de onda (en nanómetros) corresponde lo anterior?

5.99 La luz láser que emplean los reproductores de discos compactos tiene $\lambda = 780$ nm. ¿En qué región del espectro electromagnético aparece esta luz? ¿Cuál es la energía de esa luz en kilojoules por mol?

5.100 Dibuje diagramas de llenado de orbitales para los siguientes átomos. Represente cada electrón con una flecha hacia arriba o hacia abajo; utilice la abreviatura del gas noble precedente para representar los electrones de los niveles internos.
a) Sr
b) Cd
c) Tiene $Z = 22$
d) Tiene $Z = 34$

5.101 Los radios atómicos del Y (189 pm) y el La (187 pm) son muy diferentes, pero el del Zr (160 (pm) y el del Hf (159 pm) son idénticos en esencia. Explique esto.

5.102 Un método para calcular la Z_{ef} es usar la ecuación:

$$Z_{ef} = \sqrt{\frac{(E)(n^2)}{1312\ \text{kJ/mol}}}$$

donde E es la energía necesaria para eliminar un electrón de un átomo y n es el número cuántico principal del electrón. Use esta ecuación para calcular valores de Z_{ef} para los electrones de más alta energía del potasio ($E = 418.8$ kJ/mol) y del kriptón ($E = 1350.7$ kJ/mol).

5.103 Un watt (W) es igual a 1 J/s. Suponga que el 5.0% de la energía que sale de una bombilla de 75 W es luz visible y que la longitud de onda promedio de esa luz es de 550 nm. ¿Cuántos fotones emite la bombilla por segundo?

5.104 Los hornos de microondas funcionan irradiando los alimentos con radiación de microondas que se absorbe y convierte en calor. Suponga que se emplea radiación con $\lambda = 15.0$ cm, que toda la energía se convierte en calor y que se necesitan 4.184 J para elevar en 1.00 °C la temperatura de 1.00 g de agua. ¿Cuántos fotones son necesarios para elevar la temperatura de una taza con 350 mL de agua, de 20 °C a 95 °C?

5.105 Los anteojos fotocromados para el sol, que se oscurecen al exponerse a la luz, contienen una cantidad pequeña de AgCl(*s*) integrado en el vidrio. Cuando se irradian con luz, se producen átomos de plata metálica y el material se oscurece: $AgCl(s) \rightarrow Ag(s) + Cl$. La estructura rígida del vidrio impide que escapen los átomos de cloro, por lo que la reacción se revierte tan pronto como se elimina la luz. Si se requieren 310 kJ/mol de energía para desencadenar la reacción, ¿cuál es la longitud de onda necesaria?

5.106 La energía necesaria para eliminar un electrón de un átomo se conoce como *energía de ionización*, E_i. Esta energía se mide por medio de una técnica denominada *espectroscopia fotoelectrónica*, en la que se dirige luz de longitud de onda λ hacia un átomo, lo que ocasiona que se emita un electrón. La energía cinética de éste (E_k) se mide determinando su velocidad, v ($E_k = m\,v^2/2$), y E_i se calcula mediante el principio de conservación de la energía. Es decir, la energía de la luz incidente es igual a E_i más E_k. ¿Cuál es la energía de ionización de los átomos de selenio (en kilojoules por mol) si una luz con $\lambda = 48.2$ nm produce electrones con una velocidad de 2.371×10^{6} m/s? La masa, m, de un electrón es de 9.109×10^{-31} kg.

5.107 Los rayos X, con longitud de onda de 1.54×10^{-10} m, se producen cuando una lámina de cobre metálico es bombardeada con electrones de alta energía que han sido acelerados por una diferencia de voltaje de 30,000 V. La energía cinética de los electrones es igual al producto de la diferencia de voltaje por la carga electrónica en coulombs, donde 1 volt-coulomb = 1 J.
a) ¿Cuáles son la energía cinética (en joules) y la longitud de onda de De Broglie (en metros) de un electrón que ha sido acelerado por una diferencia de voltaje de 30,000 V?
b) ¿Cuál es la energía (en joules) de los rayos X emitidos por la lámina de cobre?

5.108 En el modelo de Bohr para la estructura atómica, los electrones están restringidos a orbitar un núcleo a distancias específicas, dadas por la ecuación:

$$r = \frac{n^2 a_0}{Z}$$

donde r es el radio de la órbita, Z es la carga del núcleo, a_0 es el *radio de Bohr* y tiene un valor de 5.292×10^{-11} m y n es un entero positivo ($n = 1, 2, 3,\ldots$) como número cuántico

principal en la ecuación de onda de Schrödinger. Además, Bohr concluyó que el nivel de energía E de un electrón en una órbita dada es:

$$E = \frac{-Ze^2}{2r}$$

donde e es la carga de un electrón. Obtenga una ecuación que permita calcular la diferencia ΔE entre dos niveles cualesquiera de energía. ¿Qué relación tiene su ecuación con la de Balmer-Rydberg?

5.109 Suponga que las reglas para los números cuánticos son diferentes y que el número cuántico del espín m_s puede tener cualquiera de tres valores: $m_s = -1/2, 0, +1/2$, mientras que todas las demás reglas permanecen sin cambio.

a) Dibuje un diagrama de llenado de orbitales para el elemento con $Z = 25$, que muestre a los electrones individuales en el subnivel más externo como flechas hacia arriba, hacia abajo o 0. ¿Cuántos orbitales parcialmente llenos tiene el elemento?

b) ¿Cuál es el número atómico del elemento en la tercera columna del cuarto renglón, de acuerdo con estas nuevas reglas? ¿A qué bloque pertenece (*s*, *p*, *d* o *f*)?

5.110 Dados los subniveles 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p* y 3*d*, identifique aquellos que satisfagan las siguientes descripciones:

a) Tiene $l = 2$

b) Puede tener $m_l = -1$

c) En un átomo de nitrógeno está vacío

d) En un átomo de carbono está lleno

e) En un átomo de berilio contiene a los electrones más externos

f) Puede contener dos electrones, ambos con espín $m_s = +1/2$

5.111 Un átomo de hidrógeno con un electrón en el primer nivel ($n = 1$) absorbe luz ultravioleta con longitud de onda de 1.03×10^{-7} m. ¿A qué nivel pasa el electrón?

5.112 Para producir el efecto fotoeléctrico en cromo metálico se requiere una energía mínima de 7.21×10^{-19} J.

a) ¿Cuál es la frecuencia mínima de luz que se necesita para eliminar un electrón del cromo?

b) Sobre una pieza de cromo que está dentro de un tubo de vidrio al vacío, incide luz con longitud de onda de 2.50×10^{-7} m. ¿Cuál es la longitud de onda mínima de De Broglie de los electrones emitidos? (Considere que la energía de la luz incidente debe conservarse, es decir, la energía del fotón debe ser igual a la suma de la energía necesaria para expulsar al electrón más la energía cinética de éste).

PROBLEMAS DE CONCEPTOS MÚLTIPLES

5.113 Un fotón producido por una máquina de rayos X tiene una energía de 4.70×10^{-16} J.

a) ¿Cuál es la frecuencia del fotón?

b) ¿Cuál es la longitud de onda de la radiación cuya frecuencia se obtuvo en el inciso a)?

c) ¿Cuál es la velocidad de un electrón con longitud de onda de De Broglie igual a la del inciso b)?

d) ¿Cuál es la energía cinética de un electrón que viaja a la velocidad calculada en el inciso c)?

5.114 Un átomo de hidrógeno excitado energéticamente tiene un electrón en el subnivel 5*f*. El electrón cae al subnivel 3*d* emitiendo un fotón en el proceso.

a) Dé los números cuánticos n y l para ambos subniveles e indique los valores posibles para el número cuántico m_l.

b) ¿Cuál es la longitud de onda de la luz que se emite en el proceso?

c) Si ahora el átomo de hidrógeno tiene un solo electrón en el subnivel 3*d*, ¿cuál es la energía (en kJ/mol) que se requiere para eliminar ese electrón?

5.115 Considere el gas noble xenón.

a) Escriba la configuración electrónica del xenón usando la abreviatura del gas noble anterior.

b) Cuando el xenón absorbe 801 kJ/mol de energía, se excita a un estado de energía más alta en el que el electrón más externo asciende al siguiente subnivel disponible. Escriba la configuración electrónica para el xenón excitado.

c) La energía requerida para eliminar al electrón más externo del átomo de xenón excitado es de 369 kJ/mol, valor casi idéntico al del cesio (376 kJ/mol). Explique la similitud.

5.116 Una muestra de 1.000 g del metal alcalinotérreo M reacciona por completo con 0.8092 g de gas cloro (Cl_2) formando un producto iónico con fórmula MCl_2. En el proceso se liberan 9.46 kJ de calor.

a) ¿Cuáles son la masa molecular y la identidad del metal M?

b) ¿Cuánto calor (en kilojoules) se liberaría por la reacción de 1.000 mol de M con una cantidad estequiométrica de Cl_2?

5.117 Cierto semimetal M emite electrones sólo cuando es irradiado con una frecuencia mínima de 9.07×10^{14} s^{-1}. Al calentar una muestra de 0.200 g del semimetal en el aire se obtuvo el óxido correspondiente, M_2O_3. Cuando se disolvió el óxido en ácido acuoso y se tituló con $KMnO_4$, se requirieron 10.7 mL de MnO_4^- 0.100 M para alcanzar el punto de equivalencia. La ecuación sin balancear es:

$$H_3MO_3(ac) + MnO_4^-(ac) \longrightarrow H_3MO_4(ac) + Mn^{2+} \quad \text{(en ácido)}$$

a) Balancee la ecuación.

b) ¿Cuántos moles de óxido se formaron y cuántos moles del semimetal había en la muestra inicial de 0.200 g?

c) ¿Cuál es la identidad del semimetal M?

d) ¿Cuál es la energía mínima (en kilojoules por mol) que se requiere para hacer que el semimetal emita electrones?

CAPÍTULO

6

Enlaces iónicos y química de algunos grupos o familias representativos



▲ Esta estatua se esculpió enteramente con sal en la mina de sal de Wielicka, Polonia, hace 900 años.

¿Qué es lo que mantiene unidos a los átomos en los compuestos químicos? Está claro que debe haber *alguna* fuerza que une a los átomos; de otro modo sencillamente se separarían. Como se vio brevemente en la sección 2.8, las fuerzas que mantienen unidos a los átomos se llaman *enlaces químicos*, que son de dos tipos: enlaces iónicos y enlaces covalentes. En este capítulo y los dos siguientes se estudiará la naturaleza de los enlaces químicos y los cambios en la energía que acompañan su formación y su rompimiento. En este capítulo comenzaremos con una mirada a los iones y los enlaces iónicos, entre los halógenos y los metales de algunos grupos representativos.

CONTENIDO

6.1 Los iones y sus configuraciones electrónicas
6.2 Radios iónicos
6.3 Energía de ionización
6.4 Energías de ionización más altas
6.5 Afinidad electrónica
6.6 Los enlaces iónicos y la formación de sólidos iónicos
6.7 Energías de red en sólidos iónicos
6.8 La regla del octeto
6.9 Química de los elementos del grupo 1A: Metales alcalinos
6.10 Química de los elementos del grupo 2A: Metales alcalinotérreos
6.11 Química de los elementos del grupo 3A: Aluminio
6.12 Química de los elementos del grupo 7A: Halógenos
6.13 Química de los elementos del grupo 8A: Gases nobles
■ *Interludio:* Sal

6.1 LOS IONES Y SUS CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS

En numerosas ocasiones hemos visto que los elementos metálicos, ubicados en el lado izquierdo de la tabla periódica, tienden a ceder electrones en sus reacciones químicas para formar cationes, en tanto que los halógenos y unos cuantos elementos no metálicos, localizados en el lado derecho de la tabla, tienden a aceptar electrones en sus reacciones químicas para formar aniones. ¿Cuáles son las configuraciones electrónicas del estado basal de los iones resultantes?

Para los elementos de los grupos o familias representativos, los electrones cedidos por un metal al formar un catión provienen del orbital de más alta energía que esté ocupado, mientras que los electrones aceptados por un no metal al formar un anión van al orbital de más baja energía que esté desocupado, de acuerdo con el principio *aufbau* (sección 5.12). Por ejemplo, cuando un átomo de sodio ($1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^1$) reacciona con el cloro y cede un electrón, se pierde el electrón de la capa de valencia 3*s*, y se forma es un ion Na^+ con la configuración electrónica del gas noble neón ($1s^2\,2s^2\,2p^6$). Al mismo tiempo, cuando el átomo del cloro ($1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^5$) acepta un electrón del sodio, éste llena el vacío que hay en el subnivel 3*p* para formar un ion Cl^- con la configuración electrónica del gas noble argón ($1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6$).

$$\textbf{Na:}\ 1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^1 \xrightarrow{-e^-} \textbf{Na}^+\textbf{:}\ 1s^2\,2s^2\,2p^6$$
$$\textbf{Cl:}\ 1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^5 \xrightarrow{+e^-} \textbf{Cl}^-\textbf{:}\ 1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6$$

Lo que se cumple para el sodio también se cumple para los demás elementos del grupo 1A: todos forman iones positivos por la pérdida de su electrón de la capa de valencia *s* cuando reaccionan, en tanto que los iones resultantes tienen configuraciones electrónicas de un gas noble. Ocurre algo similar para los elementos del grupo 2A: todos forman un ion doblemente positivo cuando reaccionan, pues pierden sus dos electrones de la capa de valencia *s*. Por ejemplo, un átomo de Mg ($1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2$), forma un ion Mg^{2+} con la configuración del neón $1s^2\,2s^2\,2p^6$ por la pérdida de sus dos electrones 3*s*.

$$\textbf{Átomo del grupo 1A:}\ [\text{Gas noble}]\ ns^1 \xrightarrow{-e^-} \textbf{Ion}^+\ \textbf{del grupo 1A:}\ [\text{Gas noble}]$$
$$\textbf{Átomo del grupo 2A:}\ [\text{Gas noble}]\ ns^2 \xrightarrow{-2\,e^-} \textbf{Ion}^{2+}\ \textbf{del grupo 2A:}\ [\text{Gas noble}]$$

Así como los metales de los grupos 1A y 2A *pierden* el número apropiado de electrones para generar iones con configuraciones de gas noble, los no metales de los grupos 6A y 7A *ganan* el número de electrones que es apropiado cuando reaccionan con los metales. Los halógenos en el grupo 7A ganan un electrón para formar aniones con carga 1− y configuraciones de gas noble, mientras que los elementos del grupo 6A ganan dos electrones para formar aniones doblemente cargados con configuraciones de gas noble. Por ejemplo, cuando el oxígeno ($1s^2\,2s^2\,2p^4$) reacciona con un metal, forma el ion O^{2-}, con la configuración del neón ($1s^2\,2s^2\,2p^6$):

$$\textbf{Átomo del grupo 6A:}\ [\text{Gas noble}]\ ns^2\,np^4 \xrightarrow{+2\,e^-} \textbf{Ion}^{2-}\ \textbf{del grupo 6A:}\ [\text{Gas noble}]\ ns^2\,np^6$$
$$\textbf{Átomo del grupo 7A:}\ [\text{Gas noble}]\ ns^2\,np^5 \xrightarrow{+e^-} \textbf{Ion}^-\ \textbf{del grupo 7A}\ [\text{Gas noble}]\ ns^2\,np^6$$

En la tabla 6.1 se dan las fórmulas y las configuraciones electrónicas de los iones más comunes de los grupos representativos.

TABLA 6.1 Algunos iones de grupos representativos y sus configuraciones electrónicas de gas noble

Grupo 1A	Grupo 2A	Grupo 3A	Grupo 6A	Grupo 7A	Configuración electrónica
H^+					[Ninguna]
H^-					[He]
Li^+	Be^{2+}				[He]
Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	O^{2-}	F^-	[Ne]
K^+	Ca^{2+}	$^*Ga^{3+}$	S^{2-}	Cl^-	[Ar]
Rb^+	Sr^{2+}	$^*In^{3+}$	Se^{2-}	Br^-	[Kr]
Cs^+	Ba^{2+}	$^*Tl^{3+}$	Te^{2-}	I^-	[Xe]

* Estos iones no tienen una verdadera configuración electrónica de gas noble porque tienen un subnivel *d* adicional lleno.

La situación para la formación de iones de los elementos de los metales de transición es un poco diferente de aquélla de los elementos de los grupos representativos. Los metales de transición reaccionan con no metales para formar cationes al perder primero sus electrones de la capa de valencia *s* y después pierden los electrones *d*. Como resultado, todos los electrones de valencia que quedan en los cationes de metales de transición ocupan orbitales *d*. Por ejemplo, el hierro forma el ion Fe^{2+} porque pierde sus dos electrones 4*s* y forma el ion Fe^{3+} al perder dos electrones 4*s* y uno 3*d*:

$$\textbf{Fe:}\ [\text{Ar}]\ 4s^2\,3d^6 \xrightarrow{-2\,e^-} \textbf{Fe}^{2+}\textbf{:}\ [\text{Ar}]\ 3d^6$$
$$\textbf{Fe:}\ [\text{Ar}]\ 4s^2\,3d^6 \xrightarrow{-3\,e^-} \textbf{Fe}^{3+}\textbf{:}\ [\text{Ar}]\ 3d^5$$

Tal vez parezca extraño que al construir la tabla periódica se agreguen electrones 3*d* *después* de los electrones 4*s*, mientras que en la formación de iones a partir de un metal de transición se eliminan electrones 4*s* *antes* que los electrones 3*d*. No obstante, observe que los dos procesos no son el inverso uno del otro, por lo que no se pueden comparar directamente. Al ir construyendo la tabla periódica, se agrega un electrón a la capa de valencia y también una carga positiva al núcleo, mientras que la formación de iones elimina un electrón de la capa de valencia, pero no altera el núcleo.

PROBLEMA 6.1 Prediga la configuración electrónica del estado fundamental para cada uno de los siguientes iones, luego explique sus respuestas.

a) Ra^{2+} **b)** La^{3+} **c)** Ti^{4+} **d)** N^{3-}

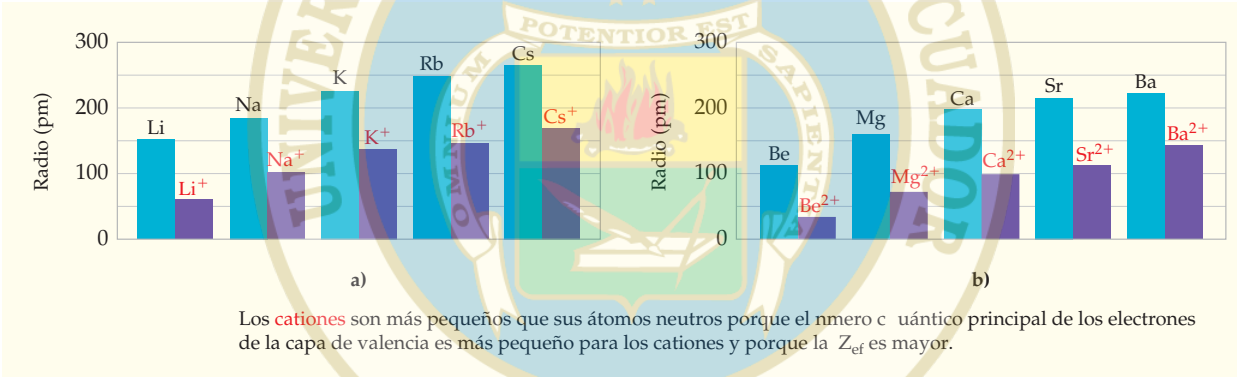
PROBLEMA 6.2 ¿Cuál es el ion doblemente positivo que tiene la siguiente configuración electrónica para el estado fundamental? $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}$

6.2 RADIOS IÓNICOS

Así como hay diferencias sistemáticas en el **radio de los átomos** (sección 5.15), también las hay en el radio de los iones. Como se aprecia en la figura 6.1 para los elementos de los grupos 1A y 2A, los átomos reducen su tamaño de manera muy marcada cuando se elimina un electrón para formar un catión. Por ejemplo, el radio de un átomo de Na, es de 186 pm, mientras que el de un catión Na^+ es de 102 pm. De manera similar, el radio de un átomo de Mg es de 160 pm y el de un catión Mg^{2+} es de 72 pm.

Recuerde...

Los **radios atómicos** se incrementan al descender por un grupo de la tabla periódica, porque se ocupan orbitales de la capa de valencia cada vez mayores, en tanto que los radios disminuyen de izquierda a derecha a lo largo de un periodo de la tabla periódica debido a que la carga nuclear efectiva aumenta a través de ese periodo. (Sección 5.15)



Los cationes son más pequeños que sus átomos neutros porque el nmero c uántico principal de los electrones de la capa de valencia es más pequeño para los cationes y porque la Z_{ef} es mayor.

FIGURA 6.1
Radios de: **a)** átomos del grupo 1A y sus cationes; **b)** átomos del grupo 2A y sus cationes.

El catión que resulta cuando se elimina un electrón de un átomo neutro es más pequeño que ese átomo, tanto porque el electrón se eliminó de un orbital más grande de la capa de valencia, como porque hay un incremento de la **carga nuclear efectiva, Z_{ef}** (sección 5.11). Por ejemplo, al pasar de un átomo neutro de Na a un catión Na^+ cargado, la configuración electrónica cambia de $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$ a $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$. La capa de valencia del *átomo* de Na es la *tercera*, pero la capa de valencia del *catión* Na^+ es la *segunda*. Entonces, el ion Na^+ tiene una capa de valencia más pequeña que el átomo de Na y, por ello, un tamaño menor. Además, la carga nuclear efectiva percibida por los electrones de la capa de valencia es mayor en el catión Na^+ que en el átomo neutro. El átomo de Na tiene 11 protones y 11 electrones, pero el catión Na^+ tiene 11 protones y sólo 10 electrones. El menor número de electrones en el catión significa que se apantallan entre sí en menor grado, por lo que experimentan una atracción más intensa hacia el núcleo.

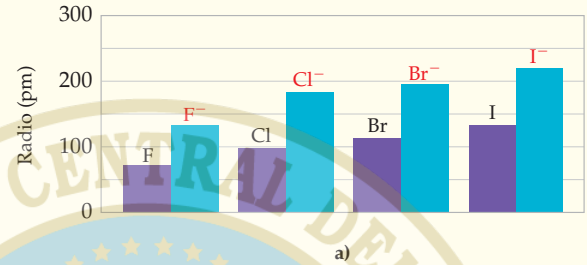
Los mismos efectos que experimentan los elementos del grupo 1A cuando pierden un solo electrón, los sufren los elementos del grupo 2A cuando pierden dos electrones. Por ejemplo, la pérdida de dos electrones de la capa de valencia de un átomo de Mg

Recuerde...

La **carga nuclear efectiva (Z_{ef})** percibida por un electrón se debe al apantallamiento que sufren los electrones externos por los internos, por lo que llega a ser mucho menor que la carga nuclear real: $Z_{ef} = Z_{real}$? − apantallamiento de los electrones. (Sección 5.11)

($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$) da lugar al catión Mg^{2+} ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6$). La capa de valencia más pequeña del catión Mg^{2+} y el aumento de la carga nuclear efectiva se combinan para ocasionar una notable disminución del radio. De la misma manera, ocurre una disminución de tamaño para los átomos de los metales, que se encuentran del lado izquierdo de la tabla periódica, cuando se convierten en cationes.

Así como los átomos neutros reducen su tamaño cuando se convierten en cationes por la pérdida de uno o más electrones, lo aumentan si se convierten en aniones por la ganancia de uno o más electrones. Como se ilustra en la figura 6.2 para los elementos del grupo 7A (halógenos), la expansión es notable. Por ejemplo, el cloro casi duplica su tamaño, de 99 pm para el átomo neutro a 184 pm para el anión cloruro.



Los aniones son más grandes que los átomos neutros correspondientes debido a las repulsiones adicionales que hay entre los electrones y a la menor Z_{ef}.

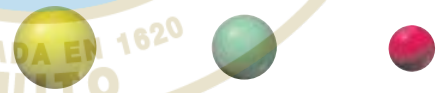
FIGURA 6.2
Radios de los átomos del grupo 7A (halógenos) y de sus aniones.

La expansión que ocurre cuando un átomo del grupo 7A gana un electrón para producir un anión no provoca un cambio en el número cuántico de la capa de valencia, ya que el electrón agregado tan sólo completa un subnivel p ocupado. Por ejemplo, [Ne] $3s^2\ 3p^5$ para un átomo de Cl se convierte en [Ne] $3s^2\ 3p^6$ para un anión Cl^-. Entonces, la expansión se debe por completo a la disminución de la carga nuclear efectiva y al incremento en las repulsiones entre los electrones que ocurren cuando se agrega un electrón.

PROBLEMA 6.3 ¿Cuáles átomos o iones de los siguientes pares esperaría usted que fueran más grandes? Explique su respuesta.

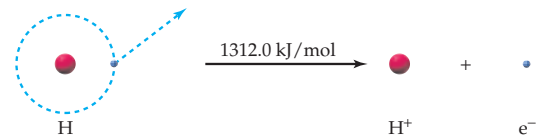
a) O u O^{2-} **b)** O o S **c)** Fe o Fe^{3+} **d)** H o H^-

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 6.4 ¿Cuáles de las siguientes esferas representa a un ion K^+, cuál a un átomo de K y cuál a un ion Cl^-?



6.3 ENERGÍA DE IONIZACIÓN

En el capítulo anterior se vio que la absorción de energía luminosa por parte de un átomo provoca un cambio en la configuración electrónica. Un electrón de la capa de valencia pasa de un orbital de menor energía a otro de mayor energía, con un número cuántico principal n mayor. Si se absorbe energía suficiente, el electrón puede ser eliminado por completo del átomo, por lo que éste quedaría como un ion. La energía necesaria para eliminar el electrón de más alta energía de un átomo neutro aislado se denomina **energía de ionización** y se abrevia E_i. Para los átomos de hidrógeno, E_i = 1312.0 kJ/mol.



Como se observa en la gráfica de la figura 6.3, las energías de ionización difieren mucho, desde una tan pequeña como de 375.7 kJ/mol para el cesio hasta una tan grande como de 2372.3 kJ/mol para el helio. Además, hay una periodicidad clara en los datos. Los valores mínimos de E_i corresponden a los elementos del grupo 1A (metales alcalinos); los máximos de E_i son de los elementos del grupo 8A (gases nobles). Hay un incremento gradual de E_i de izquierda a derecha, a través de un periodo de la tabla periódica (del Na al Ar, por ejemplo). Observe que todos los valores son positivos, lo que significa que siempre se requiere energía para eliminar un electrón de un átomo.

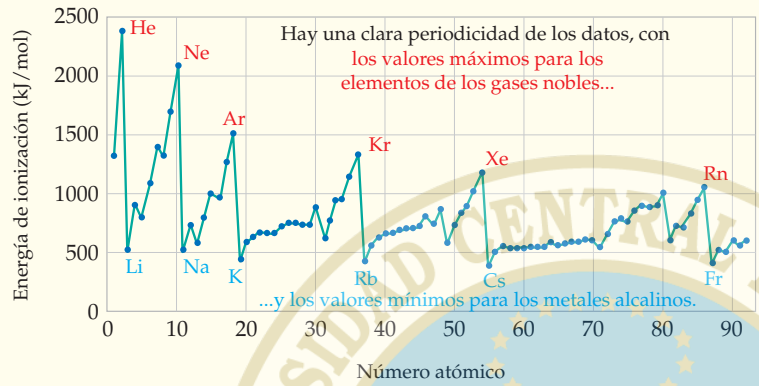


FIGURA 6.3
Energías de ionización de los primeros 92 elementos.

Recuerde...

Los electrones de valencia están muy **apantallados** por los de los niveles internos, menos apantallados por otros electrones del mismo nivel de acuerdo con el orden $s > p > d > f$ y sólo están apantallados débilmente por otros electrones del mismo subnivel.

(Sección 5.15)

La evidente periodicidad que se muestra en la figura 6.3 se explica al observar las configuraciones electrónicas. Los átomos de los elementos del grupo 8A han llenado subcapas de valencia, ya sea *s* para el helio o tanto *s* como *p* para otros gases nobles. Como se vio en la sección 5.15, un electrón en una subcapa de valencia llena experimenta una Z_{ef} relativamente grande porque los electrones dentro de la misma subcapa no se **apantallan** entre sí con mucha fuerza. Como resultado de esto, los electrones están fuertemente atraídos por el núcleo, el radio del átomo es pequeño y la energía necesaria para eliminar un electrón es relativamente grande. En contraste, los átomos de los elementos del grupo 1A tienen un solo electrón *s* en su capa de valencia. Este electrón de valencia único está apantallado del núcleo por *todos* los electrones de los niveles internos, lo que da como resultado una Z_{ef} relativamente baja. Así, el electrón de valencia está ligado débilmente, por lo que la energía necesaria para eliminarlo es relativamente pequeña.

La gráfica de las energías de ionización en la figura 6.3 también muestra otras tendencias en los datos con respecto a la periodicidad. Una de ellas es que las energías de ionización disminuyen en forma gradual hacia abajo en un grupo de la tabla periódica, del He al Rn y del Li al Fr, por ejemplo. Conforme el número atómico aumenta hacia abajo en un grupo o familia, también lo hacen tanto el número cuántico principal de los electrones de la capa de valencia como su distancia promedio al núcleo. Como resultado, los electrones de la capa de valencia están unidos con menos fuerza y la E_i es más baja.

Otra característica de los datos de E_i es que ocurren irregularidades menores a través de un periodo de la tabla periódica. Como se aprecia en el acercamiento de los valores de E_i de los primeros 20 elementos (figura 6.4), la E_i del berilio es más alta que la de su vecino, el boro, y la E_i del nitrógeno es mayor que la de su vecino, el oxígeno. De manera similar, el magnesio tiene una E_i mayor que la del aluminio, y el fósforo la tiene un poco más elevada que la del azufre.

Los valores ligeramente mayores de E_i para los elementos del grupo 2A, Be, Mg, etcétera, se explican por sus configuraciones electrónicas. Por ejemplo, compare el berilio con el boro. En la ionización del berilio se elimina un electrón 2*s*, pero en la del boro se elimina uno 2*p*:

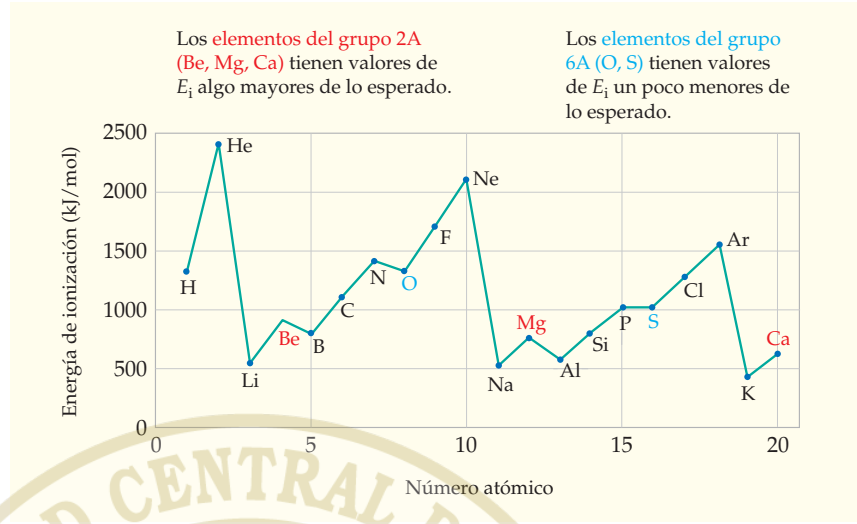
electrón *s* eliminado

$$\text{Be}\,(1s^2\,2s^2) \longrightarrow \text{Be}^+\,(1s^2\,2s) + e^- \qquad E_i = 899.4\ \text{kJ/mol}$$

electrón *p* eliminado

$$\text{B}\,(1s^2\,2s^2\,2p^1) \longrightarrow \text{B}^+\,(1s^2\,2s^2) + e^- \qquad E_i = 800.6\ \text{kJ/mol}$$

FIGURA 6.4
Energías de ionización de los primeros 20 elementos.



Debido a que un electrón 2*s* pasa más tiempo cerca del núcleo que uno 2*p*, es atraído con más fuerza y es más difícil de eliminar. Entonces, la E_i del berilio es mayor que la del boro. Otra forma de decirlo es observar que el electrón 2*p* del boro está algo apantallado por los electrones 2*s* y experimenta una menor Z_{ef}, por lo cual se elimina con más facilidad que un electrón 2*s* del berilio.

Los menores valores de E_i de los átomos de los elementos del grupo 6A también pueden explicarse por las configuraciones electrónicas. Si se compara el nitrógeno con el oxígeno, por ejemplo, el electrón del nitrógeno se elimina de un orbital ocupado a la mitad, en tanto que el del oxígeno es eliminado de un orbital lleno:

Orbital ocupado a la mitad

$$N\ (1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1) \longrightarrow N^+\ (1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1) + e^- \qquad E_i = 1402.3\ kJ/mol$$

Orbital lleno

$$O\ (1s^2\ 2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^1\ 2p_z^1) \longrightarrow O^+\ (1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1) + e^- \qquad E_i = 1313.9\ kJ/mol$$

Como los electrones se repelen entre sí y tienden a permanecer tan lejos como sea posible, los electrones forzados a permanecer juntos en un orbital lleno tienen un poco más de energía que los que se encuentran en uno ocupado a medias, por lo que es más fácil eliminarlos. Por eso el oxígeno tiene una E_i menor que la del nitrógeno.

EJEMPLO RESUELTO 6.1

ENERGÍAS DE IONIZACIÓN

Acomode los elementos Se, Cl y S, en orden creciente de energía de ionización.

ESTRATEGIA

La energía de ionización, por lo general, se incrementa de izquierda a derecha, a lo largo de un periodo de la tabla periódica, y disminuye de arriba hacia abajo en un grupo. El cloro debe tener una E_i más alta que su vecino el azufre, y el selenio una E_i más baja que la del azufre.

SOLUCIÓN

El orden es Se < S < Cl.

PROBLEMA 6.5 Utilizando la tabla periódica como guía, prediga cuál elemento tiene la mayor energía de ionización en cada uno de los siguientes pares:

a) K o Br **b)** S o Te **c)** Ga o Se **d)** Ne o Sr

6.4 ENERGÍAS DE IONIZACIÓN MÁS ALTAS

La ionización no se limita a la pérdida de un electrón de un átomo. Se pueden perder de manera secuencial dos, tres e incluso más electrones de un átomo; aun así, es posible medir la cantidad de energía asociada con cada etapa.

$M + \text{Energía} \longrightarrow M^+ + e^-$ Primera energía de ionización (E_{i1})

$M^+ + \text{Energía} \longrightarrow M^{2+} + e^-$ Segunda energía de ionización (E_{i2})

$M^{2+} + \text{Energía} \longrightarrow M^{3+} + e^-$ Tercera energía de ionización (E_{i3})

Y así sucesivamente…

Como sería de esperar, se requiere cada vez más energía para cada etapa de ionización sucesiva, debido a que es mucho más difícil eliminar un electrón de un ion con carga positiva que de un átomo neutro. Sin embargo, es interesante observar que las diferencias de energías entre etapas sucesivas varían mucho de un elemento a otro. Eliminar el segundo electrón del sodio requiere 10 veces más energía que eliminar el primero (4562 contra 496 kJ/mol), pero para eliminar el segundo electrón del magnesio sólo se necesita el doble de la energía que para el primero (1451 contra 738 kJ/mol).

También para los demás elementos se observan saltos grandes en las energías de ionización sucesivas, como se ve en la línea en zigzag de la tabla 6.2. El magnesio tiene un salto notable entre sus energías de ionización segunda y tercera, el aluminio lo tiene entre la tercera y la cuarta, el silicio entre la cuarta y la quinta, etcétera.

TABLA 6.2 Energías de ionización más altas (kJ/mol) para elementos del tercer periodo.

Número de E_i	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
E_{i1}	496	738	578	787	1,012	1,000	1,251	1,520
E_{i2}	4,562	1,451	1,817	1,577	1,903	2,251	2,297	2,665
E_{i3}	6,912	7,733	2,745	3,231	2,912	3,361	3,822	3,931
E_{i4}	9,543	10,540	11,575	4,356	4,956	4,564	5,158	5,770
E_{i5}	13,353	13,630	14,830	16,091	6,273	7,013	6,540	7,238
E_{i6}	16,610	17,995	18,376	19,784	22,233	8,495	9,458	8,781
E_{i7}	20,114	21,703	23,293	23,783	25,397	27,106	11,020	11,995

Los incrementos de las energías de ionización que se muestran en la línea en zigzag de la tabla 6.2 son otra consecuencia de la configuración electrónica. Es relativamente más fácil eliminar un electrón de una capa de valencia ocupada *parcialmente* porque la Z_{ef} es más baja, pero es relativamente más difícil eliminar un electrón de una capa de valencia *llena* porque la Z_{ef} es alta. En otras palabras, los iones que se forman por la reacción de los elementos de los grupos representativos por lo general tienen llenos los subniveles *s* y *p* (configuración electrónica de un gas noble), lo que corresponde a contar con ocho electrones (un *octeto*) en la capa de valencia de un átomo o un ion. El sodio ([Ne] $3s^1$) pierde sólo un electrón con facilidad, el magnesio ([Ne] $3s^2$) sólo pierde dos electrones, el aluminio ([Ne] $3s^2\ 3p^1$) pierde sólo tres y continúa así a lo largo del periodo. En la sección 6.8

se estudiará con más detalle la estabilidad de los octetos de electrones de la capa de valencia.

8 electrones en el nivel externo (segundo nivel)

$$\text{Na } (1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1) \longrightarrow \text{Na}^+ (1s^2\ 2s^2\ 2p^6) + e^-$$
$$\text{Mg } (1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2) \longrightarrow \text{Mg}^{2+} (1s^2\ 2s^2\ 2p^6) + 2\ e^-$$
$$\text{Al } (1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1) \longrightarrow \text{Al}^{3+} (1s^2\ 2s^2\ 2p^6) + 3\ e^-$$
$$\vdots \qquad\qquad\qquad\qquad \vdots$$
$$\text{Cl } (1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5) \longrightarrow \text{Cl}^{7+} (1s^2\ 2s^2\ 2p^6) + 7\ e^-$$

EJEMPLO RESUELTO 6.2

ENERGÍAS DE IONIZACIÓN MÁS ALTAS

¿Cuál elemento tiene la quinta energía de ionización mayor, el Ge o el As?

ESTRATEGIA

Observe sus posiciones en la tabla periódica. El elemento germanio, del grupo 4A, tiene cuatro electrones en la capa de valencia, por lo que tiene cuatro energías de ionización relativamente bajas, mientras que el arsénico, del grupo 5A, tiene cinco electrones en la capa de valencia y cinco energías de ionización bajas.

SOLUCIÓN

El germanio tiene una Ei_5 mayor que el arsénico.

PROBLEMA 6.6

a) ¿Cuál tiene la tercera energía de ionización más alta, el Be o el N?
b) ¿Cuál es el elemento con la cuarta energía de ionización mayor, el Ga o el Ge?

PROBLEMA 6.7

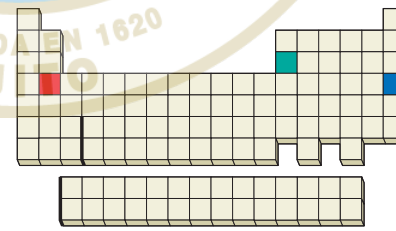
Tres átomos tienen las siguientes configuraciones electrónicas:

a) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$
b) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$
c) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$

¿Cuál de los tres tiene la E_{i1} más alta? ¿Cuál tiene la menor E_{i4}?

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 6.8

Ordene los tres elementos que se indican de acuerdo con la facilidad con que es probable que cada uno pierda su tercer electrón:



6.5 AFINIDAD ELECTRÓNICA

Así como es posible medir el cambio de energía para eliminar un electrón de un átomo para formar un catión, también es posible medir el cambio de energía cuando se agrega un electrón a un átomo para formar un anión. La **afinidad electrónica** de un elemento, que se abrevia como E_{ae}, es el cambio de energía que ocurre cuando se agrega un electrón a un átomo aislado.

Las energías de ionización (sección 6.3) siempre son positivas, porque debe agregarse energía para eliminar un electrón de un átomo. Sin embargo, las afinidades electrónicas por lo general son negativas porque lo usual es que se libere energía cuando se agrega un

electrón a un átomo neutro.* En el capítulo 8 se verá que en química se utiliza esta convención de signos: *Un cambio positivo de energía significa que se absorbe energía, en tanto que un cambio negativo quiere decir que se libera energía.*

Cuanto más negativa sea la E_{ae}, más marcada será la tendencia de un átomo para aceptar un electrón y más estable resultará el anión. Por el contrario, un átomo que forme un anión inestable, por la añadidura de un electrón, en principio tiene un valor positivo de E_{ae}, pero no puede hacerse una medición experimental porque el proceso no se presenta. Todo lo que es posible decir es que la E_{ae} para ese átomo es mayor que cero. La E_{ae} del hidrógeno, por ejemplo, es de −72.8 kJ/mol, lo que significa que se libera energía y el anión H^- es estable. Sin embargo, la E_{ae} del neón es mayor que 0 kJ/mol, lo cual significa que el Ne no acepta un electrón y que el anión Ne^- es inestable.

$$H\,(1s^1) + e^- \longrightarrow H^-(1s^2) + 72.8\ kJ/mol \qquad E_{ae} = -72.8\ kJ/mol$$

$$Ne\,(1s^2\,2s^2\,2p^6) + e^- + Energía \longrightarrow Ne^-(1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^1) \qquad E_{ae} > 0\ kJ/mol$$

Al igual que ocurre con las energías de ionización, las afinidades electrónicas muestran una periodicidad que se relaciona con las configuraciones electrónicas de los elementos. Los datos de la figura 6.5 indican que los elementos del grupo 7A tienen las afinidades electrónicas más negativas, que corresponden a la mayor liberación de energía, en tanto que los elementos de los grupos 2A y 8A tienen afinidades electrónicas cercanas a cero o positivas, lo que corresponde a una liberación pequeña de energía o incluso a una absorción.

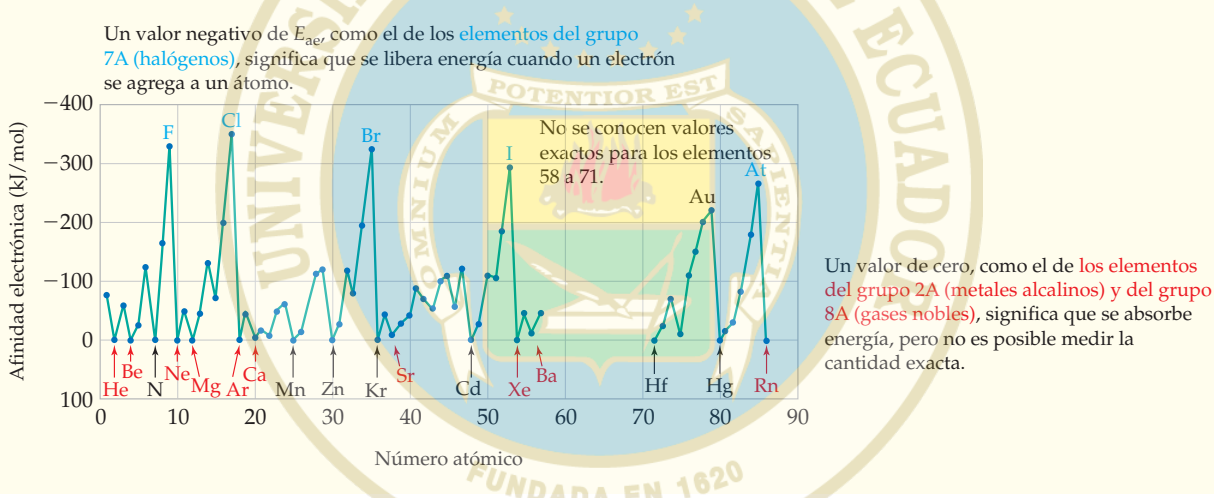


FIGURA 6.5
Afinidades electrónicas para los elementos 1 a 57 y 72 a 86.

El valor de la afinidad electrónica de un elemento se debe a la participación de varios factores. La atracción entre el electrón adicional y el núcleo atómico favorece una E_{ae} negativa, pero el aumento de las repulsiones entre electrones, que resulta de la adición de un electrón, favorece una E_{ae} positiva.

Para los halógenos (F, Cl, Br, I), se encuentran E_{ae} negativas grandes debido a que cada uno de esos elementos tiene tanto una Z_{ef} elevada como espacio en su capa de valencia para un electrón adicional. Los aniones de los haluros tienen una configuración electrónica de gas noble con los subniveles *s* y *p* llenos, en tanto que la atracción entre el electrón adicional y el núcleo atómico es grande. Para los elementos de los gases nobles (He, Ne, Ar, Kr, Xe) se encuentran E_{ae} positivas porque los subniveles *s* y *p* están llenos, y

*Se definió E_{ae} como la energía que se *libera* cuando un *átomo neutro gana* un electrón para formar un anión. Algunos libros y otras fuentes de referencia adoptan la convención opuesta: definen E_{ae} como la energía *absorbida* cuando un *anión pierde* un electrón para formar un átomo neutro y le dan un valor positivo. Las dos definiciones son tan sólo la inversa una de la otra, por lo que el signo del cambio de energía también es el inverso.

el electrón adicional debe ir en el siguiente nivel, donde se ve apantallado por el núcleo y percibe una Z_{ef} relativamente baja. La atracción del núcleo por el electrón agregado es, por lo tanto, pequeña y es superada por las repulsiones adicionales entre los electrones.

Un halógeno: $Cl(\ldots 3s^2\,3p^5) + e^- \longrightarrow Cl^-(\ldots 3s^2\,3p^6)$ $\quad E_{ae} = -348.6\ kJ/mol$

Un gas noble: $Ar(\ldots 3s^2\,3p^6) + e^- \longrightarrow Ar^-(\ldots 3s^2\,3p^6\,4s^1)$ $\quad E_{ae} > 0\ kJ/mol$

Al buscar otras tendencias en los datos de la figura 6.5, resultan sorprendentes en particular las E_{ae} cercanas a cero de los metales alcalinotérreos (Be, Mg, Ca, Sr, Ba). Los átomos de tales elementos han llenado los subniveles *s*, lo que significa que el electrón adicional debe ir a un subnivel *p*. La mayor energía del subnivel *p*, así como una Z_{ef} relativamente baja para los elementos en el lado izquierdo de la tabla periódica, significa que los átomos alcalinotérreos aceptan con dificultad un electrón y tienen valores de E_{ae} cercanos a cero.

Un metal alcalinotérreo: $Mg(\ldots 3s^2) + e^- \longrightarrow Mg^-(\ldots 3s^2\,3p^1)$ $\quad E_{ae} \approx 0\ kJ/mol$

EJEMPLO RESUELTO 6.3

AFINIDADES ELECTRÓNICAS

¿Por qué el nitrógeno tiene una E_{ae} menos favorable (más positiva) que sus vecinos, el C y el O?

ESTRATEGIA Y SOLUCIÓN

La magnitud de la E_{ae} de un elemento depende de la configuración electrónica de su capa de valencia. Las configuraciones electrónicas del N, el C y el O son las siguientes:

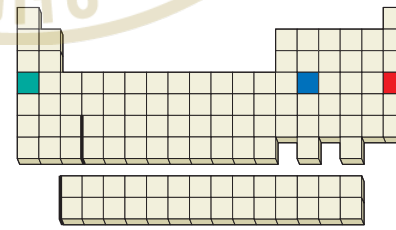
Carbono: $1s^2\,2s^2\,2p_x^{\,1}\,2p_y^{\,1}$ Nitrógeno: $1s^2\,2s^2\,2p_x^{\,1}\,2p_y^{\,1}\,2p_z^{\,1}$

Oxígeno: $1s^2\,2s^2\,2p_x^{\,2}\,2p_y^{\,1}\,2p_z^{\,1}$

El carbono tiene sólo dos electrones en su subnivel $2p$ y acepta con facilidad otro en su orbital vacío $2p_z$. Sin embargo, el nitrógeno tiene un subnivel $2p$ ocupado a la mitad y el electrón adicional debe formar un par en un orbital $2p$, donde es repelido por el electrón ya presente. Así, la E_{ae} del nitrógeno es más positiva (se favorece menos) que la del carbono. También en el oxígeno habrá que agregar un electrón a un orbital que ya tiene uno, pero el efecto estabilizador adicional de la Z_{ef}, que se incrementa a través de la tabla periódica, contrarresta el efecto de la repulsión de los electrones, lo que da como resultado una E_{ae} más favorable para el O que para el N.

PROBLEMA 6.9 Explique por qué el manganeso (número atómico 25) tiene una E_{ae} menos favorable que la de sus vecinos de cada lado.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 6.10 ¿Cuál de los elementos que se señalan tiene la E_{ae} menos favorable y cuál la más favorable?



6.6 LOS ENLACES IÓNICOS Y LA FORMACIÓN DE SÓLIDOS IÓNICOS

¿Qué pasaría si un elemento que cede un electrón con relativa facilidad (es decir, tiene una energía de ionización pequeña) entrara en contacto con un elemento que acepta un electrón fácilmente (es decir, tiene una afinidad electrónica negativa grande)? El elemento

con la E_i pequeña transferiría un electrón al elemento con la E_{ae} negativa, lo que produciría un catión y un anión. Por ejemplo, el sodio reacciona con el cloro para dar iones Na^+ y Cl^-:

$$Na\ (1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^1) + Cl\ (1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^5) \longrightarrow Na^+\ (1s^2\,2s^2\,2p^6) + Cl^-\ (1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6)$$

Los iones con cargas opuestas Na^+ y Cl^-, que se forman cuando el sodio transfiere un electrón al cloro, se atraen uno al otro por fuerzas electrostáticas, por lo que se dice que están unidos por un **enlace iónico**. La sustancia cristalina que se forma recibe el nombre de **sólido iónico**. Sin embargo, un cristal visible de cloruro de sodio no consiste en pares de iones Na^+ y Cl^- individuales. En vez de ello, el NaCl consiste en una enorme red tridimensional de iones en los que cada Na^+ está rodeado y es atraído por muchos iones Cl^-, mientras que cada Cl^- está rodeado y es atraído por muchos iones Na^+ (figura 6.6).



▲ El sodio se quema en presencia de cloro para dar cloruro de sodio sólido.

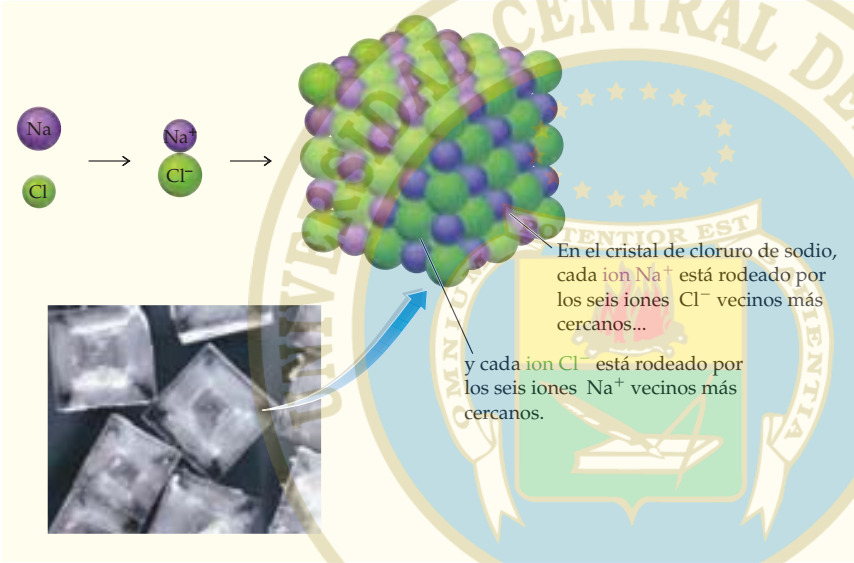


FIGURA 6.6
Cuando los átomos de sodio transfieren electrones a los de cloro, se forman cristales del sólido iónico llamado cloruro de sodio.

¿Qué sucede con el cambio de energía, ΔE, que ocurre cuando el sodio y el cloro reaccionan para producir iones Na^+ y Cl^-? Es evidente que la energía que se libera cuando un átomo de cloro acepta un electrón ($E_{ae} = -348.6$ kJ/mol) depende de los valores de E_i y E_{ae} y es insuficiente para contrarrestar la energía que se absorbe cuando un átomo de sodio pierde un electrón ($E_i = +495.8$ kJ/mol):

E_i para el Na	$= +495.8$ kJ/mol	(Desfavorable)
E_{ae} para el Cl	$= -348.6$ kJ/mol	(Favorable)
ΔE	$= +147.2$ kJ/mol	(Desfavorable)

El cambio neto de energía ΔE para la reacción de los átomos de sodio y cloro sería desfavorable en +147.2 kJ/mol, por lo que no habría reacción, a menos que interviniera otro factor. Este factor adicional, que supera el cambio desfavorable de energía de la transferencia de electrones, es la marcada ganancia en estabilidad debida a la formación de enlaces iónicos. (Se utiliza la letra griega mayúscula delta, Δ, para representar un cambio en la cantidad indicada; en este caso, ΔE.)

La reacción entre el sodio y el cloro ocurre toda al mismo tiempo, es decir, no de manera escalonada, pero los cálculos de energía son más fáciles si imaginamos una serie de etapas hipotéticas para las que se pueden obtener experimentalmente mediciones de los valores de energía. Hay cinco aportaciones que deben tomarse en cuenta para calcular el

cambio de energía total durante la formación del NaCl sólido a partir de moléculas de cloro gaseoso y sodio metálico.

$$Na(s) + 1/2\ Cl_2(g) \longrightarrow NaCl(s)$$

Etapa 1. La conversión de Na metálico sólido en átomos de Na gaseoso es un proceso llamado *sublimación*. Como se requiere adicionar energía para romper las fuerzas que mantienen a los átomos unidos en un sólido, el calor de sublimación tiene un valor positivo: 107.3 kJ/mol de Na.

$$Na(s) \longrightarrow Na(g)$$
$$+107.3\ kJ/mol$$

Etapa 2. La disociación de las moléculas de Cl_2 gaseoso en átomos individuales de Cl. Se requiere suministrar energía para romper las moléculas antes de que ocurra la reacción; por lo tanto, la energía necesaria para romper los enlaces tiene un valor positivo: 243 kJ/mol, para el Cl_2 (o 122 kJ/mol para 1/2 Cl_2). En la sección 8.11 se estudiarán con más detalle las energías de disociación de enlace.

$$1/2\ Cl_2(g) \longrightarrow Cl(g)$$
$$+122\ kJ/mol$$

Etapa 3. La ionización de átomos de Na aislados en iones Na^+ más electrones. La energía requerida es la primera energía de ionización del sodio (E_{i1}) que tiene un valor positivo: 495.8 kJ/mol.

$$Na(g) \longrightarrow Na^+(g) + e^-$$
$$+495.8\ kJ/mol$$

Etapa 4. Formación de iones Cl^- a partir de átomos de Cl, por la adición de un electrón. La energía que se requiere es la afinidad electrónica del cloro (E_{ae}) y tiene un valor negativo: −348.6 kJ/mol.

$$Cl(g) + e^- \longrightarrow Cl^-(g)$$
$$-348.6\ kJ/mol$$

Etapa 5. La formación de NaCl sólido a partir de iones Na^+ y Cl^- aislados. El cambio de energía es una medida de las interacciones electrostáticas conjuntas entre los iones en el sólido. Es la cantidad de energía que se libera cuando los iones aislados se condensan para formar el sólido y tiene un valor negativo: −787 kJ/mol de NaCl.

$$Na^+(g) + Cl^-(g) \longrightarrow NaCl(s)$$
$$-787\ kJ/mol$$

Reacción neta: $\mathbf{Na(s) + 1/2\ Cl_2(g) \longrightarrow NaCl(s)}$

Cambio neto de energía: **−411 kJ/mol**

La figura 6.7 es una representación gráfica de las cinco etapas hipotéticas de la reacción entre el sodio y el cloro. La figura muestra el **ciclo de Born-Haber** e ilustra la forma

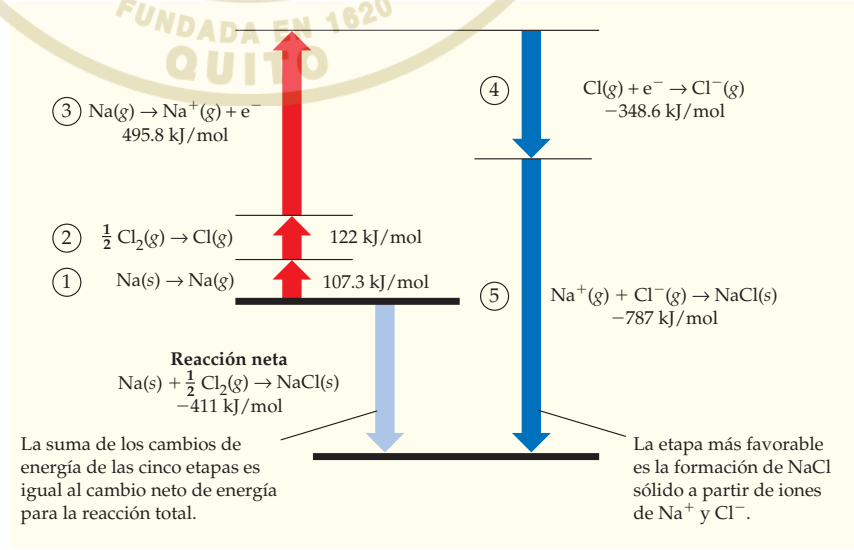


FIGURA 6.7
Ciclo de Born-Haber para la formación de NaCl(*s*) a partir de Na(*s*) y $Cl_2(g)$.

en que contribuye cada etapa al cambio total de energía; además, hace evidente que el proceso neto es la suma de las etapas individuales. Como se indica en el diagrama, las etapas 1, 2 y 3 tienen valores positivos y absorben energía, mientras que las etapas 4 y 5 tienen valores negativos y liberan energía. La mayor contribución ocurre en la etapa 5, que toma en cuenta las interacciones electrostáticas entre iones en el producto sólido. La reacción no se llevaría a cabo si no fuera por esta gran estabilidad que alcanza el sólido debida al enlace iónico.

PROBLEMA 6.11 Calcule el cambio neto de energía (en kilojoules por mol) que tiene lugar en la formación de KF(*s*) a partir de los elementos: $K(s) + 1/2\ F_2(g) \rightarrow KF(s)$. Es necesaria la siguiente información:

Calor de sublimación del K = 89.2 kJ/mol
Energía de disociación del enlace para el F_2 = 158 kJ/mol
Interacciones electrostáticas en el KF = −821 kJ/mol
E_{ae} para el F = −328 kJ/mol
E_i para el K = 418.8 kJ/mol

6.7 ENERGÍAS DE RED EN SÓLIDOS IÓNICOS

La medida de las energías de interacción electrostática entre los iones de un cristal —y por lo tanto la medida de la fortaleza de los enlaces iónicos del cristal— se denomina **energía de red (*U*)**. Por convención, la energía de red se define como la energía que debe suministrarse para *romper* un sólido iónico en sus iones aislados individuales, por lo que tiene un valor positivo. Sin embargo, la formación de un cristal a partir de sus iones es lo inverso del rompimiento, por lo que la etapa 5 del ciclo de Born-Haber tiene el valor de $-U$.

$$NaCl(s) \longrightarrow Na^+(g) + Cl^-(g) \qquad U = +787\ kJ/mol \quad \text{(Energía absorbida)}$$

$$Na^+(g) + Cl^-(g) \longrightarrow NaCl(s) \qquad -U = -787\ kJ/mol \quad \text{(Energía liberada)}$$

La fuerza *F* que resulta de la interacción de las cargas eléctricas está descrita por la **ley de Coulomb** y es igual al producto de las cargas de los iones, z_1 y z_2, por una constante *k*, dividido entre el cuadrado de la distancia *d* entre sus centros:

LEY DE COULOMB $$F = k \times \frac{z_1 z_2}{d^2}$$

Pero como la energía es igual a la fuerza por la distancia, el valor negativo de la energía de red es igual a

$$-U = F \times d = k \times \frac{z_1 z_2}{d}$$

El valor de la constante *k* depende del arreglo de los iones en el compuesto específico y es diferente para sustancias distintas.

Las energías de red son mayores cuando la distancia *d* entre iones es pequeña y cuando las cargas z_1 y z_2 son grandes. Una distancia *d* pequeña significa que los iones están cercanos, por lo que tienen un radio iónico pequeño. Entonces, si z_1 y z_2 se mantienen constantes, las energías de red más altas pertenecen a los compuestos formados a partir de los iones más pequeños, como los que se listan en la tabla 6.3. Dentro de una serie de compuestos con el mismo anión, pero con cationes diferentes, la energía de red se incrementa a medida que el catión se hace más pequeño. Por ejemplo, si se comparan el LiF, el NaF y el KF, el tamaño del catión sigue el orden $K^+ > Na^+ > Li^+$, por lo que las energías de red siguen el orden LiF > NaF > KF. De manera similar, dentro de una serie de compuestos con el mismo catión, pero con aniones diferentes, la energía de red se incrementa conforme el tamaño del anión disminuye. Al comparar el LiF, el LiCl, el LiBr y el LiI, por ejemplo, el tamaño del anión sigue el orden $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$, de manera que las energías de red siguen el orden inverso LiF > LiCl > LiBr > LiI.

La tabla 6.3 también muestra que los compuestos de iones con cargas mayores tienen energías de red más altas que aquéllos con cargas menores. Por ejemplo, comparando NaI, MgI_2 y AlI_3, el orden de las cargas de los cationes es $Al^{3+} > Mg^{2+} > Na^+$, en tanto que el orden de las energías de red es $AlI_3 > MgI_2 > NaI$.

TABLA 6.3 Energías de red de algunos sólidos iónicos (kJ/mol)

	Anión				
Catión	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	O^{2-}
Li^+	1036	853	807	757	2925
Na^+	923	787	747	704	2695
K^+	821	715	682	649	2360
Be^{2+}	3505	3020	2914	2800	4443
Mg^{2+}	2957	2524	2440	2327	3791
Ca^{2+}	2630	2258	2176	2074	3401
Al^{3+}	5215	5492	5361	5218	15,916

EJEMPLO RESUELTO 6.4

ENERGÍAS DE RED

¿Cuál compuesto tiene la energía de red más alta, el NaCl o el CsI?

ESTRATEGIA

La magnitud de la energía de red de una sustancia está afectada tanto por las cargas de los iones que la constituyen como por los tamaños de éstos. Cuanto más grandes sean las cargas de los iones y cuanto más pequeños sean los tamaños de éstos, mayor será la energía de red. Los cuatro iones, Na^+, Cs^+, Cl^- y I^-, tienen una sola carga, aunque difieren en tamaño.

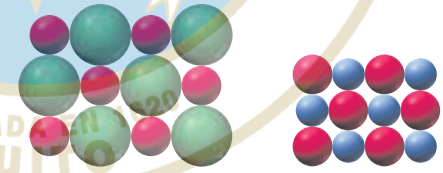
SOLUCIÓN

Como el Na^+ es más pequeño que el Cs^+, y el Cl^- es más pequeño que el I^-, la distancia entre los iones es menor en el NaCl que en el CsI. Entonces, el NaCl tiene la energía de red más alta.

EJEMPLO DE CONCEPTO CLAVE RESUELTO 6.5

ENERGÍAS DE RED

¿Cuál de los siguientes óxidos alcalinotérreos tiene la energía de red más alta y cuál la más baja? Explique su respuesta.



a) b)

ESTRATEGIA

La magnitud de una energía de red depende directamente de la carga en los iones e inversamente de la distancia entre ellos (es decir, de los radios de los iones). En este ejemplo, todos los iones de las dos ilustraciones están cargados doblemente, como M^{2+} u O^{2-}, por lo que sólo es importante su tamaño.

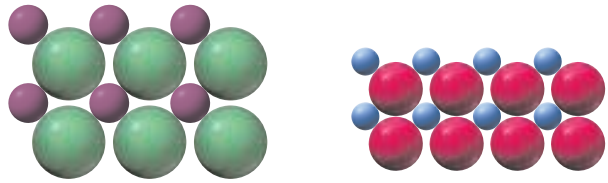
SOLUCIÓN

Los iones de la ilustración b) son más pequeños que los de la ilustración a), por lo que b) tiene la energía de red más alta.

PROBLEMA 6.12 ¿Cuál sustancia de cada una de los siguientes pares tiene la energía de red más alta?

a) KCl o RbCl
b) CaF_2 o BaF_2
c) CaO o KI

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 6.13 Uno de los siguientes dibujos representa al NaCl y el otro al MgO. ¿Cuál es cuál y cuál tiene la mayor energía de red?



a) b)

6.8 LA REGLA DEL OCTETO

A continuación se enuncian conclusiones generales sobre los elementos de los grupos representativos, que surgen de la información de las secciones 6.3 a 6.7:

- Los elementos del grupo 1A tienen una E_{i1} relativamente baja, por lo que, cuando reaccionan, tienden a perder con facilidad sus electrones ns^1 de la capa de valencia y adoptan la configuración electrónica del elemento del gas noble ubicado en el periodo anterior de la tabla periódica.
- Los elementos del grupo 2A tienen E_{i1} y E_{i2} relativamente bajas, por lo que tienden a perder sus dos electrones de la capa de valencia ns^2 con facilidad cuando reaccionan y adoptan la configuración electrónica del gas noble más cercano.
- Los elementos del grupo 3A tienden a perder sus tres electrones de la capa de valencia $ns^2\ np^1$ para adoptar una configuración electrónica del gas noble más cercano.
- Los elementos del grupo 7A tienen una E_{ae} negativa relativamente grande, por lo que tienden a ganar un electrón con facilidad cuando reaccionan y cambian de $ns^2\ np^5$ a $ns^2\ np^6$, con lo que adoptan la configuración del gas noble vecino.
- Los elementos del grupo 8A (gases nobles) son en esencia inertes y experimentan muy pocas reacciones, es decir, no ganan ni pierden electrones con facilidad.

Todas estas observaciones se reúnen en un solo enunciado, que se conoce como la **regla del octeto:**

REGLA DEL OCTETO *Los elementos de los grupos representativos tienden a experimentar reacciones que los dejan con ocho electrones en el nivel externo.* Es decir, los elementos de estos grupos reaccionan de manera que adoptan una configuración electrónica de gas noble, con los subniveles *s* y *p* llenos.

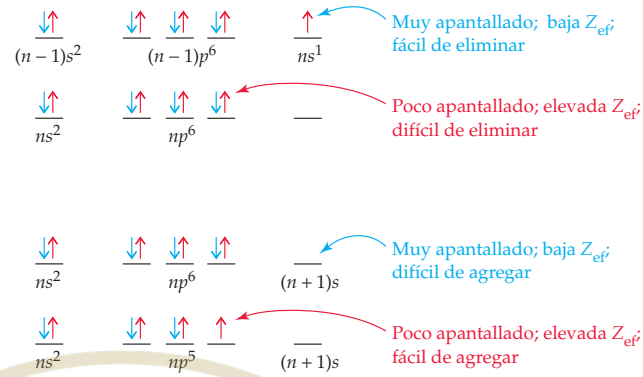
Hay muchas excepciones a la regla del octeto (después de todo se le conoce como *regla* del octeto y no como *ley* del octeto). No obstante, es útil para hacer predicciones y orientar sobre los enlaces químicos.

¿Por qué se cumple la regla del octeto? ¿Qué factores determinan cuántos electrones probablemente ganará o perderá un átomo? Es evidente que se perderán electrones si están sujetos con poca fuerza, es decir, si experimentan una carga nuclear efectiva, Z_{ef}, relativamente baja, por lo que tienen energías de ionización pequeñas. Los electrones de valencia en los metales de los grupos 1A, 2A y 3A, por ejemplo, están apantallados del núcleo por los electrones del interior (*core*), por lo que experimentan una Z_{ef} baja, de manera que se pierden con facilidad. Sin embargo, una vez que se alcanza la configuración del gas noble más cercano, es mucho más difícil que se pierda un electrón adicional, porque deberá pertenecer a un nivel interno en el que se manifiesta una Z_{ef} elevada.

Al contrario, es más probable que se ganen electrones si una Z_{ef} los atrae con fuerza. Los electrones de la capa de valencia de los elementos de los grupos 6A y 7A, por ejemplo, están muy poco apantallados, experimentan valores altos de Z_{ef} y no se pierden fácilmente. Así, la Z_{ef} grande hace posible que se gane uno o más electrones adicionales en orbitales vacíos de la capa de valencia. Pero una vez que se alcanza la configuración de gas noble, ya no están disponibles orbitales de baja energía. Un electrón adicional tendría que ser colocado en un orbital de mayor energía, donde experimentaría una Z_{ef} baja.

Por lo tanto, el "número mágico" para los electrones de la capa de valencia es ocho. Tomar electrones de un octeto lleno es difícil, debido a que están atraídos fuertemente por

una Z_{ef} alta; agregar más electrones a un octeto lleno es difícil porque no está disponible un orbital de baja energía, pues los subniveles *s* y *p* se encuentran llenos.



Por lo general, la regla del octeto no se cumple para los elementos que están del lado derecho de la tabla periódica (grupos 3A a 8A), a partir del tercer periodo hacia abajo (figura 6.8). Los átomos de estos elementos son más grandes que sus contrapartes en el segundo periodo y pueden acomodar a más de cuatro átomos a su alrededor, por lo que forman más de cuatro enlaces. Por ejemplo, el nitrógeno (segundo periodo) se enlaza con sólo tres átomos de cloro cuando forma NCl_3, en tanto que el fósforo se enlaza a cinco átomos de cloro al formar PCl_5.

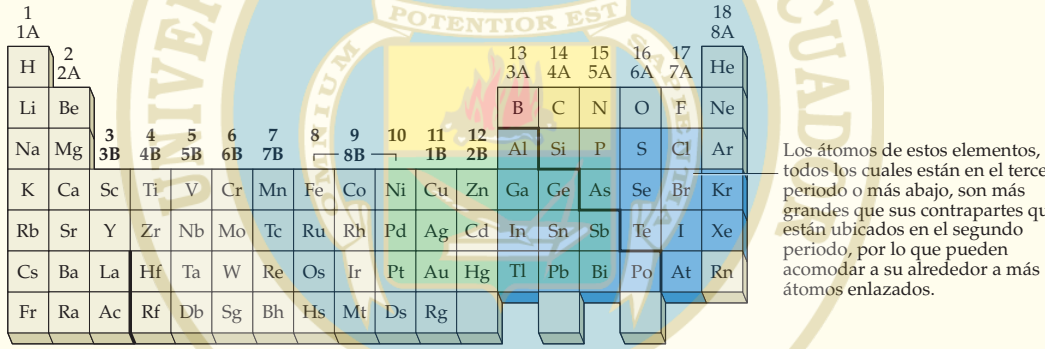


FIGURA 6.8
La regla del octeto no se cumple para los elementos de los grupos representativos que se señalan con color azul.

EJEMPLO RESUELTO 6.6

LAS REACCIONES QUÍMICAS Y LA REGLA DEL OCTETO

El litio metálico reacciona con el nitrógeno para producir Li_3N. ¿Qué configuración de gas noble tiene el átomo del nitrógeno en el Li_3N?

SOLUCIÓN

El átomo del nitrógeno en el Li_3N tiene un número de oxidación de 3− lo que indica que ganó tres electrones más que el átomo neutro, lo que da un octeto en la capa de valencia con la configuración del neón:

Configuración del N: $(1s^2\ 2s^2\ 2p^3)$ Configuración del N^{3-}: $(1s^2\ 2s^2\ 2p^6)$

PROBLEMA 6.14 ¿Cuál configuración de gas noble es probable que adopten los siguientes elementos en las reacciones redox?

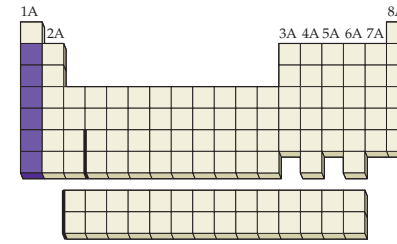
a) Rb **b)** Ba **c)** Ga **d)** F

PROBLEMA 6.15 ¿Los elementos del grupo 6A ganarán o perderán electrones en una reacción redox? ¿Cuántos?

6.9 QUÍMICA DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO 1A: METALES ALCALINOS

Ahora que sabemos algo sobre las energías de ionización, afinidades electrónicas, energías de red y regla del octeto, veamos la química de algunos elementos que forman enlaces iónicos. Los metales alcalinos del grupo 1A —Li, Na, K, Rb, Cs y Fr— tienen las energías de ionización más bajas de todos los elementos a causa de las configuraciones electrónicas de su capa de valencia ns^1 (figura 6.3). Por lo tanto, en las reacciones químicas pierden electrones ns^1 con facilidad para producir iones 1+, por lo que se encuentran entre los **agentes reductores** más poderosos de la tabla periódica (secciones 4.6 a 4.8). En realidad, la química de los metales alcalinos está dominada por su capacidad de donar electrones a otros elementos o compuestos.

Como indica el nombre del grupo, los metales alcalinos son *metálicos*. Tienen una apariencia plateada brillante, son maleables y buenos conductores de la electricidad. No obstante, a diferencia de los metales más comunes, como el hierro, los metales alcalinos son lo suficientemente suaves como para cortarse con un cuchillo sin filo, tienen puntos de fusión y densidades bajos, y son tan reactivos que deben almacenarse en aceite para impedir su reacción instantánea con el oxígeno y la humedad. Ninguno se encuentra en estado elemental en la naturaleza; solamente se encuentran formando sales. En la tabla 6.4 se resumen sus propiedades.



Recuerde...

Un **agente reductor** es una sustancia que pierde uno o más electrones, es decir, se oxida, mientras que un agente oxidante es una sustancia que gana uno o más electrones, es decir, se reduce. (Secciones 4.6–4.8)

TABLA 6.4 Propiedades de los metales alcalinos

Nombre	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad (g/cm^3)	Primera energía de ionización (kJ/mol)	Abundancia en la Tierra (%)	Radio atómico (pm)	Radio iónico (M^+), (pm)
Litio	180.5	1342	0.534	520.2	0.0020	152	68
Sodio	97.7	883	0.971	495.8	2.36	186	102
Potasio	63.3	759	0.862	418.8	2.09	227	138
Rubidio	39.3	688	1.532	403.0	0.0090	248	147
Cesio	28.4	671	1.873	375.7	0.000 10	265	167
Francio	—	—	—	~400	Trazas	—	—

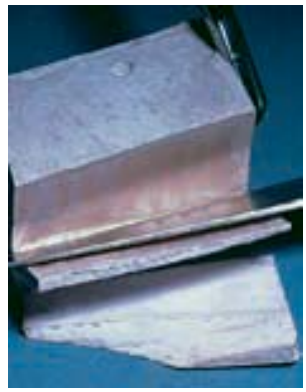
Abundancia y usos de los metales alcalinos

Litio Se aisló por primera vez en 1817, a partir del mineral petalita, $LiAlSi_4O_{10}$; su nombre se deriva de la palabra griega *lithos*, que significa piedra, ya que es común que se encuentre en las rocas. Hoy, la mayor parte del litio se obtiene del mineral espodumeno, $LiAlSi_2O_6$, del que hay grandes depósitos en el mundo; por ejemplo, en Estados Unidos, Canadá, Brasil y la antigua URSS. El principal uso industrial del litio es en grasas automotrices para uso general, pero las sales de litio como el Li_2CO_3 también tienen varias aplicaciones especializadas, por ejemplo, como agente farmacéutico para el tratamiento del trastorno bipolar.



▲ Muestra de litio metálico

Sodio Es el sexto elemento más abundante en la corteza terrestre; se preparó por primera vez en 1807, a partir de sosa cáustica (NaOH), de donde recibe su nombre. El sodio se



◀ Muestra de sodio metálico.



▲ Muestra de potasio metálico.

localiza en todo el mundo en grandes depósitos de NaCl (como halita o sal de roca), $NaNO_3$ (salitre chileno), $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ (trona) y $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (mirabilita), todos procedentes de la evaporación de aguas marinas. Además, el 3% de la masa de los océanos del mundo está constituido por NaCl. Los usos del sodio y sus sales abarcan casi toda la gama de procesos de la industria química moderna. El vidrio, el caucho, los agentes farmacéuticos y muchas otras sustancias utilizan sodio o sus sales en su producción. [Observe que las fórmulas de la trona ($Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$) y la mirabilita ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) se escriben con puntos altos para especificar la composición general de las sustancias, sin que indiquen con exactitud la manera en la que se enlazan las distintas partes separadas por los puntos].

Potasio Es el octavo elemento más abundante en la corteza terrestre; se preparó por primera vez en 1807, al mismo tiempo que el sodio. El nombre del elemento proviene de la palabra *potash* (literalmente, cenizas de vasijas), término con que se designaba al K_2CO_3, que se aisló precisamente a partir de las "cenizas de vasijas" que quedaban en las fogatas. (Hoy, la palabra *potasa* se utiliza como nombre general de todos los minerales solubles en agua que contienen potasio y se emplea el nombre de *potasa cáustica* para el KOH.) El potasio se encuentra sobre todo en depósitos de KNO_3 (salitre), KCl (silvita), y $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (carnalita), la mayoría de los cuales se ubican en Canadá y la antigua URSS. El uso principal de las sales de potasio es como fertilizante de cultivos.

Rubidio y cesio Son los dos metales alcalinos más reactivos químicamente; fueron detectados por casualidad como impurezas en otras sustancias gracias a sus **líneas espectrales de colores** característicos (sección 5.3). El rubidio, cuyo nombre se deriva del latín *rubidius* (rojo profundo), se encuentra como impureza en el mineral lepidolita, $K_2Li_3Al_5Si_6O_{20}(OH, F)_4$ y se obtiene como subproducto en la manufactura del litio. El cesio, nombre que proviene del latín *caesius* (azul cielo), también se encuentra con el litio en muchos minerales y se halla presente en la polucita ($Cs_4Al_4Si_9O_{26} \cdot H_2O$). Ni el rubidio ni el cesio tienen importancia comercial.

Francio Es el más pesado de los elementos del grupo 1A; es muy radiactivo y no se ha preparado ninguna cantidad visible del elemento. Se sabe poco de sus propiedades por observación directa, pero se presume que su comportamiento es similar al de los otros metales alcalinos.

Recuerde...

Los átomos emiten luz de longitudes de onda específicas —su **espectro de líneas**— cuando se calientan o se excitan energéticamente de cualquier otro modo.

(Sección 5.3)

Obtención de metales alcalinos

Los metales alcalinos se obtienen por reducción de sus sales de cloro, aunque el procedimiento exacto difiere para cada elemento. Tanto el litio metálico como el sodio metálico se obtienen por *electrólisis*, un proceso en el que se pasa una corriente eléctrica a través de la sal molida. Los detalles del proceso se estudiarán en las secciones 17.12 y 17.13; por ahora, baste decir que la idea fundamental es simplemente usar energía eléctrica para romper un compuesto iónico en sus elementos. Es necesaria una temperatura de reacción elevada, con la finalidad de mantener la sal en estado líquido.

$$2\,LiCl(l) \xrightarrow[450\,^\circ C]{\text{Electrólisis del KCl}} 2\,Li(l) + Cl_2(g)$$

$$2\,NaCl(l) \xrightarrow[580\,^\circ C]{\text{Electrólisis del } CaCl_2} 2\,Na(l) + Cl_2(g)$$

Recuerde...

Las **series de actividad** que se muestran en la tabla 4.3 ordenan a los elementos según su capacidad reductora en disolución acuosa. Los elementos en la parte superior de la serie de actividad, como el Li y el Na, son agentes reductores más fuertes, en tanto que los elementos en la parte inferior, como el Au y el Hg, son agentes reductores más débiles.

(Sección 4.8)

Los metales potasio, rubidio y cesio se obtienen por reducción química, más que por electrólisis. El sodio es el agente reductor que se emplea para producir potasio, en tanto que el calcio es el agente reductor que se utiliza en la preparación de rubidio y cesio.

$$KCl(l) + Na(l) \overset{850\,^\circ C}{\rightleftharpoons} K(g) + NaCl(l)$$

$$2\,RbCl(l) + Ca(l) \overset{750\,^\circ C}{\rightleftharpoons} 2\,Rb(g) + CaCl_2(l)$$

$$2\,CsCl(l) + Ca(l) \overset{750\,^\circ C}{\rightleftharpoons} 2\,Cs(g) + CaCl_2(l)$$

Las tres reducciones anteriores parecen ir en contra de la **serie de actividad** que se describe en la sección 4.8, de acuerdo con lo cual el sodio no es un agente reductor

suficientemente fuerte como para que reaccione con el K^+, y el calcio tampoco lo es para reaccionar con el Rb^+ o el Cs^+. Sin embargo, en las reacciones a temperaturas elevadas se establecen *equilibrios* en los que se forman pequeñas cantidades de los productos. Éstos se retiran por destilación de la mezcla en reacción, con lo que provocan que en las reacciones haya formación de más productos. En el capítulo 13 se estudiará la naturaleza general de tales equilibrios químicos.

Reacciones de los metales alcalinos

Reacción con halógenos Los metales alcalinos reaccionan muy rápido con los elementos del grupo 7A (halógenos) para producir sales iónicas, incoloras y cristalinas llamadas *haluros*:

$$2\,M(s) + X_2 \longrightarrow \underset{\text{Haluro metálico}}{2\,MX(s)}$$

donde M = metal alcalino (Li, Na, K, Rb o Cs)
X = halógeno (F, Cl, Br o I)

La reactividad de un metal alcalino se incrementa conforme disminuye su energía de ionización, lo que da el orden de reactividad Cs > Rb > K > Na > Li. El cesio es el más reactivo y se combina en forma casi explosiva con los halógenos.

Reacción con el hidrógeno y el nitrógeno Los metales alcalinos reaccionan con hidrógeno gaseoso para formar una serie de compuestos blancos cristalinos llamados *hidruros*, MH, en los que el hidrógeno tiene un número de oxidación de 1−. A temperatura ambiente, la reacción es lenta y requiere que el metal se caliente hasta fundirse antes de que ocurra la reacción.

$$2\,M(s) + H_2(g) \xrightarrow{\text{Calor}} \underset{\text{Hidruro metálico}}{2\,MH(s)}$$

donde M = metal alcalino (Li, Na, K, Rb o Cs)

Una reacción similar ocurre entre el litio y el nitrógeno gaseoso cuando se unen para formar nitruro de litio, Li_3N, aunque los otros metales alcalinos no reaccionan con el nitrógeno.

$$6\,Li(s) + N_2(g) \xrightarrow{\text{Calor}} 2\,Li_3N(s)$$

Reacción con el oxígeno Todos los metales alcalinos reaccionan muy rápido con el oxígeno, pero generan distintas clases de productos. El litio reacciona con el O_2 y produce un *óxido*, Li_2O; el sodio reacciona y produce el *peróxido*, Na_2O_2, y los metales alcalinos restantes, K, Rb y Cs, forman peróxidos o *superóxidos*, MO_2, lo que depende de las condiciones de la reacción y de cuánto oxígeno esté presente. Las razones de estas diferencias tienen que ver mucho con las diferencias en la estabilidad de los distintos productos y con la manera en que los iones se empacan para formar cristales. Los cationes de metales alcalinos tienen un número de oxidación de 1+ en todos los casos, pero los números de oxidación de los átomos de oxígeno en los aniones O^{2-}, O_2^{2-} y O_2^- varían de 2− a 1/2−.

$4\,Li(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,Li_2O(s)$ Un *óxido*; número de oxidación del O = 2−
$2\,Na(s) + O_2(g) \longrightarrow Na_2O_2(s)$ Un *peróxido*; número de oxidación del O = 1−
$K(s) + O_2(g) \longrightarrow KO_2(s)$ Un *superóxido*; número de oxidación del O = 1/2−

El superóxido del potasio, KO_2, es un compuesto valioso en particular debido a su uso en las naves espaciales y en dispositivos de respiración que eliminan la humedad y el CO_2 del aire que se exhala, lo que genera oxígeno en el proceso:

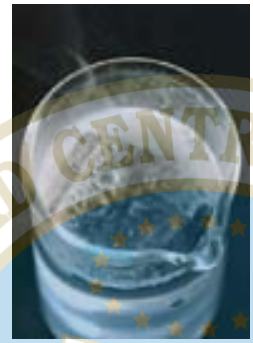
$$2\,KO_2(s) + H_2O(g) \longrightarrow KOH(s) + KO_2H(s) + O_2(g)$$
$$4\,KO_2(s) + 2\,CO_2(g) \longrightarrow 2\,K_2CO_3(s) + 3\,O_2(g)$$

Reacción con el agua La reacción más conocida y espectacular de los metales alcalinos es con el agua, que produce hidrógeno gaseoso y un hidróxido metálico alcalino, MOH.

En realidad, es esta reacción la que da el nombre al grupo de tales elementos porque la disolución del hidróxido metálico que resulta de agregar un metal alcalino al agua es *alcalina*, o básica.

$$2\,M(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,M^+(ac) + 2\,OH^-(ac) + H_2(g)$$
donde M = Li, Na, K, Rb, Cs

El litio reacciona produciendo un burbujeo intenso conforme el hidrógeno se libera, el sodio reacciona con rapidez al aumentar la temperatura, y el potasio lo hace con tanta violencia que el hidrógeno que se produce se quema al instante con una flama. El rubidio y el cesio reaccionan casi con una explosión.



El litio reacciona con un burbujeo vigoroso.



El sodio reacciona violentamente.



El potasio reacciona de manera explosiva.

▲ Todos los metales alcalinos reaccionan con el agua para generar H_2 gaseoso.

Igual que sucede en otras reacciones de los metales alcalinos, la reacción con el agua es un proceso redox en donde el metal M pierde un electrón y se oxida a M^+. Al mismo tiempo, un hidrógeno del agua gana un electrón y se reduce a H_2 gaseoso, como se ve al asignar números de oxidación a las diferentes sustancias en la forma habitual. Observe que no todos los hidrógenos se reducen; aquellos en el OH^- que se forman como producto permanecen en el estado de oxidación 1+.

$$\overset{0}{2\,Na(s)} + \overset{1+\ 2-}{2\,H_2O(l)} \longrightarrow \overset{1+}{2\,Na^+(ac)} + \overset{2-\ 1+}{2\,OH^-(ac)} + \overset{0}{H_2(g)}$$

Reacción con el amoniaco Los metales alcalinos reaccionan con el amoniaco y producen H_2 gaseoso, más una *amida* metálica, MNH_2. La reacción es análoga a la que se da entre un metal alcalino y el agua.

$$2\,M(s) + 2\,NH_3(l) \longrightarrow 2\,M^+(soln) + 2\,NH_2^-(soln) + H_2(g)$$
donde M = Li, Na, K, Rb o Cs

La reacción es tan lenta que a baja temperatura es posible que los metales alcalinos se disuelvan en amoniaco líquido a −33 °C, para formar disoluciones de color azul oscuro de cationes metálicos y electrones. Estas disoluciones tienen propiedades reductoras sumamente poderosas

$$M(s) \xrightarrow[\text{disolvente}]{NH_3\ \text{Líquido}} M^+(soln) + e^-(soln)$$
donde M = Li, Na, K, Rb o Cs



▲ El sodio metálico se disuelve en amoniaco líquido para producir una disolución azul de iones Na^+ y electrones rodeados del disolvente.

PROBLEMA 6.16 Asigne números de oxidación a los átomos de oxígeno en los siguientes compuestos:

a) Li_2O **b)** K_2O_2 **c)** CsO_2

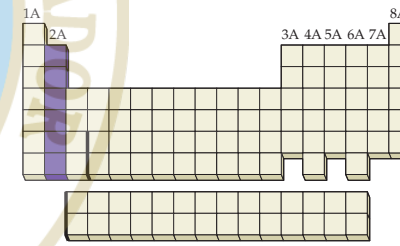
PROBLEMA 6.17 Complete y balancee las siguientes ecuaciones. Si no tuviera lugar ninguna reacción, escriba N.R.

a) $Cs(s) + H_2O(l) \rightarrow$?
b) $Na(s) + N_2(g) \rightarrow$?
c) $Rb(s) + O_2(g) \rightarrow$?
d) $K(s) + NH_3(g) \rightarrow$?
e) $Rb(s) + H_2(g) \rightarrow$?

6.10 QUÍMICA DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO 2A: METALES ALCALINOTÉRREOS

Los elementos alcalinotérreos del grupo 2A —Be, Mg, Ca, Sr, Ba y Ra— son similares a los metales alcalinos en muchos aspectos. Sin embargo, difieren en que tienen configuraciones electrónicas de la capa de valencia ns^2 y, por lo tanto, pierden dos electrones en las reacciones redox. Los metales alcalinotérreos son poderosos agentes reductores y forman iones con carga 2+.

La figura 6.9, en la que se presenta el ciclo de Born-Haber para la reacción del magnesio con el cloro, muestra una representación gráfica de los cambios de energía implicados



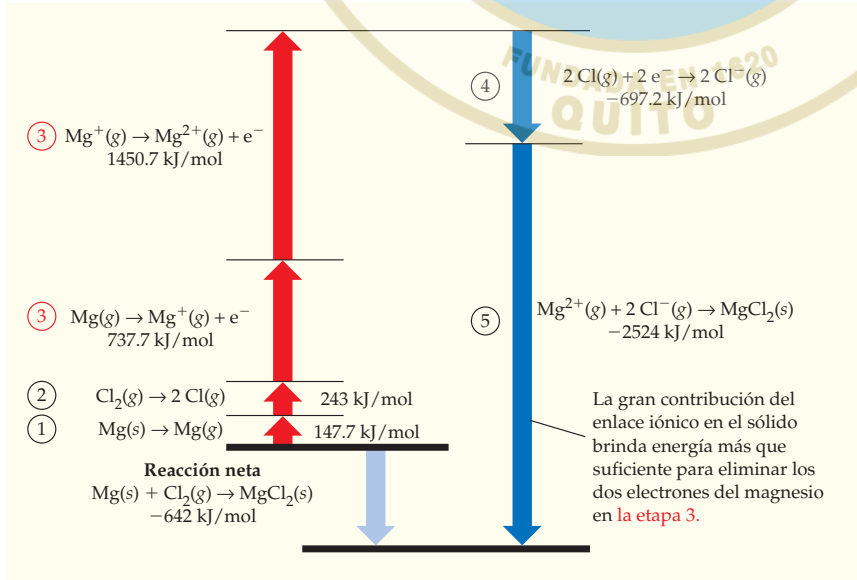


FIGURA 6.9
Ciclo de Born-Haber para la formación de $MgCl_2$ a partir de sus elementos.

en la reacción redox de un elemento alcalinotérreo. Al igual que en la reacción del sodio y el cloro para formar NaCl, que se ilustró en la figura 6.7, hay cinco contribuciones al cambio de energía total en la reacción del magnesio con cloro para formar $MgCl_2$. En primer término, el magnesio metálico sólido debe convertirse en átomos aislados de magnesio (sublimación). En segundo lugar, el enlace de las moléculas de Cl_2 tiene que romperse para producir dos átomos de cloro. En tercer lugar, cada átomo de magnesio debe perder dos electrones para formar el ion dipositivo Mg^{2+}. En cuarto, los dos átomos de cloro que se formaron en la etapa 2 deben aceptar electrones para formar iones Cl^-. Y en quinto lugar, los iones deben combinarse para formar el sólido iónico $MgCl_2$. Como lo indica el ciclo de Born-Haber, es la gran contribución de los enlaces iónicos (de la energía de red negativa) lo que libera la energía suficiente para desencadenar todo el proceso.

Aunque son más duros que sus vecinos del grupo 1A, los elementos alcalinotérreos son metales relativamente suaves y brillantes. Sin embargo, tienden a tener puntos de fusión y densidades más altos que los metales alcalinos, según se muestra en la tabla 6.5. Los elementos alcalinotérreos son menos reactivos con el oxígeno y el agua que los metales alcalinos; no obstante, sólo se encuentran en la naturaleza en forma de sales y no en estado elemental.

TABLA 6.5 Propiedades de los metales alcalinotérreos

Nombre	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad (g/cm^3)	Primera energía de ionización (kJ/mol)	Abundancia en la Tierra (%)	Radio atómico (pm)	Radio iónico (M^{2+}), (pm)
Berilio	1287	2471	1.848	899.4	0.000 28	112	44
Magnesio	650	1090	1.738	737.7	2.33	160	66
Calcio	842	1484	1.55	589.8	4.15	197	99
Estroncio	777	1382	2.54	549.5	0.038	215	112
Bario	727	1897	3.51	502.9	0.042	222	134
Radio	700	1140	~5.0	509.3	Trazas	223	143



▲ Las gemas berilo y esmeralda contienen berilio.

Abundancia y usos de los metales alcalinotérreos

Berilio El berilio se detectó por primera vez en 1798, en las gemas berilo y esmeralda ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$), y se preparó posteriormente (en 1828) en forma pura mediante la reducción de $BeCl_2$ con potasio. Hoy se obtiene de los grandes depósitos comerciales de berilo en Brasil y África del Sur. Aunque los compuestos de berilio son extremadamente tóxicos, en particular si se inhalan en forma de polvo, el metal es útil para la formación de aleaciones. La adición de un porcentaje pequeño de berilio al cobre o al níquel da como resultado aleaciones duras y anticorrosivas, que se utilizan en motores de avión e instrumentos de precisión.

Magnesio Los compuestos de magnesio, el séptimo elemento más abundante en la corteza terrestre, se conocen desde la antigüedad, pero el metal puro no se preparó sino hasta 1808. El elemento recibe su nombre en honor del distrito de Magnesia, en Tesalia, Grecia, donde se encuentran grandes yacimientos de talco [$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$]. Hay muchos

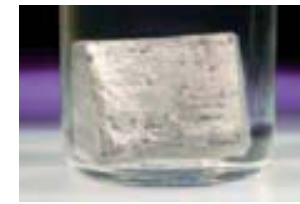


▶ Muestra de magnesio.

minerales que contienen magnesio, incluyendo la dolomita ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) y la magnesita ($MgCO_3$), en tanto que los océanos del mundo proveen un abasto casi infinito, puesto que el agua marina contiene un 0.13% de Mg. El magnesio se utiliza mucho como material estructural cuando forma parte de aleaciones con aluminio, en virtud de su gran resistencia y baja densidad, y porque es fácil trabajarlo en máquinas. Los fuselajes de las aeronaves, los motores de automóvil y una gran cantidad de productos están elaborados con aleaciones de magnesio.

Calcio Es el quinto elemento más abundante en la corteza terrestre, lo que se debe sobre todo a la existencia de enormes depósitos de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (yeso) y $CaCO_3$ en antiguos lechos marinos. La caliza, el mármol, la pizarra y el coral son todas formas ligeramente distintas de $CaCO_3$. Aunque el metal no se obtuvo en forma pura sino hasta 1808, los compuestos de calcio se han conocido durante milenios. Por ejemplo, los romanos preparaban cal (CaO) calentando $CaCO_3$ y la usaban como cemento en sus construcciones. De hecho, el nombre *calcio* se deriva del vocablo latino *calx*, que significa "cal".

El principal uso industrial del calcio metálico es como agente endurecedor en las aleaciones de aluminio. Los compuestos de calcio como la cal y el yeso se usan para muchos propósitos en las industrias química y de la construcción. Por ejemplo, el cemento Portland contiene aproximadamente un 70% de CaO. Además, el calcio es el componente principal de dientes y huesos.



▲ Muestra de calcio.

Estroncio y bario El estroncio se descubrió cerca de la pequeña ciudad de Strontian, Escocia, en 1787, a la que debe su nombre. No hay usos comerciales para el metal puro, pero su carbonato, $SrCO_3$, se utiliza en la manufactura del vidrio de los cinescopios para televisores a color. El bario se encuentra principalmente en los minerales witerita ($BaCO_3$) y barita ($BaSO_4$), por el que recibió su nombre. Aunque las sales de bario solubles en agua son muy tóxicas, el sulfato de bario es tan insoluble que se emplea en medicina como medio de contraste en los análisis por rayos X del estómago y los intestinos. Al igual que el estroncio, el bario metálico no tiene usos comerciales, aunque varios de sus compuestos se emplean en la fabricación de vidrio y en la perforación de pozos petroleros.

Radio Es el más pesado de los elementos del grupo 2A; se le encuentra junto con el uranio en la naturaleza y fue aislado por Marie y Pierre Curie, en 1898, como cloruro a partir del mineral pechblenda. El radio es altamente radiactivo y no se han producido más de unos cuantos kilogramos del metal puro. Aunque se ha empleado durante muchos años como fuente de radiación para radioterapia contra el cáncer, hoy se dispone de mejores fuentes, de manera que ya no hay usos comerciales para el radio.

Producción de metales alcalinotérreos

Los metales alcalinotérreos puros, al igual que los metales alcalinos, se producen en forma comercial por reducción de sus sales, mediante sustancias químicas o por electrólisis. El berilio se prepara por reducción del BeF_2 con magnesio, y el magnesio se prepara por la electrólisis de su cloruro fundido.

$$BeF_2(l) + Mg(l) \xrightarrow{1300\ ^\circ C} Be(l) + MgF_2(l)$$

$$MgCl_2(l) \xrightarrow[750\ ^\circ C]{\text{Electrólisis}} Mg(l) + Cl_2(g)$$

El calcio, el estroncio y el bario se obtienen mediante la reducción, a altas temperaturas, de sus óxidos con aluminio metálico

$$3\ MO(l) + 2\ Al(l) \xrightarrow{\text{Alta temperatura}} 3\ M(l) + Al_2O_3(s)$$

donde M = Ca, Sr o Ba

Reacciones de los metales alcalinotérreos

Los metales alcalinotérreos experimentan los mismos tipos de reacciones redox que los metales alcalinos, pero pierden dos electrones en lugar de uno y producen iones dipositivos, M^{2+}. Puesto que su primera energía ionización es mayor que la de los metales



▲ A temperatura ambiente, el calcio metálico reacciona muy lentamente con el agua.

alcalinos (figura 6.3), los metales del grupo 2A tienden a ser menos reactivos que estos últimos. La tendencia general de su reactividad es: Ba > Sr > Ca > Mg > Be.

Los metales alcalinotérreos reaccionan con los halógenos para producir sales iónicas de haluros, MX_2, y con el oxígeno para formar óxidos, MO:

$$M + X_2 \longrightarrow MX_2 \qquad \text{donde} \qquad M = \text{Be, Mg, Ca, Sr o Ba}$$
$$2\,M + O_2 \longrightarrow 2\,MO \qquad\qquad\quad X = \text{F, Cl, Br o I}$$

El berilio y el magnesio son relativamente inertes respecto al oxígeno a temperatura ambiente, pero ambos emiten una luz blanca y brillante cuando se queman. El calcio, el estroncio y el bario son lo suficientemente reactivos como para que sea necesario almacenarlos en aceite, con la finalidad de impedir que tengan contacto con el aire. Al igual que los metales alcalinos más pesados, el estroncio y el bario forman peróxidos, MO_2.

Con excepción del berilio, los elementos alcalinotérreos reaccionan con el agua para producir hidróxidos metálicos, $M(OH)_2$. El magnesio reacciona sólo a temperaturas superiores a 100 °C, en tanto que el calcio y el estroncio reaccionan lentamente con el agua líquida a temperatura ambiente. Sólo el bario reacciona vigorosamente.

$$M(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow M^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac) + H_2(g)$$
$$\text{donde} \qquad M = \text{Mg, Ca, Sr o Ba}$$

EJEMPLO RESUELTO 6.7

PREDICCIÓN DE LOS PRODUCTOS DE UNA REACCIÓN

El calcio metálico reacciona con hidrógeno gaseoso a alta temperatura para formar hidruro de calcio. Prediga la fórmula del producto y escriba la ecuación balanceada.

ESTRATEGIA

Los hidruros metálicos contienen hidrógeno con número de oxidación 1−. Como el calcio siempre tiene número de oxidación de 2+, debe haber dos iones H^- por cada ion Ca^{2+}.

SOLUCIÓN

La fórmula del hidruro de calcio es CaH_2.

$$Ca(s) + H_2(g) \longrightarrow CaH_2(s)$$

PROBLEMA 6.18 Prediga cuáles serán los productos de las siguientes reacciones y balancee las ecuaciones:

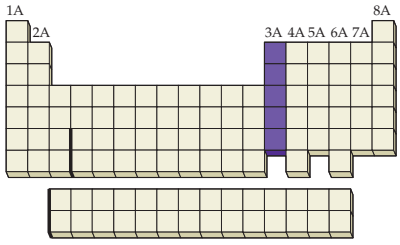
a) $Be(s) + Br_2(l) \rightarrow ?$

b) $Sr(s) + H_2O(l) \rightarrow ?$

c) $Mg(s) + O_2(g) \rightarrow ?$

PROBLEMA 6.19 Escriba una ecuación balanceada para la preparación de berilio metálico mediante la reducción del cloruro de berilio por el potasio.

PROBLEMA 6.20 ¿Qué producto piensa usted que se forma cuando reaccionan magnesio con azufre, que es un elemento del grupo 6A? ¿Cuál es el número de oxidación del azufre en el producto?



Recuerde...

La tabla periódica se divide en regiones de acuerdo con el subnivel que se llena. Los elementos de los grupos 1A y 2A son del bloque *s*, en tanto que los de los grupos 3A a 8A son **elementos del bloque *p***.

(Sección 5.14)

6.11 QUÍMICA DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO 3A: ALUMINIO

Los elementos del grupo 3A —B, Al, Ga, In y Tl— son los primeros **elementos del bloque *p*** (sección 5.14) y tienen la configuración electrónica de la capa de valencia $ns^2\,np^1$. Con excepción del boro, que se comporta como semimetal y no como metal, los elementos del grupo 3A tienen apariencia plateada, son buenos conductores de la electricidad y relativamente suaves. El galio tiene un punto de fusión de sólo 29.8 °C. Aunque en la tabla 6.6 se listan las propiedades de todo el grupo, por ahora nos concentraremos en el elemento más común, el aluminio, y estudiaremos a los demás en el capítulo 19.

TABLA 6.6 Propiedades de los elementos del grupo 3A

Nombre	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad (g/cm^3)	Primera energía de ionización (kJ/mol)	Abundancia en la Tierra (%)	Radio atómico (pm)	Radio iónico (M^{3+}), (pm)
Boro	2075	4000	2.34	800.6	0.001	83	—
Aluminio	660	2519	2.699	577.6	8.32	143	51
Galio	29.8	2204	5.904	578.8	0.0015	135	62
Indio	157	2072	7.31	558.3	0.000 01	167	81
Talio	304	1473	11.85	589.3	0.000 04	170	95

El aluminio es el metal más abundante en la corteza de nuestro planeta y constituye 8.3% de ella; toma su nombre del alumbre, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, una sal que se ha usado como medicina desde tiempos de los antiguos romanos. A pesar de su abundancia, el metal es difícil de aislar en forma pura. De hecho se le consideraba una sustancia preciosa hasta la mitad del siglo XIX, porque en ocasiones se utilizaba vajillas de aluminio para las comidas elegantes, en tanto que el monumento a Washington fue coronado con una pirámide de aluminio puro. No fue sino hasta 1886 que se contó con un proceso de manufactura económico.

El aluminio se encuentra en muchos minerales y arcillas comunes, así como en piedras preciosas. El zafiro y el rubí son formas impuras del Al_2O_3 y su color se debe a la presencia de pequeñas cantidades de otros elementos (Cr, en el caso del rubí; Fe y Ti, en el del zafiro). La mayor parte del aluminio se obtiene actualmente de la bauxita, $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, mineral que se obtiene de los grandes depósitos en Australia, Estados Unidos de Norteamérica, Jamaica y otros lugares. La preparación de Al a partir de sus minerales requiere de un gasto considerable de energía, ya que se requieren temperaturas elevadas y grandes cantidades de corriente eléctrica para llevar a cabo la electrólisis del Al_2O_3. En la sección 17.13 se estudiará ese proceso con más detalle.

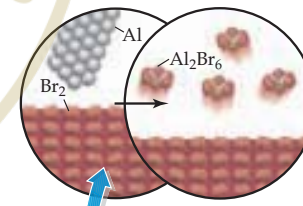


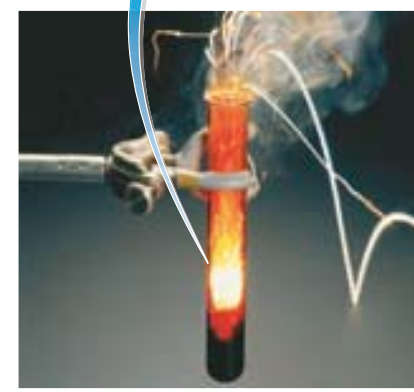
▲ En 1884, cuando el monumento a Washington terminó de construirse, fue cubierto con una pirámide de aluminio puro, metal precioso en esa época.

$$2\ Al_2O_3(soln) \xrightarrow[980\ °C]{\text{Electrólisis de } Na_3AlF_6} 4\ Al(l) + 3\ O_2(g)$$

Continuando con la tendencia establecida por los metales del grupo 1A y 2A, el aluminio es un agente reductor que participa en reacciones redox perdiendo sus tres electrones de la capa de valencia para producir iones Al^{3+}. Por ejemplo, reacciona con los halógenos y forma haluros incoloros, AlX_3; con el oxígeno produce Al_2O_3 y con el nitrógeno genera un nitruro, AlN:

$$2\ Al + 3\ X_2 \longrightarrow 2\ AlX_3 \qquad \text{donde} \quad X = F, Cl, Br \text{ o } I$$
$$4\ Al + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ Al_2O_3$$
$$2\ Al + N_2 \longrightarrow 2\ AlN$$





▲ El aluminio metálico reacciona con el bromo líquido en medio de un espectacular despliegue de chispas.

A temperatura ambiente, sus reacciones con los halógenos ocurren de manera vigorosa y liberan grandes cantidades de calor. La reacción con el oxígeno también es intensa a temperatura ambiente, a pesar de lo cual el aluminio se emplea en una variedad enorme de artículos de consumo, sin que se aprecie corrosión a causa del aire. La explicación de esta aparente inconsistencia es que el aluminio metálico reacciona rápido con el oxígeno sólo en su *superficie*. Al hacerlo, forma una capa delgada y dura de óxido que no se desprende e impide al metal debajo de ella tener contacto con el aire.

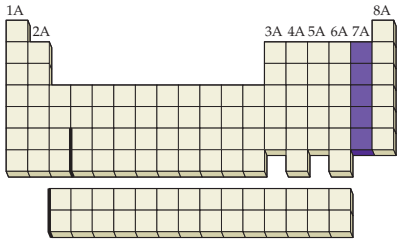
El aluminio es menos reactivo que los metales de los grupos 1A y 2A; además, normalmente no reacciona con el agua debido al recubrimiento de óxido que se mencionó. Sin embargo, reacciona con disoluciones ácidas y básicas para dar iones Al^{3+} y liberar H_2 gaseoso.

Disolución ácida: $2\ Al(s) + 6\ H^+(ac) \longrightarrow 2\ Al^{3+}(ac) + 3\ H_2(g)$

Disolución básica: $2\ Al(s) + 2\ OH^-(ac) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ Al(OH)_4^-(ac) + 3\ H_2(g)$

▶ **PROBLEMA 6.21** Identifique al agente oxidante y al agente reductor en la reacción del aluminio metálico con el $H^+(ac)$.

PROBLEMA 6.22 El aluminio reacciona con el azufre para dar un sulfuro, del mismo modo que reacciona con el oxígeno y produce un óxido. Identifique el producto y escriba la ecuación balanceada para la reacción.



6.12 QUÍMICA DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO 7A: HALÓGENOS

Los halógenos del grupo 7A —F, Cl, Br, I y At— son completamente diferentes de los elementos que se han estudiado hasta este momento. Los halógenos son no metales, existen como moléculas diatómicas y no como átomos individuales y presentan la tendencia a ganar electrones cuando participan en reacciones redox, gracias a sus configuraciones electrónicas $ns^2\ np^5$. En otras palabras, los halógenos son agentes oxidantes poderosos que se caracterizan por tener grandes afinidades electrónicas negativas y energías de ionización positivas. En la tabla 6.7 se presentan algunas de sus propiedades.

TABLA 6.7 Propiedades de los halógenos

Nombre	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad (g/cm^3)	Afinidad electrónica (kJ/mol)	Abundancia en la Tierra (%)	Radio atómico (pm)	Radio iónico (X^-), (pm)
Flúor	−220	−188	1.50 (*l*)	−328	0.062	72	133
Cloro	−101	−34	2.03 (*l*)	−349	0.013	99	181
Bromo	−7	59	3.12 (*l*)	−325	0.0003	114	196
Yodo	114	184	4.930(*s*)	−295	0.000 05	133	220
Astato	—	—	—	−270	Trazas	—	—

Los halógenos son demasiado reactivos como para que existan en la naturaleza en forma de elementos libres. En vez de ello, se los encuentra como aniones en varias sales y minerales. El nombre "halógeno" significa reactividad, puesto que proviene de las palabras griegas *hals* (sal) y *gennan* (formar). Así que un halógeno es literalmente un "formador de sales".

Abundancia y uso de los halógenos

Flúor Es un gas corrosivo de color amarillo claro; es el décimo tercer elemento más abundante en la corteza terrestre, más común que elementos tan conocidos como el azufre (16°), el carbono (17°) y el cobre (26°). Se encuentra en varios minerales comunes incluyendo al fluorspar o fluorita (CaF_2) y la fluorapatita [$Ca_5(PO_4)_3F$].

A pesar de su toxicidad y gran reactividad, el flúor es ampliamente usado en la fabricación de polímeros como el Teflón $(C_2F_4)_n$. El flúor también es importante en la producción de UF_6, que se utiliza en la separación de isótopos de uranio para las plantas de energía nuclear, en tanto que el ion fluoruro se agrega a la pasta dental en forma de NaF para ayudar a prevenir la caries.

Cloro El cloro es un gas tóxico y reactivo de color amarillo verdoso, que debe manejarse con mucho cuidado. Aun cuando es el vigésimo elemento más abundante en las rocas de la corteza terrestre, hay grandes cantidades del ion cloruro en los océanos del mundo (1.9% de su masa). El elemento libre se obtuvo por primera vez en 1774, por la oxidación del NaCl con MnO_2, aunque no se reconoció sino hasta 1810 que el producto de esa reacción era un elemento nuevo y no un compuesto.

$$MnO_2(s) + 2\,Cl^-(ac) + 4\,H^+(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 2\,H_2O(l) + Cl_2(g)$$

Las aplicaciones industriales del cloro giran alrededor de la preparación de numerosos productos químicos orgánicos clorados, incluidos el plástico PVC (cloruro de poli-

vinilo) y disolventes como el cloroformo ($CHCl_3$), el cloruro de metileno (CH_2Cl_2) y el dicloruro de etileno ($C_2H_4Cl_2$). También se usan grandes cantidades de cloro como blanqueador en la fabricación de papel, así como para desinfectar el agua de las albercas y aquella que se distribuye para consumo humano.

Bromo El bromo es un elemento del cuarto periodo, es un líquido rojizo volátil, a diferencia del flúor y del cloro. Sus vapores son muy tóxicos y ocasionan quemaduras muy dolorosas si entran en contacto con la piel. El bromo fue aislado por primera vez en 1826 por el químico francés, de 23 años de edad, A. J. Balard, mediante la oxidación del KBr con MnO_2, de manera muy parecida a la que se utilizó para sintetizar el cloro.

$$MnO_2(s) + 2\,Br^-(ac) + 4\,H^+(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 2\,H_2O(l) + Br_2(ac)$$

Los usos principales del bromo son como sal de plata, AgBr, en emulsiones fotográficas y como reactivo para preparar compuestos orgánicos bromados. Algunos de los muchos compuestos que se fabrican a partir de bromo son aditivos para combustibles, pesticidas, fungicidas y retardadores de flama.

Yodo El yodo es un sólido volátil de color púrpura oscuro con un bello lustre metálico. Como es el halógeno menos reactivo, es seguro de manejar y se utiliza mucho como desinfectante de la piel. Se preparó por primera vez en 1811 a partir de cenizas de algas marinas; posteriormente en Chile se localizaron depósitos de minerales que contenían yodo: lautarita ($CaIO_3$) y dietzeíta [$7Ca(IO_3)_2 \cdot 8CaCrO_4$]. El yodo se utiliza en la preparación de numerosos compuestos orgánicos, incluyendo tintas y agentes farmacéuticos, pero no hay un uso en particular que sea el de mayor importancia.

Astato Al igual que el francio en el grupo 1A, el astato es un elemento radiactivo que se encuentra sólo en cantidades minúsculas en la naturaleza. No se han preparado más de 5×10^{-8} g a la vez y es poco lo que se sabe de su química.

Producción de halógenos

Todos los halógenos se producen en forma comercial por oxidación de sus aniones. El flúor y el cloro se obtienen por electrólisis: el flúor a partir de una mezcla de KF y HF fundidos en proporción molar 1:2, en tanto que el cloro se obtiene a partir de NaCl fundido.

$$2\,HF(l) \xrightarrow[100\ ^\circ C]{\text{Electrólisis}} H_2(g) + F_2(g)$$

$$2\,NaCl(l) \xrightarrow[580\ ^\circ C]{\text{Electrólisis}} 2\,Na(l) + Cl_2(g)$$

El bromo y el yodo se preparan por oxidación del ion haluro correspondiente con cloro. En Arkansas, Estados Unidos, y en el mar Muerto, en Israel, existen disoluciones acuosas naturales de ion bromuro en concentraciones de hasta 5000 ppm. En Oklahoma y Michigan se encuentran disoluciones del ion yoduro en concentraciones mayores a 100 ppm.

$$2\,Br^-(ac) + Cl_2(g) \longrightarrow Br_2(l) + 2\,Cl^-(ac)$$

$$2\,I^-(ac) + Cl_2(g) \longrightarrow I_2(s) + 2\,Cl^-(ac)$$



▲ El mar Muerto, en Israel, tiene una alta concentración del ion bromuro.

Reacciones de los halógenos

Los halógenos están entre los elementos más reactivos de la tabla periódica. De hecho, el flúor forma compuestos con todos los elementos, excepto con tres de los gases nobles: He, Ne y Ar. Como ya se dijo, la principal reacción de los halógenos es como agentes oxidantes fuertes en procesos redox. Es decir, sus grandes afinidades electrónicas negativas les permiten aceptar electrones de otros átomos para producir aniones haluro, X^-.

Reacción con los metales Los halógenos reaccionan con todos los metales de la tabla periódica para producir haluros metálicos. Es fácil predecir la fórmula del haluro que se produce cuando los halógenos reaccionan con los metales alcalinos y los alcalinotérreos.

Sin embargo, con los metales de transición en ocasiones se forma más de un producto, lo que depende de las condiciones de la reacción y de las cantidades de los reactivos presentes. Por ejemplo, el hierro reacciona con el Cl_2 para formar ya sea $FeCl_2$ o $FeCl_3$. Hasta este momento, al no saberse mucho más de la química de los metales de transición, no es posible hacer predicciones. La ecuación general para esa reacción es:

$$2\,M + n\,X_2 \longrightarrow 2\,MX_n \qquad \text{donde} \qquad \begin{matrix} M = \text{Metal} \\ X = \text{F, Cl, Br o I} \end{matrix}$$

A diferencia de los elementos metálicos, la reactividad de los halógenos disminuye al avanzar hacia la parte inferior de la tabla periódica, ya que en ese sentido su afinidad electrónica por lo general también disminuye. Así, el orden de su reactividad es: $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$. Es frecuente que el flúor reaccione violentamente, el cloro y el bromo un poco menos, y que el yodo lo haga con lentitud.

Reacción con el hidrógeno Los halógenos reaccionan con el hidrógeno gaseoso para producir haluros de hidrógeno, HX:

$$H_2(g) + X_2 \longrightarrow 2\,HX(g) \qquad \text{donde} \qquad X = \text{F, Cl, Br o I}$$



▲ El HF gaseoso es una de las pocas sustancias que reaccionan y graban el vidrio (SiO_2), de acuerdo con la ecuación $SiO_2(s) + 4\,HF(g) \rightarrow SiF_4(g) + 2\,H_2O(l)$.

El flúor reacciona de manera explosiva con el hidrógeno apenas entran en contacto los dos gases. El cloro también reacciona de modo explosivo una vez que se inicia la reacción por medio de una chispa o luz ultravioleta, pero la mezcla de esos gases es estable en la oscuridad. El bromo y el yodo reaccionan más lentamente.

Los haluros de hidrógeno son valiosos porque se comportan como ácidos cuando se disuelven en agua. El fluoruro de hidrógeno es un ácido débil que se disocia poco en disolución acuosa, pero los otros haluros de hidrógeno son ácidos fuertes. El HF es una de las pocas sustancias que reaccionan con el vidrio, por eso se le usa con frecuencia para grabarlo. La disolución acuosa del HCl, llamada ácido clorhídrico o muriático, se utiliza en un gran número de procesos en la industria química, que van desde pulir acero (quitar su recubrimiento de óxido de hierro) hasta disolver huesos de animales para fabricar gelatina.

$$HX \xrightarrow[\text{en } H_2O]{\text{Se disuelve}} H^+(ac) + X^-(ac)$$

Reacción con otros halógenos Puesto que todos los halógenos son moléculas diatómicas, X_2, no es sorprendente que también haya varios *compuestos interhalógenos* covalentes *XY*, en los que X y Y son halógenos diferentes. Por ejemplo, el yodo reacciona con el cloro para producir cloruro de yodo (ICl), en tanto que el bromo reacciona con el flúor y produce fluoruro de bromo (BrF). Estas reacciones son procesos redox en los que el elemento más ligero y reactivo es el agente oxidante, mientras que el más pesado y menos reactivo es el agente reductor. Por ejemplo, en la reacción del yodo con el cloro, el Cl_2 actúa como agente oxidante y se reduce a un estado de oxidación de 1−, en tanto que el I_2 actúa como agente reductor y se oxida a un estado de oxidación de 1+.

$$\underset{\substack{\uparrow\\0}}{I_2(s)} + \underset{\substack{\uparrow\\0}}{Cl_2(g)} \longrightarrow 2\,\underset{\substack{\uparrow\ \uparrow\\1+\ 1-}}{ICl(s)}$$

$$\underset{\substack{\uparrow\\0}}{Br_2(l)} + \underset{\substack{\uparrow\\0}}{F_2(g)} \longrightarrow 2\,\underset{\substack{\uparrow\ \uparrow\\1+\ 1-}}{BrF(g)}$$

Como regla general, las propiedades de los compuestos interhalógenos están en un punto intermedio entre las de sus elementos de origen. Por ejemplo, el ICl es un sólido rojo que se funde casi a temperatura ambiente y el BrF es un gas de color café que se condensa (pasa a líquido) cerca de la temperatura ambiente. Se conocen seis posibles compuestos interhalógenos diatómicos, y todos actúan en las reacciones redox como agentes oxidantes fuertes.

Además de los compuestos interhalógenos diatómicos, se conocen varios que son poliatómicos cuyas fórmulas son: XY_3, XY_5 y XY_7. Ejemplos típicos de ellos son el ClF_3, BrF_5 e IF_7. Una vez más, el halógeno menos reactivo tiene un número de oxidación positivo y el más reactivo lo tiene negativo. En el BrF_5, por ejemplo, el número de oxidación del Br es 5+ y el de cada F es 1−.

EJEMPLO RESUELTO 6.8

REACCIÓN DE LOS COMPUESTOS INTERHALÓGENOS

El UF_6 que se utiliza para producir combustibles nucleares se prepara por la reacción del uranio metálico con el trifluoruro de cloro. Indique cuáles átomos se oxidaron y cuáles se redujeron; además, balancee la ecuación.

$$U(s) + ClF_3(l) \longrightarrow UF_6(l) + ClF(g) \qquad \text{No balanceada}$$

ESTRATEGIA

Asigne números de oxidación a los diferentes elementos, luego decida cuáles átomos sufrieron un cambio. Aquellos que incrementaron su número de oxidación se habrán oxidado y los que lo disminuyeron, se habrán reducido.

SOLUCIÓN

El uranio se oxidó de 0 a 6+, y el cloro se redujo de 3+ a 1+.

$$\underset{0}{U(s)} + \underset{3+\ 1-}{ClF_3(l)} \longrightarrow \underset{6+\ 1-}{UF_6(l)} + \underset{1+\ 1-}{ClF(g)}$$

Hay que balancear la ecuación por el **método del número de oxidación** o por el de la **media reacción**, como se estudió en las secciones 4.9 y 4.10.

$$U(s) + 3\,ClF_3(l) \longrightarrow UF_6(l) + 3\,ClF(g)$$

PROBLEMA 6.23 Escriba las fórmulas de los productos de las siguientes reacciones y balancee las ecuaciones:

a) $Br_2(l) + Cl_2(g) \rightarrow$?

b) $Al(s) + F_2(g) \rightarrow$?

c) $H_2(g) + I_2(s) \rightarrow$?

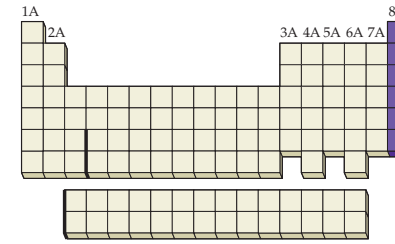
PROBLEMA 6.24 El bromo reacciona con el yoduro de sodio para producir yodo y bromuro de sodio. Identifique al agente oxidante y al agente reductor; luego, escriba la ecuación balanceada.

Recuerde...

Los dos enfoques sistemáticos que se utilizaron para balancear las reacciones de oxidación-reducción, son el **método del número de oxidación** (sección 4.9) y el **método de la media reacción** (sección 4.10). El método del número de oxidación se centra en los cambios químicos implicados, mientras que el de la media reacción se centra en la transferencia de electrones.

6.13 QUÍMICA DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO 8A: GASES NOBLES

Los gases nobles del grupo 8A —He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn— son completamente diferentes a los elementos que hemos estudiado. No son metales, como la mayoría de elementos, ni no metales muy reactivos, como los halógenos; son gases incoloros, inodoros e inertes en gran medida. Sus configuraciones electrónicas de la capa de valencia, $1s^2$ (para el He) y $ns^2\ np^6$ (para los demás), hacen difícil que los gases nobles ganen o pierdan electrones, por lo que no es común que participen en reacciones redox.



Aunque en ocasiones se les llama "gases raros" o "gases inertes", se trata de nombres antiguos que en realidad no son correctos, porque los elementos del grupo 8A no son ni raros ni completamente inertes. Por ejemplo, el argón constituye cerca de 1% del volumen del aire seco, y se conocen varias docenas de compuestos de kriptón y xenón, aunque ninguno existe en la naturaleza. En la tabla 6.8 se mencionan algunas propiedades de los gases nobles.

TABLA 6.8 Propiedades de los gases nobles

Nombre	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Primera energía de ionización (kJ/mol)	Abundancia en el aire seco (% del volumen)
Helio	−272.2	−268.9	2372.3	5.2×10^{-4}
Neón	−248.6	−246.1	2080.6	1.8×10^{-3}
Argón	−189.3	−185.9	1520.4	0.93
Kriptón	−157.4	−153.2	1350.7	1.1×10^{-4}
Xenón	−111.8	−108.0	1170.4	9×10^{-6}
Radón	−71	−61.7	1037	Trazas

Abundancia y usos de los gases nobles

La abundancia natural de los elementos de los gases nobles depende de hacia dónde se mire. En el Universo, el helio es el segundo elemento más abundante, pues constituye alrededor del 25% de la masa total (el hidrógeno constituye el 75% restante). El hecho de que en la Tierra sean gases significa que la abundancia de los elementos del grupo 8A en las rocas de la corteza es muy baja. El helio es un componente menor del gas natural y el argón constituye cerca del 1% del volumen del aire seco. Los gases nobles restantes existen en cantidades pequeñas en el aire (tabla 6.8), del que se obtienen por licuefacción y destilación.

En virtud de su baja reactividad, los principales usos comerciales de los gases nobles son en procesos que requieren una atmósfera inerte (no reactiva). El argón, por ejemplo, se emplea en la fabricación de bombillas y para proteger a los metales del oxígeno durante la soldadura por arco. El helio líquido se utiliza en la investigación científica como agente enfriador para estudios realizados a muy bajas temperaturas, ya que es la sustancia con el punto de ebullición más bajo (4.2 K). El helio también se utiliza como gas para buceo a gran profundidad.



► En el buceo se utiliza una mezcla de helio y oxígeno en vez de aire comprimido (nitrógeno y oxígeno). Si se empleara aire, el nitrógeno se disolvería en la sangre del buzo ante las presiones subacuáticas tan elevadas y luego se liberaría dolorosamente en forma de burbujas cuando el buzo regresara a la superficie.

El radón, el más pesado de los gases nobles, ha recibido mucha atención en años recientes por el temor a que exposiciones de bajo nivel incrementen el riesgo de contraer cáncer. Al igual que el astato y el francio, sus vecinos en la tabla periódica, el radón es un elemento radiactivo presente en la naturaleza en pequeñas cantidades. Se produce por decaimiento radiactivo del radio presente en cantidades pequeñas en muchas rocas graníticas y se filtra con lentitud en el basamento, donde permanece a menos que se lo extraiga. Si se respira, causa daños por radiación.

Reacciones de los gases nobles

El helio y el neón no experimentan reacciones químicas ni forman compuestos conocidos: el argón sólo forma HArF, en tanto que el kriptón y el xenón reaccionan sólo con el flúor. En función de las condiciones de la reacción y de las cantidades presentes de los reactivos, el xenón puede formar tres fluoruros distintos, XeF_2, XeF_4 y XeF_6. Los tres fluoruros del xenón son agentes oxidantes poderosos, que participan en varias reacciones redox.

$$Xe(g) + F_2(g) \longrightarrow XeF_2(s)$$
$$Xe(g) + 2\,F_2(g) \longrightarrow XeF_4(s)$$
$$Xe(g) + 3\,F_2(g) \longrightarrow XeF_6(s)$$

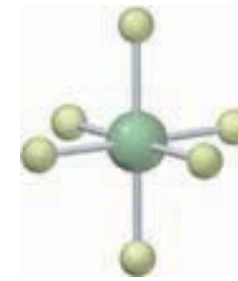
La escasa reactividad de los gases nobles es consecuencia de sus energías de ionización inusualmente grandes (figura 6.3) y de sus pequeñas afinidades electrónicas (figura 6.5), que son el resultado de las configuraciones electrónicas de sus capas de valencia.



XeF_2



XeF_4



XeF_6

PROBLEMA 6.25 Asigne números de oxidación a los elementos de los siguientes compuestos de xenón:

a) XeF_2 **b)** XeF_4 **c)** $XeOF_4$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Sal



▲ Vista aérea de la obtención de sal en el Gran Lago Salado de Utah. El color se debe a la presencia de bacterias halofílicas (amantes de la sal).

Si usted es como la mayoría de las personas, es probable que se sienta un poco culpable cuando recurre al salero durante una comida. Sin duda, una de las creencias más difundidas en décadas recientes sobre el tema de la nutrición es que un alto consumo de sal está asociado a una presión sanguínea alta.

La sal no siempre ha tenido esa mala reputación. Ha sido apreciada desde los tiempos más remotos como sazonador y conservador de los alimentos. Palabras y frases de muchos idiomas reflejan la importancia de la sal como dadora y sustentadora de la vida. Por ejemplo, nos referimos a alguien gracioso y alegre como una persona "hecha de sal", o aludimos a los acontecimientos agradables con la frase "la sal de la vida". En tiempos de los romanos se pagaba a los soldados con sal, por lo que la palabra "salario" proviene del término latino que denota los pagos con sal (*salarium*).

La sal es tal vez el mineral más fácil de obtener y purificar. El método más sencillo, utilizado durante miles de años en todos los climas costeros del mundo en los que abundan los días soleados y escasea la lluvia, es la evaporación del agua de mar. Aunque la cantidad exacta varía según la fuente; en promedio, el 3.5% de la masa del agua del océano está formada por sustancias disueltas, de las que la mayor parte es cloruro de sodio. Se ha estimado que la evaporación de todos los océanos del mundo produciría aproximadamente *18.7 millones de kilómetros cúbicos* de NaCl.

Alrededor del 10% de la producción actual de sal en el mundo proviene de la evaporación de agua marina. La mayor parte se obtiene de la explotación de vastos depósitos de *halita*, o *sal de roca*, formada por la evaporación de mares interiores antiguos. Estos depósitos de sal tienen un espesor de varios cientos de metros y se encuentran a profundidades que van desde unos cuantos metros hasta miles de metros bajo la superficie. La minería de la sal ha existido al menos durante 3400 años y la mina de Wieliczka, en el sur de Polonia, ha sido explotada de manera continua desde el año 1000 d.C. hasta el presente.

Volvamos a la mesa del comedor. ¿Qué hay de la relación entre el consumo de sal y la presión sanguínea elevada? No hay duda de que la mayoría de los habitantes de las naciones industrializadas tienen un consumo relativamente alto de sal, ni de que los casos de hipertensión en esos países van en aumento. Lo que no está claro es la forma en que se relacionan estas dos observaciones.

Este estudio respecto al consumo de sal se ha construido en gran medida comparando poblaciones muy diferentes que tienen un consumo de sal variable; por ejemplo, se ha comparado la salud de los estadounidenses modernos con la de los habitantes de la selva lluviosa del Amazonas. Es obvio que la industrialización trae consigo muchos otros cambios, además del aumento en el consumo de la sal, que incluso son más importantes en su contribución a la hipertensión que la sal.

En un estudio llamado DASH-sodio, publicado en 2001, se encontró una gran correlación entre un cambio en el consumo de sal y la presión sanguínea. Cuando los voluntarios disminuyeron su consumo de sal de 8.3 g por día —aproximadamente lo que consumen los estadounidenses— a 3.8 g diarios, hubo bajas notables en la presión sanguínea. La mayor reducción se dio en personas a las que ya se había diagnosticado hipertensión, pero incluso los sujetos con presión normal disminuyeron sus lecturas en varios puntos porcentuales.

¿Qué debe hacer un individuo? La mejor respuesta, como en tantas preguntas, es actuar con moderación y sentido común. Las personas con hipertensión deben esforzarse mucho por reducir el consumo de sodio; los demás tienen que estar muy alerta de consumir bocadillos sin sal, usar menos de ésta en la preparación de sus alimentos y leer las etiquetas con información nutricional acerca del contenido de sodio.

PROBLEMA 6.26 ¿Comercialmente cómo se obtiene la sal?

RESUMEN

Los elementos metálicos en el lado izquierdo de la tabla periódica tienden a ceder electrones para formar cationes, mientras que los halógenos y otros elementos no metálicos en el lado derecho de la tabla suelen aceptar electrones para formar aniones. Cuando se forma un catión, los electrones cedidos por un metal de los grupos representativos provienen del orbital ocupado de más alta energía, mientras que los electrones aceptados por un no metal en la formación de un anión van al orbital desocupado de menor energía. Por ejemplo, el sodio metálico pierde sus electrones 3*s* de la capa de valencia para formar un ion Na^+ que tiene una configuración electrónica similar a la del neón, mientas que el cloro gana un electrón 3*p* para formar un anión Cl^- que presenta una configuración electrónica similar a la del argón.

La cantidad de energía necesaria para eliminar un electrón de valencia de un átomo neutro aislado se llama **energía de ionización** del átomo ($\boldsymbol{E_i}$). Las energías de ionización son más bajas para los elementos metálicos (lado izquierdo de la tabla periódica) y más altas para los no metálicos (lado derecho de ésta). Como resultado, en las reacciones químicas un metal actúa como donador de electrones (agentes reductores).

La ionización no está limitada a la eliminación de un solo electrón de un átomo. Es posible eliminar dos, tres o hasta más electrones de un átomo secuencialmente, aunque se requieren mayores cantidades de energía para cada etapa sucesiva de ionización. En general, los electrones de la capa de valencia se eliminan con mucha más facilidad que los electrones del *core*.

La cantidad de energía liberada o absorbida cuando se agrega un electrón a un átomo neutro aislado se denomina **afinidad electrónica** ($\boldsymbol{E_{ae}}$) del átomo. Por convención, una E_{ae} negativa corresponde a una liberación de energía y una E_{ae} positiva corresponde a una absorción de energía. Las afinidades electrónicas son más negativas para los elementos del grupo 7A, así como más positivas para los de los grupos 2A y 8A. Como resultado, los elementos del grupo 7A actúan en las reacciones químicas como receptores de electrones o agentes oxidantes.

Los elementos metálicos de los grupos 1A, 2A y 3A experimentan reacciones redox con los halógenos del grupo 7A, durante las que el metal pierde uno o más electrones a favor del halógeno. El producto, un haluro metálico como el NaCl, es un **sólido iónico** que consiste en cationes metálicos y aniones del haluro que se atraen por fuerzas electrostáticas debidas a **enlaces iónicos**. La suma de las energías de interacción entre todos los iones de un cristal recibe el nombre de **energía de red** (***U***) del cristal.

En general, las reacciones redox de los elementos de los grupos representativos quedan descritas por la **regla del octeto**, que establece que esos elementos tienden a participar en reacciones de manera que obtengan una configuración electrónica de gas noble con los subniveles *s* y *p* de su capa de valencia llenos. Los elementos en el lado izquierdo de la tabla periódica tienden a ceder electrones hasta lograr una configuración electrónica de gas noble; los elementos del lado derecho de la tabla tienden a aceptar electrones hasta adoptar la configuración electrónica de un gas noble; los gases nobles permanecen en esencia inertes.

TÉRMINOS CLAVE

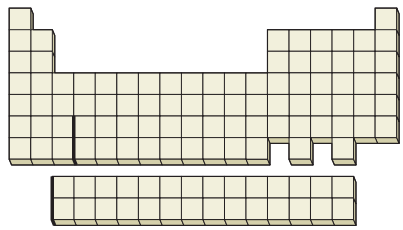
afinidad electrónica (E_{ae}) *192*
ciclo de Born-Haber *196*
electrón del *core* *189*
energía de ionización (E_i) *188*
energía de red (*U*) *197*
enlace iónico *195*
ley de Coulomb *197*
regla del octeto *199*
sólido iónico *195*

PROBLEMAS DE CONCEPTOS CLAVE

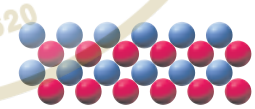
Los problemas 6.1 a 6.26 aparecen en el interior del capítulo.

6.27 ¿En qué parte de los espacios en blanco de la tabla periódica aparecen los siguientes elementos?

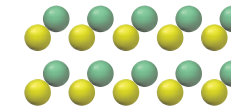
a) Grupos representativos
b) Halógenos
c) Metales alcalinos
d) Gases nobles
e) Metales alcalinotérreos
f) Elementos del grupo 3A
g) Lantánidos



6.28 ¿Cuál de las siguientes ilustraciones es más probable que represente un compuesto iónico y cuál a uno covalente?



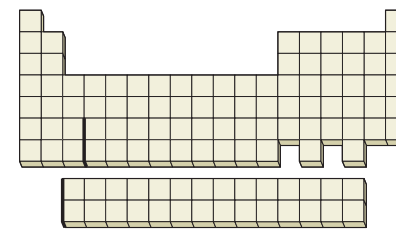
a)



b)

6.29 Encierre en un círculo la zona o las zonas de la tabla periódica donde aparezcan los siguientes elementos:

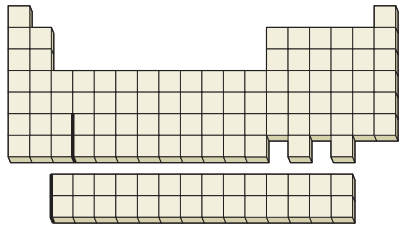
a) Elementos con los valores más bajos de E_{i1}
b) Elementos con el radio atómico más grande
c) Elementos con los valores más negativos de E_{ae}



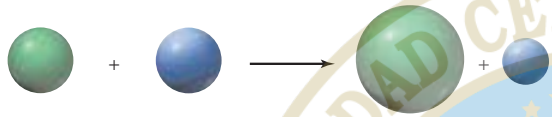
6.30 ¿En qué lugar de la tabla periódica se encontraría el elemento que tiene un ion con cada una de las siguientes configuraciones electrónicas? Identifique cada ion.

a) Ion 3+: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ **b)** Ion 3+: [Ar] $3d^3$

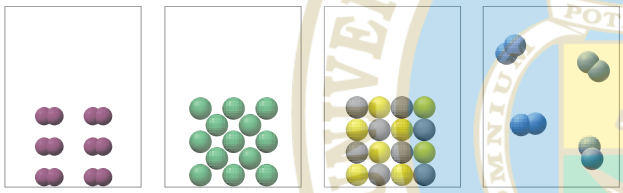
c) Ion 2+: [Kr] $5s^2\ 4d^{10}$ **d)** Ion 1+: [Kr] $4d^{10}$



6.31 ¿Cuál de las siguientes esferas es probable que represente un metal y cuál a un no metal? ¿Cuál esfera en los productos representa un catión y cuál un anión?

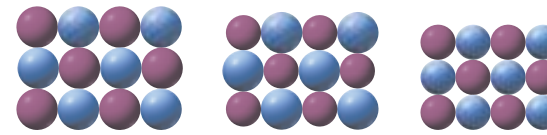


6.32 Cada una de las ilustraciones **a)** a **d)** representa una de las siguientes sustancias a 25 °C: sodio, cloro, yodo, cloruro de sodio. ¿Cuál corresponde a cada sustancia?



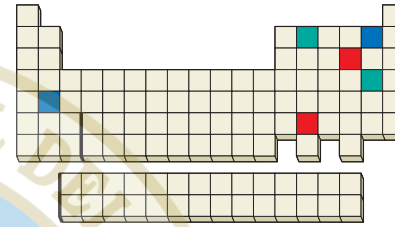
a) **b)** **c)** **d)**

6.33 ¿Cuál de los siguientes haluros de metales alcalinos tiene la mayor energía de red y cuál la menor? Explique su respuesta.



a) **b)** **c)**

6.34 En la siguiente ilustración están representados tres compuestos binarios: rojo con rojo, azul con azul y verde con verde. Dé una fórmula probable para cada compuesto y asigne números de oxidación en cada uno.



6.35 Dados los siguientes valores para la formación de LiCl a partir de sus elementos, dibuje un ciclo de Born-Haber similar al que se presenta en la figura 6.7.

E_{ae} para el Cl = −348.6 kJ/mol

Calor de sublimación para el Li = +159.4 kJ/mol

E_{i1} para el Li = +520 kJ/mol

Energía de disociación del enlace para el Cl_2 = +243 kJ/mol

Energía de red para el LiCl = +853 kJ/mol

PROBLEMAS POR SECCIONES

Iones, energía de ionización y afinidad electrónica (secciones 6.1 a 6.5)

6.36 ¿Cuáles son las probables configuraciones electrónicas del estado fundamental de los siguientes cationes?

a) La^{3+} **b)** Ag^{+} **c)** Sn^{2+}

6.37 ¿Cuáles son las probables configuraciones electrónicas del estado fundamental de los siguientes aniones?

a) Se^{2-} **b)** N^{3-}

6.38 Hay dos elementos en la serie de los metales de transición del Sc al Zn que tienen cuatro electrones no apareados en sus iones 2+. Indique cuáles son.

6.39 Identifique el elemento cuyo ion 2+ tiene la configuración electrónica del estado fundamental [Ar]$3d^{10}$.

6.40 ¿Las energías de ionización tienen un signo positivo o negativo? Explique su respuesta.

6.41 ¿Las afinidades electrónicas tienen un signo positivo o negativo? Explique su respuesta.

6.42 ¿Qué grupo de elementos de la tabla periódica tiene la mayor E_{i1} y cuál la más baja? Explique su respuesta.

6.43 ¿Cuál elemento de la tabla periódica tiene la energía de ionización más baja? ¿Cuál tiene la más alta?

6.44 **a)** ¿Cuál tiene la segunda energía de ionización más baja, el K o el Ca?

b) ¿Cuál tiene la tercera energía de ionización más alta, el Ga o el Ca?

6.45 **a)** ¿Cuál tiene la cuarta energía de ionización más baja, el Sn o el Sb?

b) ¿Cuál tiene la sexta energía de ionización más alta, el Se o el Br?

6.46 Tres átomos tienen las siguientes configuraciones electrónicas:

a) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$

b) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$

c) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$

¿Cuál de los tres tiene la mayor E_{i2}? ¿Cuál tiene la menor E_{i7}?

6.47 Escriba la configuración electrónica para el elemento que tiene la menor E_{i4} de los que están en el tercer periodo de la tabla periódica.

6.48 ¿Cuál elemento de cada uno de los siguientes conjuntos tiene la primera energía de ionización más baja y cuál la más alta?

a) Li, Ba, K **b)** B, Be, Cl **c)** Ca, C, Cl

6.49 ¿Cuáles elementos cumplen con la siguiente descripción?

a) Tiene la E_{i3} más alta **b)** Tiene la E_{i7} más alta

6.50 ¿Cuál es la relación entre la afinidad electrónica de un monocatión como el Na^+ y la energía de ionización del átomo neutro?

6.51 ¿Cuál es la relación entre la energía de ionización de un monoanión como el Cl^- y la afinidad electrónica del átomo neutro?

6.52 ¿Cuál tiene la afinidad electrónica más negativa, Na^+ o Na? ¿Na^+ o Cl?

6.53 ¿Cuál tiene la afinidad electrónica más negativa, Br o Br^-?

6.54 ¿Por qué por lo general se libera energía cuando se agrega un electrón a un átomo neutro, pero se absorbe cuando de éste se elimina un electrón?

6.55 ¿Por qué se incrementa la energía de ionización de manera regular a través de la tabla periódica, del grupo 1A al 8A, en tanto que la afinidad electrónica aumenta en forma irregular del grupo 1A al 7A y luego disminuye notablemente para el grupo 8A?

6.56 ¿Cuál elemento de cada uno de los siguientes pares tiene la afinidad electrónica mayor (más negativa)?

a) F o Fe

b) Ne o Na

c) Ba o Br

6.57 De acuerdo con los datos de la figura 6.5, el cinc, el cadmio y el mercurio tienen afinidades electrónicas cercanas a cero. Explique por qué.

Energía de red y enlaces iónicos (secciones 6.6 y 6.7)

6.58 Ordene los siguientes compuestos de acuerdo con sus energías de red esperadas: LiCl, KCl, KBr, $MgCl_2$.

6.59 Ordene los siguientes compuestos según sus energías de red esperadas: $AlBr_3$, $MgBr_2$, LiBr, CaO.

6.60 Calcule el cambio de energía (en kilojoules por mol) cuando los átomos de litio pierden un electrón que reciben átomos de bromo para formar iones aislados Li^+ y Br^-. (La E_i para el Li es de 520 kJ/mol; la E_{ae} para el Br es −325 kJ/mol).

6.61 El cesio tiene la energía de ionización más baja de todos los elementos (376 kJ/mol) y el cloro tiene la afinidad electrónica más negativa (−349 kJ/mol). ¿Un átomo de cesio donará un electrón a uno de cloro para formar Cs^+ aislado y iones Cl^-?

6.62 Encuentre la energía de red del LiBr en la tabla 6.3 y calcule el cambio de energía (en kilojoules por mol) para la formación de LiBr sólido a partir de sus elementos. (La energía de sublimación para el Li es +159.4 kJ/mol, la energía de disociación del enlace del Br_2 es +224 kJ/mol, y la energía necesaria para convertir $Br_2(l)$ a $Br_2(g)$ es 30.9 kJ/mol).

6.63 Consulte las energías de red de la tabla 6.3 y calcule el cambio de energía (en kilojoules por mol) para la formación de las siguientes sustancias a partir de sus elementos:

a) LiF (La energía de sublimación para el Li es +159.4 kJ/mol, la E_i para el Li es 520 kJ/mol, la E_{ae} para el F es −328 kJ/mol y la energía de disociación del enlace para el F_2 es +158 kJ/mol).

b) CaF_2 (La energía de sublimación para el Ca es +178.2 kJ/mol, E_{i1} = +589.8 kJ/mol y E_{i2} = +1145 kJ/mol).

6.64 Los ciclos de Born-Haber, como el que se ilustra en la figura 6.7, se denominan *ciclos* porque forman lazos cerrados. Si se conocen cualesquiera cinco de los seis cambios de energía en el ciclo, puede obtenerse el valor del sexto. Utilice los siguientes cinco valores para calcular la energía de red (en kilojoules por mol) para el hidruro de sodio, NaH:

E_{ae} para H = −72.8 kJ/mol

E_{i1} para Na = +495.8 kJ/mol

El calor de sublimación para el Na = +107.3kJ/mol

Energía de disociación del enlace para el H_2 = +435.9 kJ/mol

Cambio neto de energía para la formación de NaH a partir de sus elementos = −60 kJ/mol

6.65 Calcule la energía de red para el CaH_2 (en kilojoules por mol) usando la siguiente información:

E_{ae} para el H = −72.8 kJ/mol

E_{i1} para el Ca = +589.8 kJ/mol

E_{i2} para el Ca = +1145 kJ/mol

Calor de sublimación para el Ca = +178.2 kJ/mol

Energía de disociación del enlace para el H_2 = +435.9 kJ/mol

Cambio neto de energía para la formación del CaH_2 a partir de sus elementos = −186.2 kJ/mol

6.66 Calcule el cambio total de energía (en kilojoules por mol) para la formación de CsF a partir de sus elementos usando los siguientes datos:

E_{ae} para el F = −328 kJ/mol

E_{i1} para el Cs = +375.7 kJ/mol

E_{i2} para el Cs = +2422 kJ/mol

Calor de sublimación para el Cs = +76.1 kJ/mol

Energía de disociación del enlace para el F_2 = +158 kJ/mol

Energía de red para el CsF = +740 kJ/mol

6.67 La energía de red estimada para el CsF_2 es de +2347 kJ/mol. Utilice los datos del problema 6.66 para calcular el cambio total de energía (en kilojoules por mol) para la formación del CsF_2 a partir de sus elementos. ¿La reacción absorbe o libera energía? De acuerdo con sus respuestas para el problema 6.66, ¿cuál compuesto es más probable que se forme en la reacción del cesio con el flúor, CsF o CsF_2?

6.68 Calcule los cambios totales de energía (en kilojoules por mol) para la formación del CaCl a partir de sus elementos. Se necesitan los siguientes datos:

E_{ae} para el Cl = −348.6 kJ/mol

E_{i1} para el Ca = +589.8 kJ/mol

E_{i2} para el Ca = +1145 kJ/mol

Calor de sublimación para el Ca = +178.2 kJ/mol

Energía de disociación del enlace para el Cl_2 = +243 kJ/mol

Energía de red para el $CaCl_2$ = +2258 kJ/mol

Energía de red para el CaCl = +717 kJ/mol (estimado)

6.69 Use los datos del problema 6.68 para calcular el cambio total de energía para la formación de $CaCl_2$ a partir de sus elementos. ¿Qué es más probable que se forme, CaCl o $CaCl_2$?

6.70 Utilice los datos y el resultado del problema 6.64 para dibujar un ciclo de Born-Haber para la formación de NaH a partir de sus elementos.

6.71 Con los datos y el resultado del problema 6.63a, dibuje un ciclo de Born-Haber para la formación de LiF a partir de sus elementos.

Química de los grupos representativos (secciones 6.9 a 6.13)

6.72 A temperatura ambiente, ¿cuáles de los elementos de los grupos 7A (F, Cl, Br, I) y 8A (He, Ne, Ar, Kr, Xe) son gases, cuáles líquidos y cuáles sólidos?

6.73 Mencione al menos un uso importante para cada uno de los siguientes elementos:
a) Litio **b)** Potasio
c) Estroncio **d)** Helio

6.74 Se sabe poco de la química del astato (At) por observación directa, pero es posible hacer predicciones razonables.
a) ¿Es probable que el astato sea un gas, un líquido o un sólido?
b) ¿De qué color es probable que sea el astato?
c) ¿Es probable que el astato reaccione con el sodio? Si así fuera, ¿cuál es la fórmula del producto?

6.75 Vea las propiedades de los metales alcalinos que se resumen en la tabla 6.4 y prediga valores razonables del punto de fusión, el punto de ebullición, la densidad y el radio atómico del francio.

6.76 Diga cómo se obtienen comercialmente cada uno de los siguientes elementos:
a) Sodio **b)** Aluminio
c) Argón **d)** Bromo

6.77 ¿Por qué se incrementa la reactividad química de arriba hacia abajo del grupo 1A, pero disminuye en el mismo sentido para el grupo 7A?

6.78 Enuncie en forma breve la regla del octeto y explique por qué funciona.

6.79 ¿Cuáles elementos de los grupos representativos ocasionalmente no cumplen la regla del octeto?

6.80 Escriba ecuaciones balanceadas para la reacción del potasio con las siguientes sustancias. Si no ocurre una reacción, escriba N.R.
a) H_2 **b)** H_2O **c)** NH_3
d) Br_2 **e)** N_2 **f)** O_2

6.81 Escriba ecuaciones balanceadas para la reacción del calcio con las siguientes sustancias. Si no hubiera reacción, escriba N.R.
a) H_2 **b)** H_2O **c)** He
d) Br_2 **e)** O_2

6.82 Escriba ecuaciones balanceadas para la reacción del cloro con las siguientes sustancias. Si no hubiera reacción, escriba N.R.
a) H_2 **b)** Ar
c) Br_2 **d)** N_2

6.83 Como regla general, los halógenos más reactivos oxidan los aniones de los menos reactivos. Prediga los productos de las siguientes reacciones, luego identifique los agentes oxidante y reductor en cada una. Si no reaccionan, escriba N.R.
a) $2\,Cl^-(ac) + F_2(g) \rightarrow$?
b) $2\,Br^-(ac) + I_2(s) \rightarrow$?
c) $2\,I^-(ac) + Br_2(ac) \rightarrow$?

6.84 El aluminio metálico se prepara por reacción del $AlCl_3$ con Na. Escriba una ecuación balanceada para la reacción, luego diga cuáles átomos se oxidaron y cuáles se redujeron.

6.85 El antiácido que se usa ampliamente, llamado *leche de magnesia*, es una suspensión acuosa de $Mg(OH)_2$. ¿Cómo lo prepararía a partir de magnesio metálico?

6.86 ¿Cuál es la cantidad máxima (en gramos) de yodo puro que podría obtenerse a partir de 1.00 kg del mineral lautarita ($CaIO_3$)?

6.87 Suponga que se desea preparar un volumen pequeño de hidrógeno puro mediante la reacción de litio metálico con agua. ¿Cuántos gramos de litio necesitaría para preparar 455 mL de H_2, si la densidad del hidrógeno es 0.0893 g/L?

6.88 ¿Cuántos gramos de hidruro de calcio se forman por la reacción de 5.65 g de calcio con 3.15 L de H_2, si la densidad del hidrógeno es 0.0893 g/L y la reacción ocurre con un rendimiento del 94.3%? ¿Cuál es el reactivo limitante?

6.89 ¿Cuántos litros de N_2 gaseoso se necesitan para la reaccionar con 2.87 g de litio y formar nitruro de litio, si la densidad del nitrógeno es 1.25 g/L?

6.90 Identifique el agente oxidante y el reductor en cada una de las siguientes reacciones:
a) $Mg(s) + 2\,H^+(ac) \rightarrow Mg^{2+}(ac) + H_2(g)$
b) $Kr(g) + F_2(g) \rightarrow KrF_2(s)$
c) $I_2(s) + 3\,Cl_2(g) \rightarrow 2\,ICl_3(l)$

6.91 Diga cuáles son el agente oxidante y el reductor en cada una de las siguientes reacciones:
a) $2\,XeF_2(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,Xe(g) + 4\,HF(ac) + O_2(g)$
b) $NaH(s) + H_2O(l) \rightarrow Na^+(ac) + OH^-(ac) + H_2(g)$
c) $2\,TiCl_4(l) + H_2(g) \rightarrow 2\,TiCl_3(s) + 2\,HCl(g)$

PROBLEMAS DEL CAPÍTULO

6.92 El Cu^+ tiene un radio iónico de 77 pm, pero el Cu^{2+} tiene uno de 73 pm. Explique esta situación.

6.93 Los siguientes iones tienen el mismo número de electrones: Ti^{4+}, Sc^{3+}, Ca^{2+}, S^{2-}. Ordénelos de acuerdo con su tamaño esperado y explique su respuesta.

6.94 Calcule los cambios totales de energía (en kilojoules por mol) para la formación de MgF y MgF_2 a partir de sus elementos. Se necesitan los siguientes datos:
E_{ae} para el F = −328 kJ/mol
E_{i1} para el Mg = +737.7 kJ/mol
E_{i2} para el Mg = +1450.7 kJ/mol
Calor de sublimación para el Mg = +147.7 kJ/mol
Energía de disociación del enlace para el F^2 = +158 kJ/mol
Energía de red para el MgF_2 = +2952 kJ/mol
Energía de red para el MgF = 930 kJ/mol (estimada)

6.95 De acuerdo con sus respuestas al problema 6.94, ¿cuál compuesto es más probable que se forme en la reacción del magnesio con el flúor, MgF_2 o MgF?

6.96 Mencione al menos un uso importante de cada uno de los siguientes elementos:
a) Sodio
b) Magnesio
c) Flúor

6.97 Explique cómo se producen comercialmente los siguientes elementos:
a) Flúor
b) Calcio
c) Cloro

6.98 Escriba ecuaciones balanceadas para la reacción del litio con las siguientes sustancias. Si no ocurriera reacción, escriba N.R.
a) H_2 **b)** H_2O
c) NH_3 **d)** Br_2
e) N_2 **f)** O_2

6.99 Escriba ecuaciones balanceadas para la reacción del flúor con las sustancias siguientes. Si no hubiera reacción, escriba N.R.
a) H_2
b) Na
c) Br_2
d) NaBr

6.100 Muchos de los primeros químicos observaron una *relación diagonal* entre los elementos de la tabla periódica, según la cual un elemento dado en ocasiones es más parecido al que se encuentra abajo y a la derecha que al que está directamente abajo. El litio es más similar al magnesio que al sodio, por ejemplo, y el boro se parece más al silicio que al aluminio. Utilice sus conocimientos respecto a las tendencias periódicas de propiedades como el radio atómico y la Z_{ef} para explicar la existencia de tales relaciones diagonales.

6.101 En la sección 6.6 se vio que la reacción del sodio sólido con el cloro gaseoso para producir cloruro de sodio sólido (Na^+Cl^-) es favorable en 411 kJ/mol. Calcule el cambio de energía para la reacción alternativa que produce sodiuro de cloro (Cl^+Na^-) y luego explique por qué tiene preferencia la formación de cloruro de sodio.

$$2\,Na(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,Cl^+Na^-(s)$$

Suponga que la energía de red para el Cl^+Na^- es la misma que para el Na^+Cl^-. Se necesitan los siguientes datos además de los que se encuentra en la sección 6.6:

E_{ae} para el Na = −52.9 kJ/mol E_{i1} para el Cl = +1251 kJ/mol

6.102 Dibuje un ciclo de Born-Haber para la reacción del sodio con el cloro para producir sodiuro de cloro (problema 6.101).

6.103 Un mol de cualquier gas tiene un volumen de 22.4 L a 0 °C y 1.00 atm de presión. Suponga que 0.719 g de un metal desconocido M reaccionan por completo con 94.2 mL de Cl_2 gaseoso a 0 °C y 1.00 atmósfera de presión para producir un haluro metálico. A partir de los datos, son posibles varias masas atómicas para el metal. Mencione algunas posibilidades y elija el candidato más probable para M.

6.104 Utilice los siguientes datos y los de las tablas 6.2 y 6.3 para calcular la segunda afinidad electrónica, E_{ae2}, del oxígeno. ¿El ion O^{2-} es estable en fase gaseosa? ¿Por qué es estable en el MgO sólido?
Calor de sublimación para el Mg = +147.7 kJ/mol
Energía de disociación del enlace para el O_2 = +498.4 kJ/mol
E_{ae1} para el O = −141.0 kJ/mol
Cambio neto de energía para la formación de MgO a partir de sus elementos = −601.7 kJ/mol

6.105 **a)** ¿Cuál elemento de cada uno de los siguientes conjuntos tiene el radio atómico más grande? Explique su respuesta.
i) Ba, Ti, Ra, Li
ii) F, Al, In, As
b) ¿Cuál elemento de cada conjunto tiene la energía de ionización más baja? Explique su respuesta.
i) Tl, Po, Se, Ga
ii) Cs, Ga, Bi, Se

6.106 **a)** De los elementos Be, N, O y F, ¿cuál tiene la afinidad electrónica más negativa? Explique su respuesta.
b) De los iones Se^{2-}, F^-, O^{2-} y Rb^+, ¿cuál tiene el radio más grande? Explique su respuesta.

6.107 Dada la siguiente información, construya un ciclo de Born-Haber para calcular la energía de red del $CaC_2(s)$:
Cambio neto de energía para la formación de $CaC_2(s)$ = −60 kJ/mol
Calor de sublimación del Ca(*s*) = +178 kJ/mol
E_{i1} para Ca(*g*) = +590 kJ/mol
E_{i2} para Ca(*g*) = +1145 kJ/mol
Calor de sublimación para C(*s*) = +717 kJ/mol
Energía de disociación del enlace para $C_2(g)$ = +614 kJ/mol
E_{ae1} para $C_2(g)$ = −315 kJ/mol
E_{ae2} para $C_2(g)$ = +410 kJ/mol

6.108 Dada la siguiente información, elabore un ciclo de Born-Haber para calcular la energía de red del $CrCl_2I$:
Cambio neto de energía para la formación de $CrCl_2I$ = −420 kJ/mol
Energía de disociación del enlace para el Cl_2 = +243 kJ/mol
Energía de disociación del enlace para el I_2 = +151 kJ/mol
Calor de sublimación para el I_2 = +62 kJ/mol
Calor de sublimación para el Cr = +397 kJ/mol
E_{i1} para el Cr = 652 kJ/mol
E_{i2} para el Cr = 1588 kJ/mol
E_{i3} para el Cr = 2882 kJ/mol
E_{ae} para el Cl = −349 kJ/mol
E_{ae} para el I = −295 kJ/mol

PROBLEMAS DE CONCEPTOS MÚLTIPLES

6.109 Considere la estructura electrónica del elemento bismuto.
a) La primera energía de ionización del bismuto es E_{i1} = +703 kJ/mol. ¿Cuál es la longitud de onda más larga posible de la luz que podría ionizar un átomo de bismuto?
b) Escriba las configuraciones electrónicas del Bi neutro y del catión Bi^+.
c) ¿Cuáles son los números cuánticos n y l del electrón eliminado cuando el Bi se ioniza a Bi^+?
d) ¿Esperaría usted que el elemento 115 tuviera una energía de ionización mayor, igual o menor que el bismuto? Explique su respuesta.

6.110 El hierro tiene tres estados de oxidación comunes: Fe, Fe^{2+} y Fe^{3+}.

a) Escriba las configuraciones electrónicas de cada uno.

b) ¿Cuáles son los números cuánticos n y l del electrón eliminado al pasar de Fe^{2+} a Fe^{3+}?

c) La tercera energía de ionización del Fe es $E_{i3} = +2952$ kJ/mol. ¿Cuál es la longitud de onda más larga de la luz que podría ionizar el $Fe^{2+}(g)$ a $Fe^{3+}(g)$?

d) La tercera energía de ionización del Ru es menor que la de la tercera del Fe. Explique por qué.

6.111 La energía de ionización de un átomo puede medirse por espectroscopia fotoelectrónica, en la que se dirige luz de una longitud de onda λ hacia un átomo causando que se emita un electrón. La energía cinética de éste (E_K) se mide determinando su velocidad, v, ya que $E_K = 1/2\ mv^2$. Después se calcula la E_i por medio de la relación que establece que la energía de la luz incidente es igual a la suma de E_i más E_K.

a) ¿Cuál es la energía de ionización de los átomos de rubidio (en kilojoules por mol) si la luz con $\lambda = 58.4$ nm produce electrones con una velocidad de 2.450×10^6 m/s? (La masa de un electrón es de 9.109×10^{-31} kg).

b) ¿Cuál es la energía de ionización del potasio (en kilojoules por mol) si la luz con $\lambda = 142$ nm produce electrones con una velocidad de 1.240×10^6 m/s?

6.112 Una muestra de 1.005 g de un metal alcalinotérreo desconocido se hizo reaccionar con cierto volumen de cloro gaseoso que contenía 1.91×10^{22} moléculas de Cl_2. El cloruro metálico resultante se analizó para el cloro disolviendo una muestra de 0.436 g en agua y agregando un exceso de $AgNO_3$ (*ac*). El análisis produjo 1.126 g de AgCl.

a) ¿Cuál es el porcentaje de Cl en el cloruro alcalinotérreo?

b) ¿Cuál es la identidad del metal alcalinotérreo?

c) Escriba ecuaciones balanceadas para todas las reacciones químicas.

d) En la reacción del metal alcalinotérreo con el cloro, ¿cuál reactivo está en exceso y cuántos gramos del mismo permanecen sin reaccionar?

6.113 El elemento M se prepara en forma industrial a partir de su óxido por medio de un procedimiento en dos pasos de acuerdo con las siguientes ecuaciones (sin balancear):

(1) $M_2O_3(s) + C(s) + Cl_2(g) \longrightarrow MCl_3(l) + CO(g)$

(2) $MCl_3(l) + H_2(g) \longrightarrow M(s) + HCl(g)$

Suponga que reaccionan 0.855 g de M_2O_3. Cuando el HCl producido en la etapa (2) se disuelve en agua y se titula con NaOH 0.511 M, se requieren 144.2 mL de disolución de NaOH para neutralizar al HCl.

a) Balancee ambas ecuaciones.

b) ¿Cuál es la masa atómica del elemento M y cuál es su identidad?

c) ¿Qué masa de M (en gramos) se produce en la reacción?

6.114 Suponga que se dejan reaccionar 20.0 g de Sr con 25.0 g de Cl_2 para dar $SrCl_2$.

a) ¿Cuál es el cambio neto de energía en kJ/mol para la formación de $SrCl_2$ a partir de sus elementos? El calor de sublimación del Sr = +164.44 kJ/mol; E_{i1} para el Sr = +549.5 kJ/mol; E_{i2} para el Sr = +1064.2 kJ/mol; la energía de disociación del enlace para el Cl_2 = +243 kJ/mol; E_{ae} para Cl = −348.6 kJ/mol; energía de red para el $SrCl_2$ = +2,156 kJ/mol.

b) ¿Cuál reactivo es el limitante y cuántos gramos de $SrCl_2$ se forman?

c) ¿Cuánta energía en kJ se libera durante la reacción?

6.115 Una muestra de 0.265 g de un metal alcalino M se quema en presencia de aire, lo que da una mezcla de óxido (M_2O) y nitruro (M_3N). El producto de la reacción se disolvió en agua y se llevó a un volumen de 250.0 mL; 50.0 mL de la disolución resultante fue titulada con HCl 0.100 M, requiriéndose 96.8 mL para completar la reacción.

a) ¿Cuál es la identidad del metal alcalino?

b) Escriba ecuaciones para todas las reacciones, incluyendo aquellas para el óxido y el nitruro con el agua.

c) ¿Qué fracción molar del producto fue el óxido y cuál fue el nitruro?

FUNDADA EN 1620 QUITO

CAPÍTULO

7

Enlaces covalentes y estructura molecular



▲ La forma es importante, tanto en la arquitectura como en la química.

CONTENIDO

7.1 El enlace covalente
7.2 Fuerzas de los enlaces covalentes
7.3 Comparación de compuestos iónicos y covalentes
7.4 Enlaces covalentes polares: Electronegatividad
7.5 Estructuras electrónicas de puntos
7.6 Estructuras electrónicas de puntos de las moléculas poliatómicas
7.7 Las estructuras electrónicas de puntos y la resonancia
7.8 Cargas formales
7.9 Formas moleculares: El modelo RPECV
7.10 Teoría del enlace valencia
7.11 Hibridación y orbitales híbridos sp^3
7.12 Otros tipos de orbitales híbridos
7.13 Teoría del orbital molecular: La molécula de hidrógeno
7.14 Teoría del orbital molecular: Otras moléculas diatómicas
7.15 Combinación de las teorías del enlace valencia y del orbital molecular
■ *Interludio:* Forma molecular, orientación y medicamentos

En el capítulo anterior vimos que es común que un enlace entre un metal y un no metal reactivo se forme a consecuencia de la transferencia de electrones. El átomo del metal pierde uno o más electrones, por lo que se convierte en un catión, mientras que el átomo del no metal reactivo gana uno o más electrones y se produce un anión. Los iones con carga opuesta se mantienen unidos por las atracciones electrostáticas denominadas enlaces iónicos.

Sin embargo, ¿cómo se forman enlaces entre átomos del mismo elemento o elementos similares? ¿Cómo describir los enlaces en sustancias tales como H_2, Cl_2, CO_2 y los millones de otros compuestos no iónicos? En palabras sencillas, la respuesta es que los enlaces en esos compuestos se forman porque los átomos *comparten* electrones y no porque éstos se transfieran de un átomo a otro. Un enlace formado porque se comparten electrones recibe el nombre de **enlace covalente**, que es el tipo más importante de enlace de toda la química. En este capítulo se estudiará la naturaleza de los enlaces covalentes.

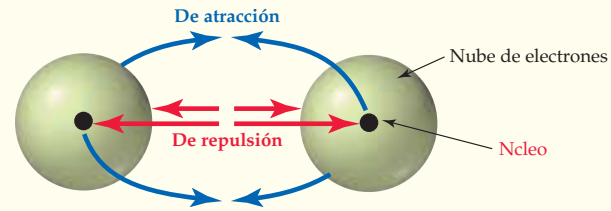
ENLACE COVALENTE Es el que resulta cuando los átomos comparten electrones.

7.1 | EL ENLACE COVALENTE

Para describir la formación de un enlace covalente, con electrones compartidos entre los átomos, se estudiará el enlace H-H en la molécula H_2, como el ejemplo más sencillo. Cuando dos átomos de hidrógeno se acercan, comienzan a desarrollarse interacciones electrostáticas entre ellos. Los dos núcleos con carga positiva se repelen uno al otro, en tanto que los dos electrones cargados negativamente también, aunque cada núcleo atrae a ambos electrones (figura 7.1). Si las fuerzas de atracción son mayores que las de repulsión, se forma un enlace covalente, con los dos átomos unidos y los dos electrones compartidos en la región entre los núcleos.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

FIGURA 7.1
Un enlace H-H covalente es el resultado neto de las fuerzas electrostáticas de atracción y repulsión.



Las atracciones entre el núcleo y los electrones son mayores que las repulsiones núcleo-núcleo y electrón-electrón, lo que da por resultado una fuerza neta de atracción que mantiene unidos a los átomos.

En esencia, los electrones compartidos actúan como una especie de "pegamento" que enlaza a los átomos en una molécula de H_2. Ambos núcleos son atraídos de manera simultánea hacia los mismos electrones; así, se mantienen unidos en forma muy parecida a como dos equipos que tiran de una misma cuerda permanecen juntos.

Las magnitudes de las distintas fuerzas de atracción y de repulsión entre los núcleos y los electrones en un enlace covalente dependen de lo cercanos que estén los átomos. Si los átomos de hidrógeno están demasiado separados, las fuerzas de atracción son pequeñas y no hay enlace. Si los átomos de hidrógeno están demasiado cerca, la interacción de repulsión entre los núcleos se vuelve tan fuerte que aleja a los átomos uno del otro. Sin embargo, hay una distancia óptima entre los núcleos, llamada **longitud de enlace**, en la que las fuerzas netas de atracción se maximizan y la molécula H–H es más estable. En la molécula de H_2, la longitud de enlace es de 74 pm. En una gráfica de energía contra distancia internuclear, la longitud de enlace es la distancia H–H en el arreglo más estable de energía mínima (figura 7.2).

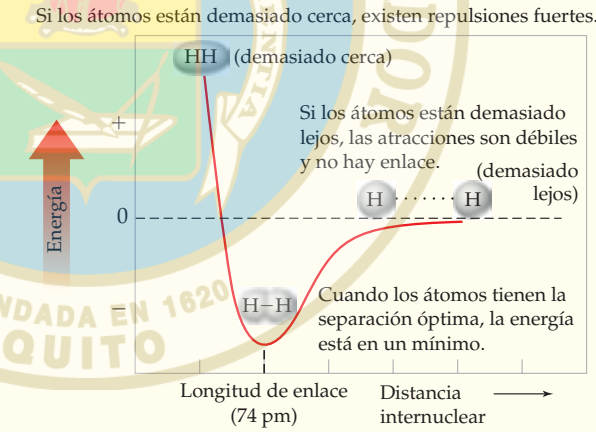


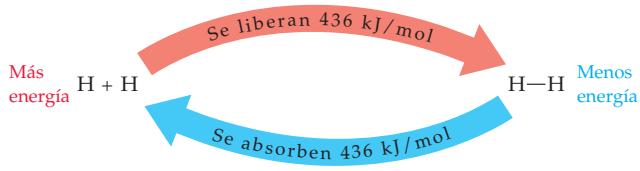
FIGURA 7.2
Gráfica de energía potencial contra distancia internuclear para la molécula de H_2.

Todo enlace covalente tiene su propia longitud característica que lleva a una estabilidad máxima y que es muy predecible a partir del conocimiento de los radios atómicos (sección 5.15). Por ejemplo, como el radio atómico del hidrógeno es de 37 pm y el del cloro es de 99 pm, se espera que el enlace H–Cl en una molécula de cloruro de hidrógeno sea de alrededor de 37 pm + 99 pm = 136 pm. (El valor real es de 127 pm).

7.2 FUERZAS DE LOS ENLACES COVALENTES

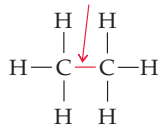
Vuelva a ver el gráfico de energía contra distancia internuclear para la molécula de H_2 (figura 7.2), y observe que ésta tiene menos energía que los dos átomos de hidrógeno separados. Cuando se enlazan pares de átomos de hidrógeno forman moléculas de H_2 de

baja energía y liberan 436 kJ/mol. Visto de otro modo, para separar una molécula de H_2 en átomos de hidrógeno se deben *agregar* 436 kJ/mol.



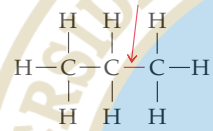
La energía que debe suministrarse para romper un enlace químico en una molécula aislada —y por lo tanto la energía liberada cuando se forma el enlace— se llama **energía de disociación de enlace (*D*)**. Las energías de disociación de enlace siempre son positivas, porque debe suministrarse energía para romper un enlace. A la inversa, la energía que se libera al formarse un enlace siempre tiene un valor negativo.

En cada molécula todo enlace tiene una energía de disociación de enlace específica. Sin embargo, no debe sorprender que los enlaces entre los mismos pares de átomos, por lo general, tengan energías de disociación similares. Por ejemplo, no es raro que los enlaces carbono-carbono tengan valores *D* de aproximadamente 350 a 380 kJ/mol, sin importar la estructura exacta de la molécula. Observe que en los siguientes ejemplos los enlaces covalentes se indican con **líneas entre los átomos**, según se describió en la sección 2.8.



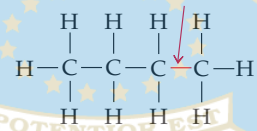
Etano

D = 376 kJ/mol



Propano

D = 356 kJ/mol



Butano

D = 352 kJ/mol

Puesto que los enlaces similares tienen energías de disociación parecidas, es posible construir una tabla de valores promedio (tabla 7.1) para comparar diferentes tipos de enlaces. No obstante, hay que recordar que el valor real en una molécula específica varía en ±10% respecto del promedio.

TABLA 7.1 Energías promedio de disociación de enlace, *D* (kJ/mol)

H–H	436[a]	C–H	410	N–H	390	O–H	460	F–F	159[a]
H–C	410	C–C	350	N–C	300	O–C	350	Cl–Cl	243[a]
H–F	570[a]	C–F	450	N–F	270	O–F	180	Br–Br	193[a]
H–Cl	432[a]	C–Cl	330	N–Cl	200	O–Cl	200	I–I	151[a]
H–Br	366[a]	C–Br	270	N–Br	240	O–Br	210	S–F	310
H–I	298[a]	C–I	240	N–I	—	O–I	220	S–Cl	250
H–N	390	C–N	300	N–N	240	O–N	200	S–Br	210
H–O	460	C–O	350	N–O	200	O–O	180	S–S	225
H–S	340	C–S	260	N–S	—	O–S	—		
Enlaces covalentes múltiples[b]									
C=C	611	C≡C	835	C=O	732	O=O	498[a]	N≡N	945[a]

[a] Valor exacto

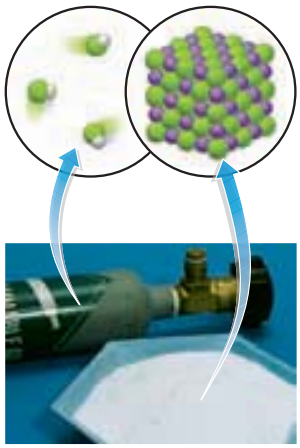
[b] En la sección 7.5 se estudiarán los enlaces covalentes múltiples.

Las energías de disociación de enlace que se presentan en la tabla 7.1 cubren un intervalo amplio, desde un valor tan bajo como 151 kJ/mol, para el enlace I–I, hasta otro tan alto como 570 kJ/mol, para el enlace H–F. Como regla práctica, la mayoría de enlaces en moléculas que comúnmente se encuentran en la naturaleza (C–H, C–C, C–O) tienen valores en el intervalo de 350 a 400 kJ/mol.

Recuerde...

Una fórmula estructural muestra los enlaces específicos entre átomos en una molécula utilizando **líneas entre los átomos**, las cuales indican los enlaces covalentes.

(Sección 2.8)



▲ El cloruro de sodio es un compuesto iónico, sólido, blanco y cristalino. El cloruro de hidrógeno es un compuesto molecular, gaseoso a temperatura ambiente.

7.3 COMPARACIÓN DE COMPUESTOS IÓNICOS Y COVALENTES

Observe en la tabla 7.2 la comparación entre el NaCl y el HCl. El cloruro de sodio, compuesto iónico, es un sólido blanco con punto de fusión de 801 °C y de ebullición de 1465 °C. El cloruro de hidrógeno, un compuesto covalente, es un gas incoloro con punto de fusión de −115 °C y punto de ebullición de −84.9 °C. ¿Qué es lo que interviene para que haya diferencias tan grandes entre las propiedades de los compuestos iónicos y los covalentes?

TABLA 7.2 Algunas propiedades físicas del NaCl y el HCl

Propiedad	NaCl	HCl
Masa fórmula	58.44 uma	36.46 uma
Apariencia física	Sólido blanco	Gas incoloro
Tipo de enlace	Iónico	Covalente
Punto de fusión	801 °C	−115 °C
Punto de ebullición	1465 °C	−84.9 °C

Los compuestos iónicos son sólidos con punto de fusión elevado en virtud de sus enlaces iónicos. Como se dijo en la sección 6.6, una muestra visible de cloruro de sodio consiste, no en moléculas de NaCl, sino en una vasta red tridimensional de iones en los que cada catión de Na^+ es atraído por muchos aniones Cl^- circundantes, mientras que cada ion de Cl^- es atraído por muchos iones Na^+ que están alrededor. Para que el cloruro de sodio se funda o hierva, debe vencerse cada atracción iónica en el cristal completo (la **energía de red**; véase la sección 6.7), proceso que requiere una gran cantidad de energía.

En contraste, los compuestos covalentes, como el cloruro de hidrógeno, son sólidos, líquidos e incluso gases de bajo punto de fusión. Una muestra de un compuesto covalente, como el cloruro de hidrógeno, consiste en moléculas de HCl discretas. El enlace covalente dentro de una molécula individual puede ser muy fuerte, pero las fuerzas de atracción entre diferentes moléculas son muy débiles. Como resultado, se requiere relativamente poca energía para vencer las fuerzas entre las moléculas y hacer que el compuesto covalente se funda o hierva. En el capítulo 10 veremos la naturaleza de las fuerzas intermoleculares y el proceso de ebullición.

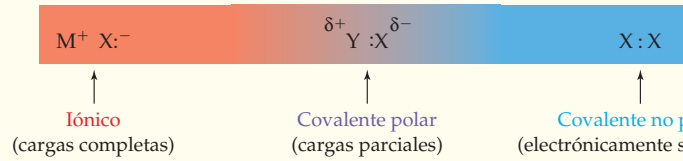
Recuerde...

La **energía de red (*U*)** es la energía que debe suministrarse para descomponer un sólido iónico en sus iones gaseosos individuales, por lo que es una medida de la fortaleza de los enlaces iónicos del cristal.

(Sección 6.7)

7.4 ENLACES COVALENTES POLARES: ELECTRONEGATIVIDAD

Hasta este momento ha quedado la impresión de que un enlace dado es puramente iónico, con electrones que se transfieren por completo, o puramente covalente, con electrones que se comparten por igual. Sin embargo, la realidad es que los enlaces iónicos y covalentes representan sólo los dos extremos de un intervalo continuo de posibilidades. Entre esos extremos se encuentran la gran mayoría de enlaces, en los que los electrones de enlace se comparten de manera desigual entre dos átomos, pero no se transfieren por completo. Una unión de ese tipo se denomina **enlace covalente polar** (figura 7.3). Se



Los enlaces covalentes polares tienen una distribución electrónica, que no es simétrica, en la que los electrones del enlace son atraídos con más fuerza por uno de los átomos que por el otro.

FIGURA 7.3
La continuidad de enlace, de iónico a covalente no polar. [El símbolo δ (letra griega delta) significa carga *parcial*, ya sea positiva ($\delta+$) o negativa ($\delta-$)].

emplea la letra griega minúscula delta (δ) para simbolizar las cargas *parciales* sobre los átomos, ya sea parcial positiva ($\delta+$), para el átomo que tiene una copartición menor de los electrones de enlace, o parcial negativa ($\delta-$), para el que la tiene mayor.

Como ejemplos de puntos diferentes a lo largo del espectro de enlace, a continuación se compararán tres sustancias: NaCl, HCl y Cl_2.

- **NaCl** El enlace en el cloruro de sodio sólido es en gran medida iónico entre el Na^+ y el Cl^-. Pero a pesar de lo que se haya dicho, los experimentos demuestran que el enlace del NaCl sólo es en un 80% iónico y que el electrón transferido del Na al Cl pasa parte de su tiempo cerca del sodio. Una forma útil de visualizar esa transferencia es representar el compuesto por medio de lo que se llama *mapa de potencial electrostático*, que usa colores para ilustrar la distribución de electrones calculada en una molécula aislada. El azul representa una deficiencia de electrones (carga parcialmente positiva) y el rojo representa un exceso (carga parcialmente negativa). Entonces se representa al átomo de sodio (escaso en electrones) en azul, en tanto que el del cloro (abundante en electrones) se representa en rojo.

$Na^+\ Cl^-$ Un enlace iónico



- **HCl** El enlace en una molécula de cloruro de hidrógeno es covalente polar. El átomo del cloro atrae al par de electrones de enlace con más fuerza de lo que lo hace el hidrógeno, lo que da por resultado una distribución no simétrica de electrones. Entonces, el cloro tiene una carga parcialmente negativa (marcada con color naranja en el mapa de potencial electrostático) y el hidrógeno, una parcialmente positiva (azul en el mapa de potencial electrostático). Se ha visto de manera experimental que el enlace H–Cl es alrededor de un 83% covalente y un 17% iónico.

$^{\delta+}H - Cl^{\delta-}$

$[H : Cl]$

Enlace covalente polar.

Los electrones de enlace son atraídos con más fuerza por el Cl que por el H.

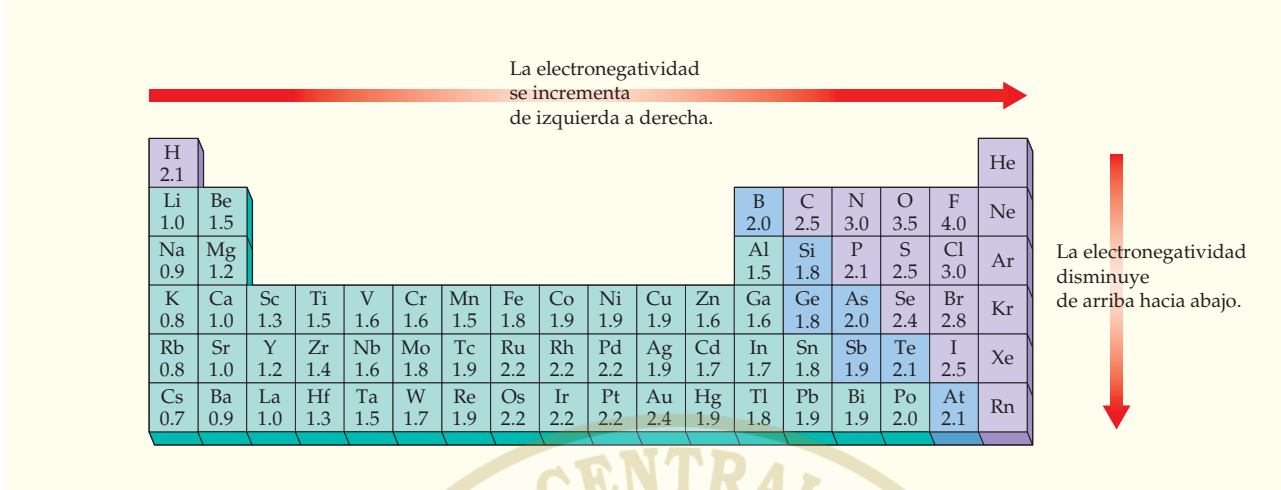


- **Cl_2** El enlace en una molécula de cloro es covalente no polar, con los electrones de enlace atraídos por igual hacia los dos átomos idénticos de cloro. Se tiene una situación similar para todas las moléculas diatómicas que contienen un enlace covalente entre dos átomos idénticos.

$Cl : Cl$ Enlace covalente no polar



La polaridad del enlace se debe a diferencias en la **electronegatividad (EN)**, definida como la capacidad que tiene un átomo de una molécula de atraer a los electrones compartidos en un enlace covalente. Como se aprecia en la figura 7.4, los elementos metálicos a la izquierda de la tabla periódica atraen electrones débilmente, mientras que los halógenos y otros no metales reactivos, en el ángulo superior derecho de la tabla, los atraen con fuerza. Los metales alcalinos son los elementos menos electronegativos; el flúor, el oxígeno, el nitrógeno y el cloro son los más electronegativos. La figura 7.4 también indica que la electronegatividad, por lo general, disminuye hacia la parte inferior de la tabla periódica dentro de un grupo o familia.



H 2.1																	He
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe
Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.0	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.1	Rn

FIGURA 7.4
Tendencias de la electronegatividad en la tabla periódica.

Recuerde...

Afinidad electrónica (E_{ae}) se define como el cambio de energía que ocurre cuando se agrega un electrón a un átomo aislado (sección 6.5). En contraste, la **Energía de ionización (E_i)**, es la energía que se necesita para eliminar al electrón de más alta energía de un átomo neutro aislado.

(Sección 6.3).

Como la electronegatividad mide la capacidad del átomo de una molécula para atraer electrones compartidos, parece lógico que deba estar relacionada con la **afinidad electrónica** (E_{ae}; véase sección 6.5) y la **energía de ionización** (E_i; sección 6.3). Después de todo, la afinidad electrónica es una medida de la tendencia de un átomo aislado a ganar un electrón. En realidad, una de las formas en las que al principio se calculaban las electronegatividades era obteniendo el promedio de los valores absolutos de E_{ae} y E_i, para después expresar los resultados en una escala adimensional, con el valor de 4.0 asignado al flúor.

¿Cómo se utiliza la electronegatividad para predecir la polaridad de un enlace? Un lineamiento general, aunque algo arbitrario, es que los enlaces entre átomos, con electronegatividades iguales o similares, son covalentes no polares; los átomos cuyas electronegatividades difieren en más de de dos unidades forman enlaces que son fundamentalmente iónicos, mientras que los enlaces entre átomos cuya diferencia de electronegatividades es menor a dos unidades son covalentes polares. De esta forma, existe una certeza razonable de que un enlace C–Cl en el cloroformo, $CHCl_3$, sea covalente polar, en tanto que un enlace Na^+Cl^- en el cloruro de sodio sea iónico fundamentalmente.



Cloro:	EN = 3.0		Cloro:	EN = 3.0	
Carbono:	EN = 2.5		Sodio:	EN = 0.9	
	Diferencia = 0.5			Diferencia = 2.1	

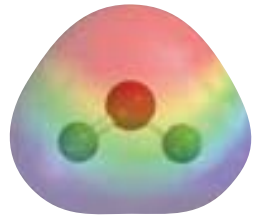
PROBLEMA 7.1 Utilice los valores de electronegatividad que se dan en la figura 7.4 para predecir si los enlaces de los siguientes compuestos son covalentes polares o iónicos:

a) $SiCl_4$ **b)** CsBr **c)** $FeBr_3$ **d)** CH_4

PROBLEMA 7.2 Ordene los siguientes compuestos de acuerdo con el carácter iónico creciente de sus enlaces: CCl_4, $BaCl_2$, $TiCl_3$, Cl_2O.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 7.3 En la siguiente página se muestra un mapa de potencial electrostático. ¿Cuál átomo, el H o el O, está polarizado de manera positiva (es decir, es escaso en electrones) y cuál lo está en forma negativa (es abundante en electrones)?

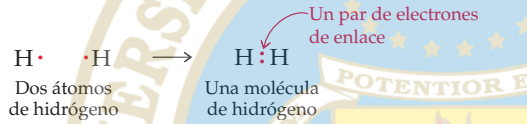
Este patrón de polaridad ¿es consistente con los valores de electronegatividad del O y el H que se presentan en la tabla 7.4?



Agua

7.5 ESTRUCTURAS ELECTRÓNICAS DE PUNTOS

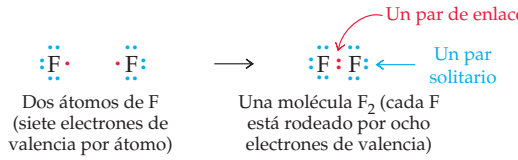
Una manera de ilustrar cómo se comparten los electrones entre los átomos en los enlaces covalente o covalente polar es usar **estructuras electrónicas de puntos**, o *estructuras de Lewis*, llamadas así en honor de G. N. Lewis, de la Universidad de California en Berkeley. En una estructura electrónica de puntos los electrones de valencia de un átomo se representan por medio de puntos y con éstos se indica la manera en que dichos electrones se distribuyen en una molécula. Por ejemplo, una molécula de hidrógeno se representa con un par de puntos entre los átomos de hidrógeno, lo que indica que en un enlace covalente los hidrógenos comparten ese par de electrones:



Al compartir dos electrones en un enlace covalente, cada hidrógeno tiene efectivamente un par de electrones y la configuración electrónica estable, $1s^2$, del helio. Igual que ocurre con los iones, una capa de valencia llena para cada átomo de una molécula conduce a la estabilidad de las moléculas covalentes (sección 6.8).



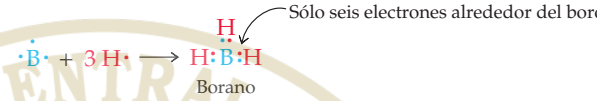
Otros átomos distintos al hidrógeno también forman enlaces covalentes al compartir pares de electrones, y las estructuras electrónicas de puntos de las moléculas resultantes se dibujan empezando por asignar el número correcto de electrones de valencia a cada átomo. Los átomos del grupo 3A, como el boro, tienen tres electrones de valencia; los del grupo 4A, como el carbono, tienen cuatro electrones de valencia, y así sucesivamente a través de la tabla periódica. El flúor, elemento del grupo 7A, tiene siete electrones de valencia, y una estructura electrónica de puntos para la molécula F_2 muestra cómo se forma un enlace covalente:



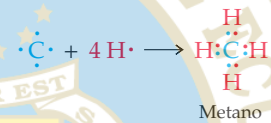
Seis de los siete electrones de valencia en un átomo de flúor están apareados en tres orbitales atómicos llenos, por lo que no se comparten en un enlace. Sin embargo, el séptimo electrón de valencia del flúor no está apareado, por lo que puede ser compartido en un enlace covalente con otro flúor. De esta manera, en la molécula F_2 que resulta, cada átomo completa el octeto en la capa de valencia. Los tres pares de electrones que no se enlazan en cada átomo de flúor se denominan **pares solitarios**, o *pares de no enlace*, y los electrones compartidos, **pares de enlace**.

La tendencia de los átomos de los grupos representativos (o familias representativas) para llenar sus subniveles *s* y *p* y así lograr una configuración de gas noble cuando forman enlaces —regla del octeto que se estudió en la sección 6.8— es un principio guía importante que hace posible predecir las fórmulas y las estructuras electrónicas de puntos de gran número de moléculas. Como regla general, un átomo de las familias representativas comparte tantos de sus electrones de la capa de valencia como sea posible, hasta que ya no tiene más o hasta que alcanza una configuración de octeto. De manera más particular, se aplican los siguientes lineamientos:

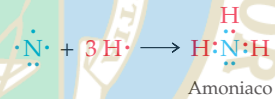
- **Los elementos del grupo (o familia) 3A,** como el boro, tienen tres electrones de valencia, por lo que forman tres enlaces con pares de electrones en moléculas neutras tales como el borano, BH_3. Sin embargo, en la molécula resultante, el átomo del boro tiene sólo tres pares de electrones de enlace y no alcanza un octeto de electrones. (La situación del enlace en el BH_3 en realidad es más complicada de lo que se sugiere aquí; se estudiará en la sección 19.4).



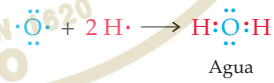
- **Los elementos del grupo (o familia) 4A,** como el carbono, tienen cuatro electrones de valencia y forman cuatro enlaces, como en el caso del metano, CH_4. El átomo de carbono de la molécula resultante tiene cuatro pares de electrones de enlace.



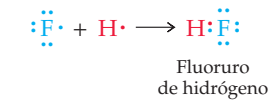
- **Los elementos del grupo 5A,** como el nitrógeno, tienen cinco electrones de valencia y forman tres enlaces, como en el amoniaco, NH_3. En la molécula que resulta, el átomo del nitrógeno tiene tres pares de electrones de enlace y un par solitario.



- **Los elementos del grupo 6A,** como el oxígeno, tienen seis electrones de valencia y forman dos enlaces, como en el caso del agua, H_2O. El átomo del oxígeno de la molécula que resulta tiene dos pares de electrones de enlace y dos pares solitarios.



- **Los elementos del grupo 7A** (halógenos), como el flúor, tienen siete electrones de valencia y forman un enlace, como en el fluoruro de hidrógeno, HF. El átomo del flúor en la molécula resultante tiene un par de electrones de enlace y tres pares solitarios.



- **Los elementos del grupo 8A** (gases nobles), como el neón, rara vez forman enlaces covalentes, puesto que ya tienen ocho electrones en la capa de valencia.



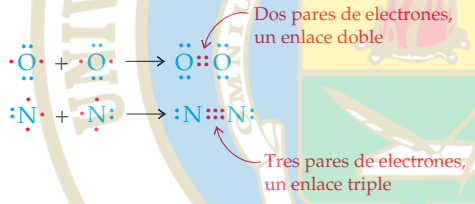
Estas conclusiones se resumen en la tabla 7.3.

TABLA 7.3 Enlace covalente para elementos del segundo periodo

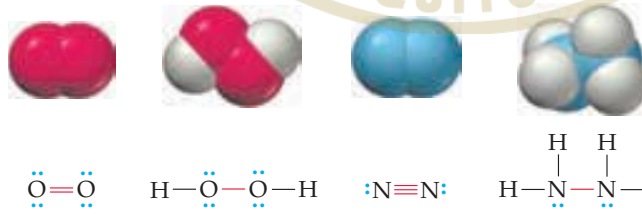
Grupo	Número de electrones de valencia	Número de enlaces	Ejemplo
3A	3	3	BH_3
4A	4	4	CH_4
5A	5	3	NH_3
6A	6	2	H_2O
7A	7	1	HF
8A	8	0	Ne

No todos los enlaces covalentes contienen sólo un par de electrones compartidos, o **enlace sencillo**, como los que acabamos de estudiar. En moléculas tales como O_2, N_2 y muchas otras, los átomos comparten más de un par de electrones, lo que lleva a la formación de enlaces covalentes *múltiples*. Por ejemplo, en la molécula de O_2, los átomos de oxígeno alcanzan ocho electrones en la capa de valencia al compartir dos pares, o cuatro electrones, en un **enlace doble**. De manera similar, los átomos del nitrógeno en la molécula de N_2 comparten tres pares, o seis electrones, en un **enlace triple**.

Al hablar de moléculas con enlaces múltiples, es frecuente que se use el término **orden del enlace** para hacer referencia al número de pares de electrones compartidos entre dos átomos. Así, el enlace flúor-flúor, en la molécula de F_2, tiene un orden de enlace igual a 1; el de oxígeno-oxígeno, en la molécula de O_2, tiene orden de enlace igual 2, y el de nitrógeno-nitrógeno, en la molécula N_2, tiene un orden de enlace igual 3. (Aunque la molécula de O_2 tiene un enlace doble, la siguiente estructura electrónica de puntos es incorrecta en ciertos aspectos, como se verá en la sección 7.14.)



Los enlaces múltiples son más cortos y más fuertes que los enlaces sencillos porque hay más electrones compartidos que mantienen unidos a los átomos. Por ejemplo, comparemos el enlace doble O=O, en el O_2, con el enlace sencillo O–O, en el H_2O_2 (peróxido de hidrógeno), y el enlace triple N ≡ N, en el N_2, con el enlace sencillo N–N, en el N_2H_4 (hidracina):



	O=O	H–O–O–H	:N≡N:	H–N(H)–N(H)–H
Longitud del enlace:	121 pm	148 pm	110 pm	145 pm
Fuerza del enlace:	498 kJ/mol	213 kJ/mol	945 kJ/mol	275 kJ/mol

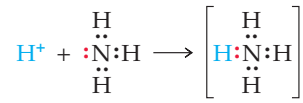
Una observación final sobre los enlaces covalentes tiene que ver con el origen de los electrones de enlace. Si bien la mayoría de enlaces covalentes se forman cuando dos átomos contribuyen con un electrón cada uno, los enlaces también se forman cuando un átomo dona ambos electrones (un par sin compartir) a otro átomo que tiene vacío un orbital de valencia. El ion amonio (NH_4^+), por ejemplo, se forma cuando los dos electrones

del par sin compartir del átomo del nitrógeno del amoniaco, :NH_3, se enlazan con el H^+. Tales enlaces reciben el nombre de *enlaces covalentes coordinados*.

Un enlace covalente ordinario; cada átomo dona un electrón

$$H\cdot + \cdot H \longrightarrow H{:}H$$

Un enlace covalente coordinado; el átomo del nitrógeno dona ambos electrones



Observe que el átomo del nitrógeno, en el ion amonio (NH_4^+), tiene más del número usual de enlaces —cuatro en vez de tres—, pero aún tiene un octeto de electrones de valencia. Es frecuente que el nitrógeno, el oxígeno, el fósforo y el azufre formen enlaces covalentes coordinados.

EJEMPLO RESUELTO 7.1

DIBUJO DE UNA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE PUNTOS

Dibuje una estructura electrónica de puntos para la fosfina, PH_3.

ESTRATEGIA

El número de enlaces covalentes formados por un elemento de alguno de los grupos representativos (o familias representativas) depende del número del grupo del elemento. El fósforo, del grupo 5A, tiene cinco electrones de valencia y alcanza un octeto en la capa de valencia al formar tres enlaces y dejar un par de electrones sin compartir. Cada hidrógeno aporta un electrón.

SOLUCIÓN



Fosfina

PROBLEMA 7.4 Dibuje las estructuras electrónicas de puntos para las siguientes moléculas:

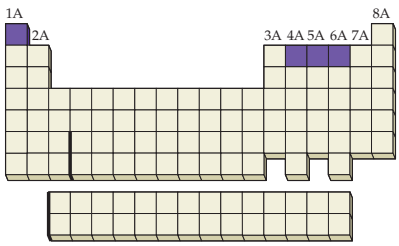
a) H_2S, gas venenoso producido por los huevos podridos

b) $CHCl_3$, cloroformo

PROBLEMA 7.5 Dibuje la estructura electrónica de puntos para el ion hidronio, H_3O^+, y luego muestre cómo se forma un enlace covalente coordinado por la reacción del H_2O con el H^+.

7.6 ESTRUCTURAS ELECTRÓNICAS DE PUNTOS PARA MOLÉCULAS POLIATÓMICAS

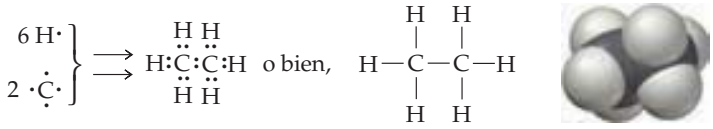
Compuestos que contienen sólo hidrógeno y elementos del segundo periodo



Muchos compuestos que existen en la naturaleza, en los que se basa la vida —proteínas, grasas, carbohidratos y muchos otros— sólo contienen hidrógeno y uno o más de los elementos del segundo periodo: carbono, nitrógeno y oxígeno. Las estructuras electrónicas de puntos de esos compuestos son relativamente fáciles de dibujar porque la regla del octeto se cumple casi siempre y el número de enlaces formados por cada elemento se predice en forma sencilla (tabla 7.3).

Para moléculas relativamente pequeñas que, además del hidrógeno, sólo contienen unos cuantos átomos del segundo periodo, éstos se enlazan uno con otro en un núcleo central con los hidrógenos en la periferia. Por ejemplo, en el etano (C_2H_6) los dos átomos de carbono —cada uno de los cuales forma cuatro enlaces— se combinan con seis hidrógenos, cada uno de los cuales forma un enlace. La unión de dos átomos de carbono y la

adición del número apropiado de hidrógenos a cada uno produce sólo una estructura posible:



Etano, C_2H_6

Para moléculas más grandes, que contienen numerosos átomos del segundo periodo, por lo general hay más de una estructura electrónica de puntos posible. En tales casos, para dibujar esa estructura es necesario conocer algo más acerca del orden de los enlaces entre los átomos.

De aquí en adelante seguiremos la convención habitual de indicar un enlace covalente de dos electrones por medio de una línea. En forma similar, usaremos dos líneas entre los átomos para representar cuatro electrones compartidos (dos pares) en un enlace doble, y tres líneas para representar seis electrones compartidos (tres pares) en un enlace triple. Los ejemplos resueltos 7.2 a 7.5 y los problemas 7.6 a 7.8 permitirán practicar más con las estructuras electrónicas de puntos.

EJEMPLO RESUELTO 7.2

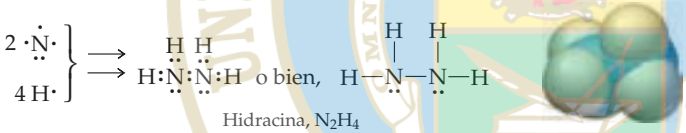
DIBUJO DE UNA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE PUNTOS

Dibuje una estructura electrónica de puntos para la hidracina, N_2H_4.

ESTRATEGIA

El nitrógeno, elemento del grupo 5A, tiene cinco electrones de valencia y forma tres enlaces. Una los dos átomos del nitrógeno y agregue dos átomos de hidrógeno a cada uno.

SOLUCIÓN



Hidracina, N_2H_4

EJEMPLO RESUELTO 7.3

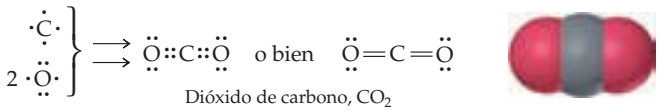
DIBUJO DE UNA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE PUNTOS

Dibuje una estructura electrónica de puntos para el dióxido de carbono, CO_2.

ESTRATEGIA

Conecte los átomos de manera que el carbono forme cuatro enlaces y cada oxígeno forme dos. La única estructura posible contiene dos dobles enlaces carbono-oxígeno.

SOLUCIÓN



Dióxido de carbono, CO_2

EJEMPLO RESUELTO 7.4

DIBUJO DE UNA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE PUNTOS

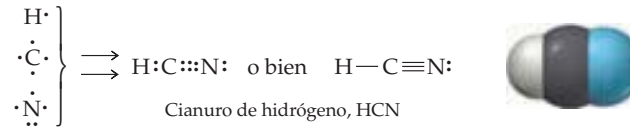
Dibuje una estructura electrónica de puntos para el mortífero gas cianauro de hidrógeno, HCN.

ESTRATEGIA

En primer lugar, conecte los átomos de carbono y nitrógeno. La única manera en que el carbono llega a formar cuatro enlaces y el nitrógeno tres es si hay un enlace triple carbono-nitrógeno.

continúa en la siguiente página

SOLUCIÓN



EJEMPLO DE CONCEPTO CLAVE 7.5

IDENTIFICACIÓN DE ENLACES MÚLTIPLES EN LAS MOLÉCULAS

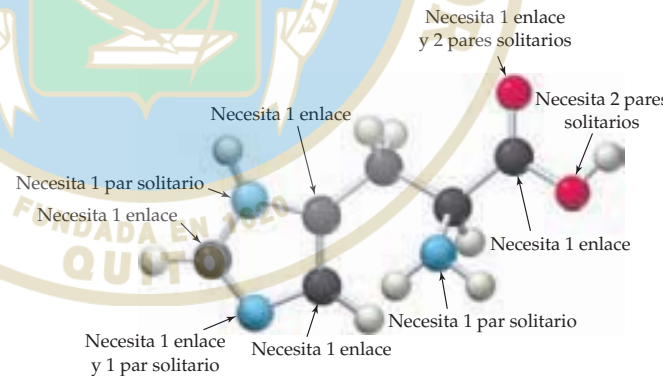
La siguiente estructura es una representación de la histidina, un aminoácido que forma parte de las proteínas. Se muestran sólo los enlaces entre los átomos, es decir, no se indican los enlaces múltiples. Dé la fórmula de la histidina y complete la estructura señalando dónde están los enlaces múltiples y los sencillos (rojo = O, gris = C, azul = N, marfil = H).



Histidina

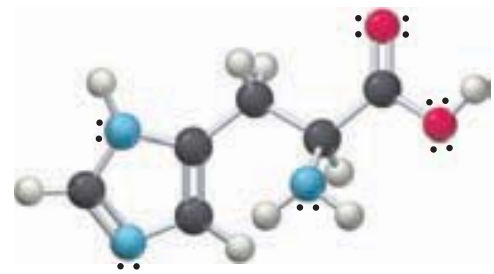
ESTRATEGIA

Cuente los átomos de cada elemento para encontrar la fórmula. Después fíjese en cada átomo de la estructura con la finalidad de descubrir lo necesario para completarla. Cada carbono (gris) debe tener cuatro enlaces, cada oxígeno (rojo) debe tener dos enlaces y dos pares solitarios, y cada nitrógeno (azul) debe tener tres enlaces y un par solitario.



SOLUCIÓN

La histidina tiene la fórmula $C_6H_9N_3O_2$.



PROBLEMA 7.6 Dibuje estructuras electrónicas de punto para las siguientes moléculas:

a) Propano, C_3H_8
b) Peróxido de hidrógeno, H_2O_2
c) Metilamina, CH_5N
d) Etileno, C_2H_4
e) Acetileno, C_2H_2
f) Fosgeno, Cl_2CO

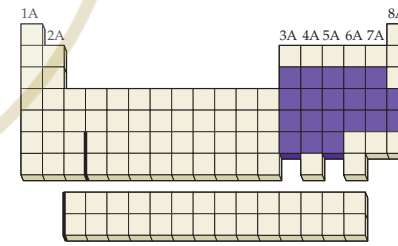
PROBLEMA 7.7 Hay dos moléculas con la fórmula C_2H_6O. Dibuje estructuras electrónicas de puntos para ambas.

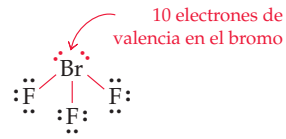
PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 7.8 La siguiente estructura es una representación de la citosina, la cual forma parte del ADN de todas las células vivas. Sólo se presentan los enlaces entre átomos; no se indican los enlaces múltiples. Escriba la fórmula molecular de la citosina y complete la estructura indicando dónde están los enlaces múltiples y los pares solitarios (rojo = O, gris = C, azul = N, marfil = H).



Compuestos que contienen elementos por debajo del segundo periodo

El método sencillo de dibujar estructuras electrónicas de puntos que funciona bien para la mayoría de los compuestos de los elementos del segundo periodo no resulta útil para aquellos que contienen elementos que estén por debajo de este periodo en la tabla periódica. Como se vio en la sección 6.8, los átomos de los elementos del grupo representativo en el tercer periodo e inferiores son más grandes que sus contrapartes del segundo periodo, por lo que son capaces de acomodar más átomos a su alrededor y forman más del número "normal" de enlaces predicho por su número de grupo. Por ejemplo, en el trifluoruro de bromo, el átomo de bromo forma tres enlaces, en vez de uno, y tiene 10 electrones en su capa de valencia, en lugar de ocho.





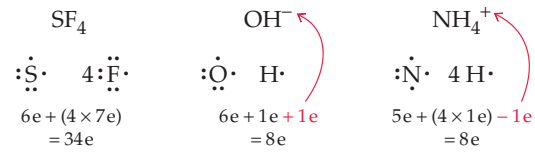
Trifluoruro de bromo, BrF_3



Un método general para dibujar estructuras electrónicas de puntos, que funciona para cualquier compuesto, es seguir los pasos que se mencionan a continuación:

Paso 1. Determine el número total de electrones de valencia para todos los átomos en la molécula. Asimismo, agregue un electrón adicional para cada carga negativa en un anión y reste un electrón para cada carga positiva en un catión. Por ejemplo, en el SF_4 el total de electrones es de 34 (seis del azufre y siete de cada uno de los cuatro átomos de flúor). En el OH^- el total de electrones es de ocho (seis del oxígeno, uno del hidrógeno y uno de la

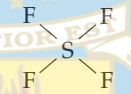
carga negativa). En el NH_4^+ el total de electrones es de ocho (cinco del nitrógeno, uno de cada cuatro hidrógenos, menos uno por la carga positiva).



Paso 2. Indique cuáles enlaces están entre los átomos y dibuje las líneas para representar los enlaces. Muchas veces se le indicarán los enlaces, pero en otras tendrá que determinarlos. Recuerde que:

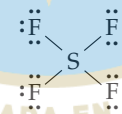
- El hidrógeno y los halógenos por lo general forman sólo un enlace.
- Los elementos del segundo periodo generalmente forman el número de enlaces listados en la tabla 7.3.
- Los elementos del tercer periodo y los que se encuentran por debajo de éste con frecuencia existen como el átomo central, alrededor del cual se agrupan otros átomos y forman más enlaces de los que predice la regla del octeto.

Asimismo, por lo general se presenta el caso en el que el átomo central es el menos electronegativo (excepto el H). Si, por ejemplo, se pidiera al lector que predijera los enlaces en el SF_4, una buena opción sería que cada flúor formara un enlace con el azufre, que existe como el átomo central y forma más enlaces de los que predice su número de grupo.



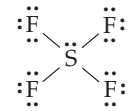
Tetrafluoruro de azufre, SF_4

Paso 3. El número de electrones de valencia usados para enlazar se restan del total del número calculado en el paso 1, con la finalidad de encontrar el número de electrones que quedan. Se asignan tantos de estos electrones como sea necesario a los átomos terminales (distintos del hidrógeno), de manera que cada uno tenga un octeto. En el SF_4, ocho de los 34 electrones de valencia se usan en los enlaces covalentes, lo que deja $34 - 8 = 26$. Veinticuatro de los 26 se asignan a los cuatro átomos de flúor terminales, con la finalidad de alcanzar una configuración de octeto para cada uno:



8 + 24 = 32 electrones distribuidos

Paso 4. Si después del paso 3 quedan electrones no asignados, se colocan en el átomo central. En el SF_4, 32 de los 34 electrones han sido asignados; en consecuencia, el 2 se coloca al final en el átomo central de S.



34 electrones distribuidos



Paso 5. Si después del paso 3 no quedan electrones no asignados, pero el átomo central aún no tiene un octeto, se usa uno o más de los pares solitarios de electrones del átomo vecino para formar un enlace múltiple (doble o triple). El oxígeno, el carbono, el nitrógeno y el azufre con frecuencia forman enlaces múltiples. En el ejemplo resuelto 7.7 se ilustra este caso.

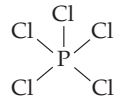
EJEMPLO RESUELTO 7.6

DIBUJO DE UNA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE PUNTOS

Dibuje una estructura electrónica de puntos para el pentacloruro de fósforo, PCl_5.

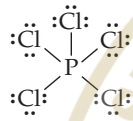
ESTRATEGIA

Siga los pasos planteados en el libro. Primero se cuenta el número total de electrones de valencia. El fósforo tiene cinco y cada cloro, siete, para dar un total de 40. A continuación se determinan los enlaces entre los átomos y se dibujan líneas para indicarlos. Como es normal que el cloro forme sólo un enlace, en el caso del PCl_5 es probable que cinco cloros estén enlazados con un átomo central de fósforo:



Son necesarios 10 de los 40 electrones de valencia para los cinco enlaces P–Cl, lo que deja 30 para distribuirse de manera que cada cloro tenga un octeto. En este paso se utilizan todos los 30 electrones de valencia existentes.

SOLUCIÓN



Pentacloruro de fósforo, PCl_5



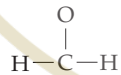
EJEMPLO RESUELTO 7.7

DIBUJO DE UNA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE PUNTOS

Dibuje una estructura electrónica de puntos para el formaldehído, CH_2O, compuesto que se usa en la manufactura de adhesivos para fabricar *triplay* y conglomerados de madera.

ESTRATEGIA

En primer lugar, se cuenta el número total de electrones de valencia. El carbono tiene cuatro, cada hidrógeno tiene uno y el oxígeno tiene seis, para dar un total de 12. A continuación se determinan los enlaces probables entre los átomos y se dibuja una línea para indicar cada enlace. En el caso del formaldehído, el átomo menos electronegativo (carbono) es el central, en tanto que ambos hidrógenos y el oxígeno están enlazados con el carbono:

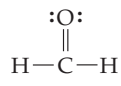


Para los enlaces, se emplean seis de los 12 electrones de valencia, lo que deja seis para asignar al átomo terminal de oxígeno.



En este momento se han asignado todos los electrones de valencia, pero el átomo de carbono central aún no tiene un octeto. Por consiguiente, se mueven dos de los electrones del oxígeno desde un par sin compartir hacia un par de enlace, lo que genera un enlace doble carbono-oxígeno y se satisface la regla del octeto, tanto para el oxígeno como para el carbono.

SOLUCIÓN



Formaldehído, CH_2O



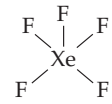
EJEMPLO RESUELTO 7.8

DIBUJO DE UNA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE PUNTOS

Dibuje una estructura electrónica de puntos para el XeF_5^+, uno de los iones de gas nobles muy escasos.

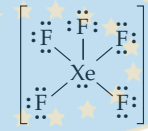
ESTRATEGIA

Cuente el número total de electrones de valencia. El xenón tiene ocho y cada flúor tiene siete, de donde se resta uno para tomar en cuenta la carga positiva, lo que da un total de 42. Después, se determinan los enlaces probables entre los átomos y se dibuja una línea para cada enlace. En el caso del XeF_5^+, es probable que los cinco átomos de flúor estén enlazados con el xenón, átomo del quinto periodo.



Para los enlaces, se emplean 10 de los 42 electrones de valencia, por lo tanto hay que distribuir tantos electrones como sea necesario de los 32 que restan, de manera que cada uno de los átomos de flúor tenga un octeto. Aún quedan dos electrones, por lo que se asignan al xenón para obtener la estructura final, la cual tiene carga positiva.

SOLUCIÓN





PROBLEMA 7.9 El monóxido de carbono, CO, es un gas mortífero que se produce por la combustión incompleta de los combustibles. Dibuje una estructura electrónica de puntos para ese compuesto.

PROBLEMA 7.10 Dibuje una estructura electrónica de puntos para cada una de las siguientes moléculas:

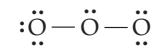
a) $AlCl_3$ **b)** ICl_3 **c)** $XeOF_4$ **d)** HOBr

PROBLEMA 7.11 Dibuje una estructura electrónica de puntos para cada uno de los siguientes iones:

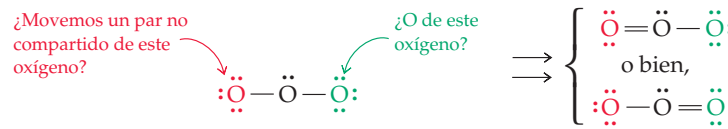
a) OH^- **b)** H_3S^+ **c)** HCO_3^- **d)** ClO_4^-

7.7 LAS ESTRUCTURAS ELECTRÓNICAS DE PUNTOS Y LA RESONANCIA

El procedimiento para dibujar estructuras electrónicas de puntos, presentado en la sección anterior, conduce a un problema interesante. Por ejemplo, considere el ozono, O_3. El paso 1 dice que en la molécula hay 18 electrones de valencia, en tanto que los pasos 2 a 4 permiten dibujar la siguiente estructura:



En este punto se detecta que el átomo central aún no tiene un octeto, por lo que tenemos que mover uno de los pares no compartidos de electrones en un oxígeno para que sea un par de enlace y dé un octeto al oxígeno central. Pero, ¿tomamos al par solitario del oxígeno de la "derecha" o de la "izquierda"? Ambas posibilidades llevan a obtener estructuras aceptables:



¿Cuál de las estructuras es correcta para el O_3? En realidad, ninguna lo es por sí misma. Siempre que sea posible escribir más de una estructura electrónica de puntos vá-

lida para una molécula, la estructura real es un *promedio* de las diferentes posibilidades y recibe el nombre de **híbrido de resonancia**. Observe que las diferentes formas de resonancia difieren sólo en la colocación de los electrones de valencia (de enlace y no enlace). En ambas estructuras el número total de electrones de valencia es el mismo, al igual que sucede con los enlaces entre los átomos y las posiciones relativas de éstos.

El ozono no tiene un enlace doble O=O y uno sencillo O–O, como implican las estructuras individuales; en vez de ello, tiene dos enlaces O–O equivalentes, los cuales se pueden ver como orden de enlace 1.5, es decir, a la mitad entre los enlaces sencillos puros y los enlaces dobles puros. Ambos enlaces tienen una longitud idéntica de 128 pm.

No es posible dibujar una estructura electrónica de puntos única que indique la equivalencia de los dos enlaces O–O en el O_3, puesto que las convenciones que usamos para indicar la colocación de los electrones no son lo suficientemente buenas. En cambio, la idea de la resonancia se indica dibujando las dos (o más) estructuras electrónicas individuales de puntos y utilizando una *flecha de resonancia* de dos puntas para ilustrar que ambas contribuyen al híbrido de resonancia. Una flecha recta de dos puntas siempre indica resonancia; nunca se utiliza con otro propósito.

Esta flecha de dos puntas significa que las estructuras en cada lado contribuyen al híbrido de resonancia.



El hecho de que no se puedan escribir estructuras electrónicas de puntos para todas las moléculas individuales indica que tales estructuras están muy simplificadas y no siempre constituyen una representación exacta de la distribución electrónica en una molécula. Hay una forma más exacta de describir las distribuciones electrónicas, llamada *teoría del orbital molecular*, que se estudiará un poco más adelante. No obstante, esa teoría es más compleja, por lo que los químicos aún emplean de manera rutinaria las estructuras electrónicas de puntos.

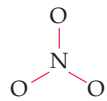
EJEMPLO RESUELTO 7.9

DIBUJO DE ESTRUCTURAS DE RESONANCIA

El ion nitrato, NO_3^-, tiene tres átomos de oxígeno equivalentes y su estructura electrónica de puntos es un híbrido de resonancia de tres estructuras. Dibújelas.

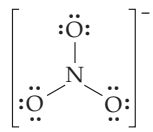
ESTRATEGIA

Comience como si se fuera a dibujar cualquier estructura electrónica de puntos. En el ion nitrato hay 24 electrones de valencia: cinco del nitrógeno, seis de cada uno de tres oxígenos y uno de la carga negativa. Los tres oxígenos equivalentes están todos enlazados con el nitrógeno, que es el átomo central menos electronegativo:



6 de 24 electrones de valencia asignados

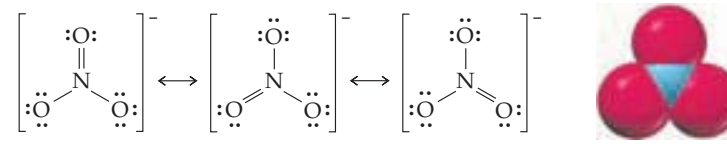
La distribución de los 18 electrones de valencia existentes entre los tres átomos de oxígeno completa el octeto de cada oxígeno, pero deja al nitrógeno con sólo seis electrones.



Para dar un octeto al nitrógeno, uno de los átomos de oxígeno debe usarse para formar un enlace doble N–O. Pero, ¿cuál? Hay tres posibilidades y, por lo tanto, tres estructuras electrónicas para el ion nitrato, las cuales difieren sólo en la colocación del enlace y en los electrones de los pares sin compartir. Los enlaces entre los átomos son los mismos en las tres estructuras y los átomos tienen las mismas posiciones en todas las estructuras.

continúa en la siguiente página

SOLUCIÓN

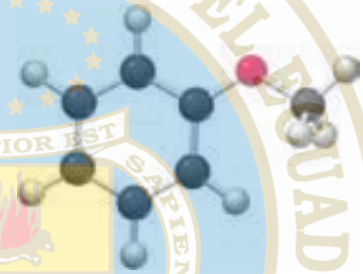


PROBLEMA 7.12 El óxido nitroso (N_2O), llamado "gas hilarante", en ocasiones es utilizado por los dentistas como anestésico. Dados los enlaces N–N–O, dibuje dos estructuras electrónicas de resonancia para ese compuesto.

PROBLEMA 7.13 Dibuje tantas estructuras electrónicas de puntos como sea posible para cada una de las moléculas o los iones que se presentan a continuación; luego, indique los octetos para todos los átomos (excepto el de H):

a) SO_2 **b)** CO_3^{2-} **c)** HCO_2^- **d)** BF_3

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 7.14 La siguiente estructura muestra los enlaces entre átomos del anisol, un compuesto usado en perfumería. Dibuje dos estructuras de resonancia para el anisol que muestren las posiciones de los enlaces múltiples en cada una (rojo = O, gris = C, marfil = H).



7.8 CARGAS FORMALES

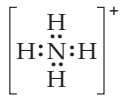
El concepto de **cargas formales** de átomos específicos en las estructuras electrónicas de puntos está relacionado con las ideas de electronegatividad y enlaces covalentes polares que se estudiaron en la sección 7.4. Las cargas formales resultan de un tipo de "contabilidad" de electrones y se calculan de la siguiente manera: se determina el número de electrones de valencia alrededor de un átomo en una estructura electrónica de puntos dada y se compara ese valor con el número de electrones de valencia en el átomo aislado. Si los números no son los mismos, entonces el átomo en la molécula ganó o perdió electrones, por lo que tiene una carga formal. Si el átomo en la molécula tiene más electrones que en el átomo aislado, su carga formal es negativa; si tiene menos electrones, su carga formal es positiva.

$$\text{Carga formal} = \begin{pmatrix}\text{Número de}\\ \text{electrones de valencia}\\ \text{en el átomo libre}\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{Número de}\\ \text{electrones de valencia}\\ \text{en el átomo enlazado}\end{pmatrix}$$

Al contar los electrones de valencia en un átomo enlazado, es necesario hacer la distinción entre electrones sin compartir, de no enlace y compartidos. Para propósitos de la contabilidad, se considera que un átomo "posee" todos sus electrones de no enlace, pero sólo la mitad de sus electrones de enlace, ya que éstos son compartidos con otro átomo. Entonces, la definición de la carga formal se rescribe como

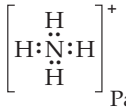
$$\text{Carga formal} = \begin{pmatrix}\text{Número de}\\ \text{electrones de valencia}\\ \text{en el átomo libre}\end{pmatrix} - \frac{1}{2}\begin{pmatrix}\text{Número de}\\ \text{electrones}\\ \text{de enlace}\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{Número de}\\ \text{electrones}\\ \text{de no enlace}\end{pmatrix}$$

En el ion amonio (NH_4^+), por ejemplo, cada uno de los cuatro átomos equivalentes del hidrógeno tiene dos electrones de valencia en su enlace covalente con el nitrógeno, mientras el átomo de éste tiene ocho electrones de valencia, dos de cada uno de sus cuatro enlaces N-H:



Ion amonio
8 electrones de valencia alrededor del nitrógeno
2 electrones de valencia alrededor de cada hidrógeno

Para propósitos de contabilidad, cada hidrógeno tiene la mitad de sus dos electrones de enlace compartidos, es decir, uno, mientras que el átomo del nitrógeno tiene la mitad de sus ocho electrones de enlace compartidos, esto es, cuatro. Como un átomo de hidrógeno aislado tiene un electrón y los hidrógenos del ion amonio tienen cada uno un electrón, no han ganado ni perdido electrones, por lo que no tienen carga formal. Sin embargo, un átomo de nitrógeno aislado tiene cinco electrones de valencia, en tanto que el átomo del nitrógeno en el NH_4^+ posee sólo cuatro, por lo que tiene una carga formal de 1+. La suma de las cargas formales de todos los átomos (1+, en este ejemplo) debe ser igual a la carga conjunta del ion.



Para el hidrógeno:

Electrones de valencia para el hidrógeno aislado	1
Electrones de enlace para el hidrógeno enlazado	2
Electrones de no enlace para el hidrógeno enlazado	0

$$\text{Carga formal} = 1 - \frac{1}{2}(2) - 0 = 0$$

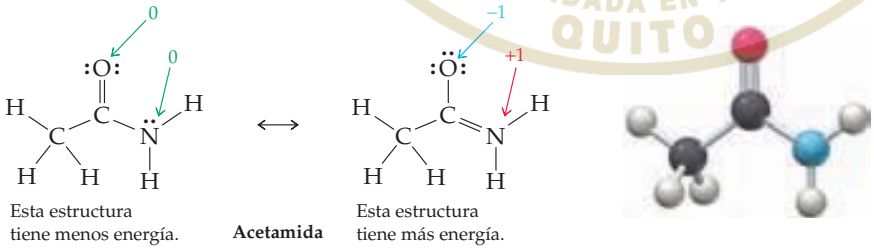
Para el nitrógeno:

Electrones de valencia para el nitrógeno aislado	5
Electrones de enlace para el nitrógeno enlazado	8
Electrones de no enlace para el nitrógeno enlazado	0

$$\text{Carga formal} = 5 - \frac{1}{2}(8) - 0 = +1$$

El valor de la carga formal proviene de su aplicación a las estructuras de resonancia descritas en la sección anterior. Es frecuente que las estructuras de resonancia de una sustancia dada no sean idénticas. Una de las estructuras puede ser "mejor" que las otras, lo que significa que se aproxima más a la estructura electrónica real de la sustancia. En tales casos, el híbrido de resonancia contribuye más a la estructura de resonancia.

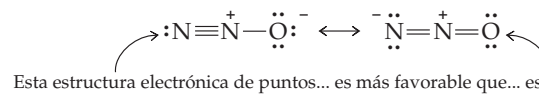
Por ejemplo, considere la sustancia orgánica llamada acetamida, un compuesto que se relaciona con las proteínas. Es posible escribir para ella dos estructuras electrónicas de puntos, las cuales cumplen la regla del octeto para los átomos de C, N y O. Una de las dos estructuras no tiene cargas formales, mientras que la otra las tiene en los átomos de O y N. (Compruebe usted mismo que las cargas formales son correctas.)



Esta estructura tiene menos energía. **Acetamida** Esta estructura tiene más energía.

¿Cuál de las dos estructuras es mejor en cuanto a dar una representación más exacta de la molécula? Como se requiere energía para separar las cargas + y −, es probable que la estructura sin cargas formales tenga menos energía que la que sí las tiene. Entonces, la estructura electrónica real de la acetamida se aproxima más a la de la estructura electrónica de puntos de menos energía.

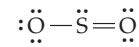
Otro ejemplo es el de la estructura de resonancia del N_2O, que coloca la carga formal negativa en el átomo de oxígeno más electronegativo, y no en el átomo de nitrógeno que es menos electronegativo; quizás ésta sea una representación más exacta de la molécula.



EJEMPLO RESUELTO 7.10

CÁLCULO DE LAS CARGAS FORMALES

Calcule la carga formal de cada átomo en la siguiente estructura electrónica de puntos para el SO_2:



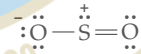
ESTRATEGIA

Considere cada átomo por separado para determinar el número de electrones de valencia del átomo (número del grupo por periodo). Después, hay que restar la mitad del número de electrones de enlace y todos los de no enlace.

SOLUCIÓN

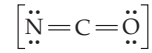
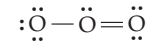
Para el azufre:	Electrones de valencia del azufre aislado	6
	Electrones de enlace para el azufre enlazado	6
	Electrones de no enlace en al azufre enlazado	2
	Carga formal $= 6 - \frac{1}{2}(6) - 2 = +1$	
Para el oxígeno con enlace sencillo:	Electrones de valencia del oxígeno aislado	6
	Electrones de enlace para el oxígeno enlazado	2
	Electrones de no enlace para el oxígeno enlazado	6
	Carga formal $= 6 - \frac{1}{2}(2) - 6 = -1$	
Para el oxígeno con enlace doble:	Electrones de valencia para el oxígeno aislado	6
	Electrones de enlace para el oxígeno enlazado	4
	Electrones de no enlace para el oxígeno enlazado	4
	Carga formal $= 6 - \frac{1}{2}(4) - 4 = 0$	

El átomo de azufre del SO_2 tiene una carga formal de $1+$, en tanto que el del oxígeno con enlace sencillo tiene una de $1-$. Por lo tanto, se debe escribir la estructura para el SO_2 como



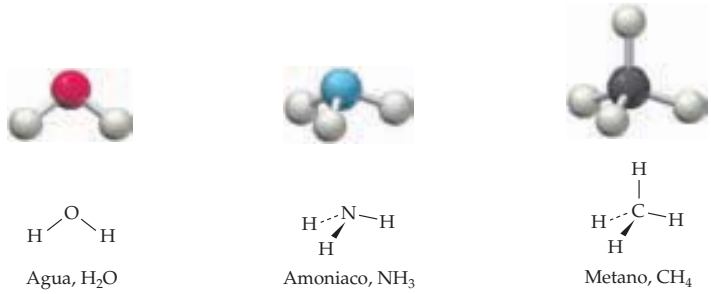
PROBLEMA 7.15 En el ejemplo 7.9, calcule la carga formal de cada átomo en las tres estructuras de resonancia para el ion nitrato.

PROBLEMA 7.16 Calcule la carga formal de cada átomo en las siguientes estructuras electrónicas de puntos:

a) Ion cianato:  **b)** Ozono: 

7.9 FORMAS MOLECULARES: EL MODELO RPECV

Vea los siguientes modelos de esferas y líneas generados por computadora para el agua, el amoniaco y el metano. Cada una de estas moléculas —y cualquiera otra— tiene una forma tridimensional específica. En particular, es frecuente que para moléculas importantes en biología, la forma en tres dimensiones tenga un papel crucial en la determinación de la química molecular.



Agua, H_2O Amoniaco, NH_3 Metano, CH_4

Igual que tantas otras propiedades moleculares, la forma está determinada por la estructura electrónica de los átomos enlazados. No es raro que se pueda predecir la forma aproximada de una molécula utilizando el llamado **modelo de repulsión del par de electrones de la capa de valencia (RPECV)**. Los electrones en los enlaces y en pares solitarios pueden considerarse "nubes electrónicas" que se repelen entre sí y permanecen tan alejadas como sea posible, lo que ocasiona que las moléculas adopten formas específicas. Sólo hay dos pasos que recordar al aplicar el método RPECV:

Paso 1. Escriba una estructura electrónica de puntos para la molécula, según se describe en la sección 7.6, y cuente el número de nubes electrónicas que rodean al átomo de interés. Una nube electrónica tan sólo es un grupo de electrones, ya sea en un enlace o en un solo par. Entonces, el número de nubes electrónicas es el número total de enlaces y pares solitarios. Los enlaces múltiples valen lo mismo que los sencillos porque no importa cuántos electrones ocupe cada nube.

Paso 2. Prediga el arreglo de las nubes electrónicas alrededor de cada átomo, suponiendo que las nubes están orientadas en el espacio tan lejos como sea posible una de la otra. La forma en que se produzca esta orientación depende de su número. Veamos las posibilidades.

Dos nubes electrónicas Cuando sólo hay dos nubes electrónicas, como ocurre en los átomos de carbono del CO_2 (dos enlaces dobles) y el HCN (un enlace sencillo y uno triple), las nubes están lo más separadas entre sí cuando apuntan en direcciones opuestas. De esta forma, el CO_2 y el HCN son moléculas lineales con **ángulos de enlace** de 180°.

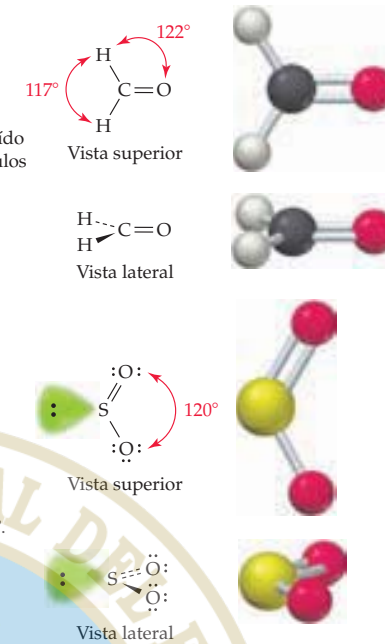
Una molécula de CO_2 es lineal, con ángulo de enlace de 180°.



Una molécula de HCN es lineal, con ángulo de enlace de 180°.



Tres nubes electrónicas Cuando hay tres nubes electrónicas, como ocurre en el átomo de carbono del formaldehído (dos enlaces sencillos y uno doble) y el del azufre en el SO_2 (un enlace sencillo, uno doble y un par solitario), las nubes están lo más lejos cuando se encuentran en el mismo plano y apuntan hacia las esquinas de un triángulo equilátero. Así, una molécula de formaldehído tiene una forma *plana trigonal*, con ángulos de enlace H–C–H y H–C=O cercanos a 120°. De manera similar, una molécula de SO_2 tiene un arreglo plano trigonal de sus tres nubes electrónicas en el azufre, pero una punta del triángulo está ocupada por un par solitario, y dos puntas por átomos de oxígeno. Por lo tanto, la molécula tiene una forma *curvada* en vez de plana, con un ángulo de enlace O–S–O aproximadamente de 120° y no de 180°. Observe que se utiliza la palabra *forma* para hacer referencia al arreglo general de los *átomos* en toda la molécula, no al arreglo geométrico de las nubes electrónicas alrededor de un átomo individual en una molécula.



La molécula de formaldehído es plana trigonal, con ángulos de enlace cercanos a 120°.

La molécula de SO_2 está curvada con ángulo de enlace aproximado de 120°.

Cuatro nubes electrónicas Cuando hay cuatro nubes electrónicas, como ocurre en el átomo central en el CH_4 (cuatro enlaces sencillos), el NH_3 (tres enlaces sencillos y un par solitario) y el H_2O (dos enlaces sencillos y dos pares sin compartir), las nubes estarán lo más lejos si se extienden hacia las esquinas de un tetraedro regular. Como se ilustra en la figura 7.5, un tetraedro regular es un sólido geométrico cuyas caras idénticas son triángulos equiláteros. El átomo central queda en el centro del tetraedro, las nubes electrónicas apuntan hacia las cuatro esquinas y el ángulo entre dos líneas dibujadas del centro hacia dos esquinas cualesquiera es de 109.5°.



Tetraedro regular

El átomo se localiza en el centro de un tetraedro regular.

Las cuatro nubes electrónicas apuntan hacia las cuatro esquinas del tetraedro.

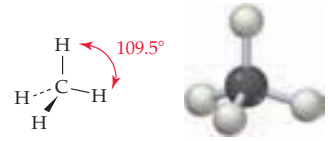
Molécula tetraédrica

El ángulo entre dos enlaces cualesquiera es de 109.5°.

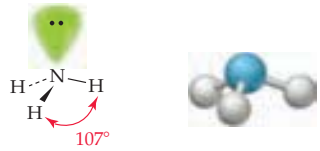
FIGURA 7.5
Geometría de tetraedro de un átomo rodeado por cuatro nubes electrónicas.

Puesto que los octetos de electrones de valencia son tan comunes, en particular para los elementos del segundo periodo, los átomos de muchas moléculas tienen geometrías que se basan en el tetraedro. Por ejemplo, el metano tiene forma tetraédrica, con ángulos del enlace H–C–H de 109.5°. En el NH_3, el átomo del nitrógeno tiene un arreglo tetraédrico de sus cuatro nubes electrónicas, pero una esquina del tetraedro está ocupada por un par solitario, lo que da por resultado una forma de *pirámide trigonal* para la molécula. De manera similar, el H_2O tiene dos esquinas del tetraedro ocupadas por pares solitarios, por lo que adquiere una forma *curvada*.

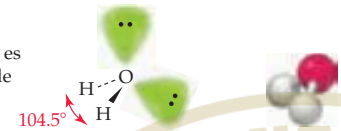
La molécula del metano es tetraédrica, con ángulos de enlace de 109.5°.



La molécula del amoniaco tiene forma de pirámide trigonal, con ángulos de enlace de 107°.

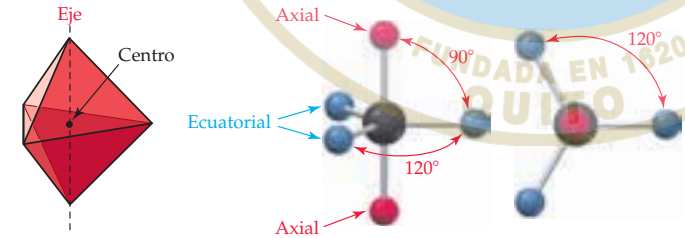


La molécula del agua es angular, con ángulo de enlace de 104.5°.



Observe cómo se indican las tres formas tridimensionales de las moléculas en las tres estructuras precedentes. Se supone que las líneas continuas están en el plano del papel, en tanto que las punteadas van hacia atrás del papel y se alejan del observador, y las líneas sólidas, en forma de cuña, surgen del papel hacia el observador. También vea que los ángulos del enlace H–N–H en el amoniaco (107°) y el del enlace H–O–H en el agua (104.5°) son menores que el valor ideal de 109.5° del tetraedro. Los ángulos son algo más pequeños que el valor para el tetraedro por la presencia de pares sin compartir. Las nubes electrónicas de éstos se dispersan más que las de los electrones de enlace, porque no están confinadas al espacio entre dos átomos. Como resultado, las nubes electrónicas un poco alargadas de los pares solitarios tienden a empujar los ángulos de enlace en el resto de la molécula.

Cinco nubes electrónicas Cinco nubes electrónicas, como las que se encuentran en los átomos centrales del PCl_5, el SF_4, el ClF_3 y el I_3^-, se orientan hacia las esquinas de una figura geométrica llamada *bipirámide trigonal*. Tres nubes quedan en un plano y apuntan hacia las esquinas de un triángulo equilátero, la cuarta nube apunta directamente hacia arriba y la quinta, hacia abajo:



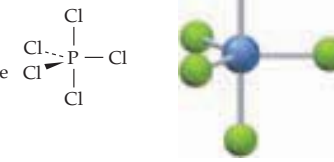
Bipirámide trigonal — Vista lateral — Vista superior

La geometría de la bipirámide trigonal difiere de la lineal, la plana trigonal y la tetraédrica que se analizaron, en cuanto a que tiene dos clases de posiciones —tres posiciones *ecuatoriales* (alrededor del "ecuador" de la bipirámide) y dos posiciones *axiales* (a lo largo del "eje" de la bipirámide). Las tres posiciones ecuatoriales forman ángulos de 120° entre sí, y de 90° con las posiciones axiales. Las dos posiciones axiales forman ángulos de 180° entre sí, y de 90° con las posiciones ecuatoriales.

Sustancias diferentes con un arreglo de bipirámide trigonal de sus nubes electrónicas adoptan formas distintas, lo que depende de si las cinco nubes electrónicas contienen electrones que forman o no enlaces. Por ejemplo, el pentacloruro de fósforo tiene cinco

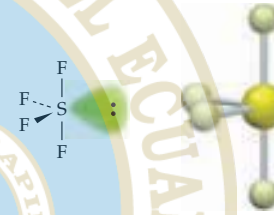
posiciones alrededor del fósforo ocupadas por átomos de cloro, por lo que adopta una forma de bipirámide trigonal:

La molécula de PCl_5 tiene forma de bipirámide trigonal.



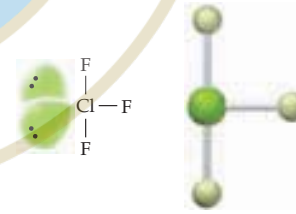
El átomo de azufre en el SF_4 está enlazado con otros cuatro átomos y tiene un par electrónico sin compartir que no forma enlace. Como un par electrónico solitario se dispersa y ocupa más espacio que uno que sí se enlaza, los electrones que no se enlazan en el SF_4 ocupan una posición ecuatorial en la que están cerca (a 90°) de sólo dos nubes electrónicas. Si en vez de ello ocuparan una posición axial, estarían cerca de tres nubes electrónicas. Como resultado, el SF_4 tiene una forma que es frecuente describir como de subibaja. Los dos enlaces axiales forman el tablero y los dos ecuatoriales constituyen las patas del subibaja. (Usted tiene que girar la cabeza 90° para verlo.)

Una molécula de SF_4 tiene forma de subibaja (gire 90° la cabeza para verlo).



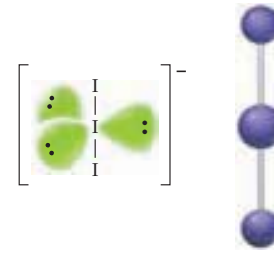
El átomo del cloro en el ClF_3 está enlazado con otros tres átomos y tiene dos pares de electrones no enlazados. Ambos pares ocupan posiciones ecuatoriales, lo que da como resultado la forma de una T para la molécula del ClF_3. (Igual que con el subibaja, hay que girar la cabeza 90° para ver la T.)

La molécula de ClF_3 tiene forma de T (para verla, gire la cabeza 90°).

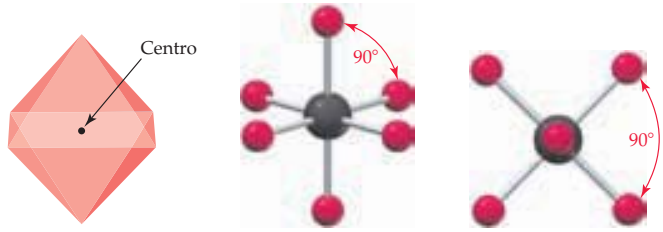


El átomo central de yodo en el ion I_3^- está enlazado con otros dos átomos y tiene tres pares solitarios. Los tres pares solitarios ocupan posiciones ecuatoriales, lo que da por resultado una forma lineal para el I_3^-.

El ion I_3^- es lineal.



Seis nubes electrónicas Seis nubes electrónicas alrededor de un átomo se orientan hacia las seis esquinas de un octaedro regular, un sólido geométrico cuyas ocho caras son triángulos equiláteros. Las seis posiciones son equivalentes y el ángulo entre dos posiciones adyacentes es de 90°.



Octaedro regular | Vista lateral | Vista superior

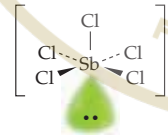
Igual que en el caso de cinco nubes electrónicas, es posible que las moléculas que tienen átomos con seis nubes adopten diferentes formas, lo que depende de si las nubes son de electrones que forman o no enlaces. Por ejemplo, el hexafluoruro de azufre tiene las seis posiciones alrededor del azufre ocupadas por átomos de flúor:

La molécula del SF_6 es octaédrica.



El átomo de antimonio en el ion $SbCl_5^{2-}$ también tiene seis nubes electrónicas, pero está enlazado con sólo cinco átomos y cuenta con un par solitario de electrones que no se enlazan. Como resultado, el ion tiene forma de *pirámide cuadrangular*, esto es, una pirámide cuya base es un cuadrado:

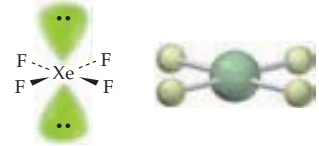
El ion $SbCl_5^{2-}$ tiene forma de pirámide cuadrangular.





El átomo del xenón en el XeF_4 está enlazado con cuatro átomos y tiene dos pares solitarios. Como era de esperarse, éstos se orientan tan lejos como es posible uno de otro con la finalidad de minimizar las repulsiones electrónicas, lo que da a la molécula una forma de *cuadrado plano*:

La molécula del XeF_4 tiene forma de cuadrado plano.



En la tabla 7.4 se resumen todas las geometrías analizadas para dos a seis nubes electrónicas.

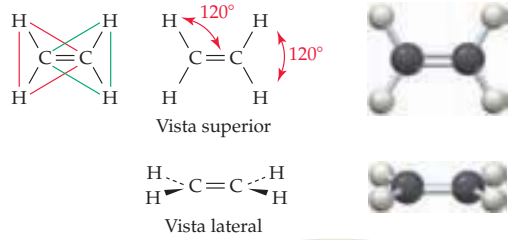
TABLA 7.4 Geometría molecular alrededor de átomos con 2, 3, 4, 5 y 6 nubes electrónicas

Número de enlaces	Número de pares solitarios	Número de nubes electrónicas	Geometría molecular	Ejemplo
2	0	2	Lineal	O=C=O
3	0	3	Plana trigonal	H, H, C=O
2	1		Curvada	O, O, S, :
4	0	4	Tetraedro	H, C, H, H, H
3	1		Pirámide trigonal	N, H, H, H
2	2		Curvada	O, H, H
5	0	5	Bipirámide trigonal	Cl, Cl, P, Cl, Cl
4	1		Subibaja	F, F, S, F, :
3	2		Forma de T	Cl, F, F, :
2	3		Lineal	I, I, I, :
6	0	6	Octaedro	F, F, F, F, S, F
5	1		Pirámide cuadrangular	Cl, Cl, Cl, Cl, Sb, 2−
4	2		Cuadrado plano	F, F, F, F, Xe

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

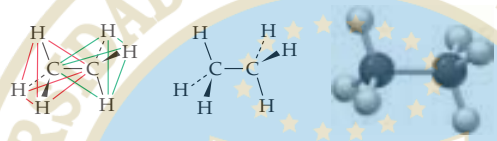
Formas de moléculas más grandes También es posible predecir las geometrías alrededor de los átomos individuales en las moléculas de mayor tamaño a partir de las reglas que se resumen en la tabla 7.4. Por ejemplo, cada uno de los dos átomos de carbono del etileno ($H_2C{=}CH_2$) tiene tres nubes electrónicas, lo que da una geometría trigonal plana para cada carbono. La molécula como un todo es plana, con ángulos de 120° para los enlaces H–C–C y H–C–H.

Cada átomo de carbono del etileno tiene geometría plana trigonal. Como resultado, toda la molécula es plana, con ángulos de enlace de 120°.



Los átomos de carbono, enlazados a otros cuatro átomos, se encuentran cada uno en el centro de un tetraedro. Como se ilustra a continuación para el etano, $H_3C–CH_3$, los dos tetraedros están unidos de manera que el átomo central de carbono de uno es una esquina del otro.

En el etano cada átomo de carbono tiene geometría tetraédrica, con ángulos de enlace de 109.5°.



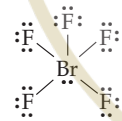
EJEMPLO RESUELTO 7.11

USO DEL MODELO RPECV PARA PREDECIR LA FORMA

Prediga la forma del BrF_5.

ESTRATEGIA

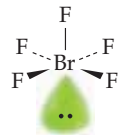
En primer lugar, dibuje una estructura electrónica de puntos para el BrF_5, con la finalidad de determinar que el átomo de bromo en el centro tiene seis nubes electrónicas (cinco enlaces y un par solitario). Después prediga el acomodo de las seis nubes electrónicas.



Pentafluoruro de bromo

SOLUCIÓN

Seis nubes electrónicas implican un arreglo en forma de octaedro: cinco átomos unidos y un par solitario le dan al BrF_5 la forma de una pirámide cuadrangular:



PROBLEMA 7.17 Prediga las formas de las siguientes moléculas o iones:

a) O_3 **b)** H_3O^+ **c)** XeF_2 **d)** PF_6^-
e) $XeOF_4$ **f)** AlH_4^- **g)** BF_4^- **h)** $SiCl_4$
i) ICl_4^- **j)** $AlCl_3$

PROBLEMA 7.18 El ácido acético, CH_3CO_2H, es el constituyente orgánico principal del vinagre. Dibuje una estructura electrónica de puntos para ese compuesto y muestre su forma general. (Los dos carbonos están unidos por un enlace sencillo y ambos oxígenos se unen al mismo carbono.)

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 7.19 ¿Cuál es la geometría alrededor del átomo central en cada uno de los siguientes modelos moleculares?

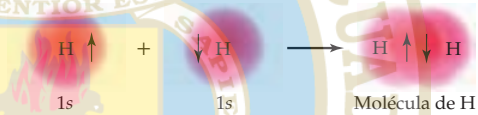


a) b)

7.10 TEORÍA DEL ENLACE VALENCIA

Las estructuras electrónicas de puntos, descritas en las secciones 7.6 y 7.7, ofrecen una manera sencilla de predecir la distribución de los electrones de valencia en una molécula, en tanto que el modelo RPECV, que se estudió en la sección 7.9, brinda una forma sencilla de predecir las formas moleculares. Sin embargo, ningún modelo dice nada sobre la naturaleza electrónica detallada de los enlaces covalentes. Para describir el enlace, se desarrolló un modelo de mecánica cuántica llamado **teoría del enlace valencia**.

La teoría del enlace valencia brinda un panorama que permite visualizar con facilidad la manera en que se comparten los pares de electrones en un enlace covalente. En esencia, un enlace covalente es resultado de una aproximación suficientemente grande de dos átomos como para que un único orbital de valencia, ocupado en un átomo, se *traslape* en el espacio de un único orbital de valencia ocupado en el otro átomo. Los electrones ahora apareados en los orbitales de traslape son atraídos hacia el núcleo de ambos átomos, por lo que éstos se enlazan. Por ejemplo, en la molécula H_2 el enlace H–H resulta del traslape de dos orbitales 1*s* ocupados por un solo electrón.



En el modelo de enlace valencia, la fuerza de un enlace covalente depende del traslape del orbital: cuanto más grande sea éste, más fuerte será el enlace. Esto significa, a la vez, que los enlaces formados por el traslape de orbitales distintos de los orbitales *s* tienen una direccionalidad respecto de ellos. En la molécula de F_2, por ejemplo, cada átomo de flúor tiene la configuración electrónica [He] $2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^2\ 2p_z^1$, por lo que el enlace F–F resulta del traslape de dos orbitales 2*p* ocupados por un electrón. Los dos orbitales *p* deben apuntar directamente uno hacia el otro para que ocurra un traslape óptimo, mientras el enlace F–F se forma a lo largo del eje orbital. Tales enlaces que resultan del traslape frontal del orbital se denominan **enlaces sigma (σ)**.



En el HCl, el enlace covalente implica el traslape de un orbital 1*s* del hidrógeno con un orbital 3*p* del cloro, y se forma a lo largo de los ejes del orbital *p*:



Las ideas clave de la teoría del enlace valencia se resumen a continuación.

IDEAS CLAVE DE LA TEORÍA DEL ENLACE VALENCIA

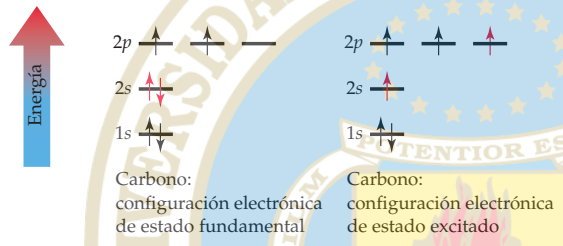
- Los enlaces covalentes se forman por el traslape de orbitales atómicos, cada uno de los cuales contiene un electrón de espín opuesto.
- Cada uno de los átomos enlazados mantiene sus propios orbitales atómicos, pero el par de electrones en los orbitales traslapados es compartido por ambos átomos.

- Cuanto mayor sea el traslape de orbitales, más fuerte será el enlace. Lo anterior conduce a un carácter direccional para el enlace cuando participan orbitales distintos del *s*.

7.11 HIBRIDACIÓN Y ORBITALES HÍBRIDOS sp^3

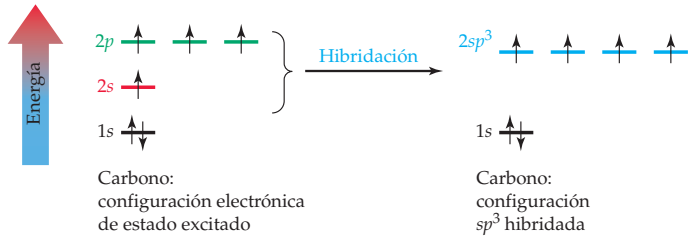
¿Cómo describe la teoría del enlace valencia la estructura electrónica de las moléculas poliatómicas y cómo toma en cuenta las geometrías observadas alrededor de los átomos? En primer lugar, veamos una molécula tetraédrica sencilla como la del metano, CH_4. Hay varios problemas por estudiar.

El carbono tiene la configuración electrónica para el estado fundamental [He] $2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1$. Por ello, cuenta con cuatro electrones de valencia, dos de los cuales están apareados en un orbital 2*s* y dos no apareados en orbitales 2*p* diferentes, que designaremos arbitrariamente como $2p_x$ y $2p_y$. Pero, ¿cómo puede formar el carbono cuatro enlaces si dos de sus electrones de valencia ya están apareados y sólo están disponibles para compartir dos no apareados? La respuesta es que un electrón debe pasar del orbital 2*s* de baja energía, al 2*p* vacante de alta energía, lo que da la *configuración de estado excitado* [He] $2s^1\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1$, que tiene *cuatro* electrones no apareados.



El segundo problema es más difícil de resolver: si el carbono en estado excitado utiliza dos clases de orbitales para formar enlaces, 2*s* y 2*p*, ¿cómo puede formar cuatro enlaces *equivalentes*? Además, si los tres orbitales 2*p* del carbono forman ángulos de 90°, uno respecto del otro, y si los orbitales 2*s* no tienen dirección, ¿cómo forma el carbono enlaces con ángulos de 109.5° dirigidos hacia las esquinas de un tetraedro regular? Las respuestas a estas preguntas las dio Linus Pauling, en 1931, quien introdujo la idea de *orbitales híbridos*.

Pauling demostró cómo era posible combinar matemáticamente las funciones de onda de la mecánica cuántica para los orbitales atómicos *s* y *p*, derivados de la **ecuación de onda de Schrödinger** (sección 5.7), para formar un conjunto nuevo de funciones de onda equivalentes llamadas **orbitales atómicos híbridos**. Cuando un orbital *s* se combina con tres orbitales *p*, como ocurre en un átomo de carbono en estado excitado, el resultado son cuatro orbitales híbridos equivalentes, llamados **híbridos sp^3**. (El superíndice 3 en el término sp^3 indica cuántos orbitales atómicos *p* se combinan para construir los orbitales híbridos, no cuántos electrones ocupan el orbital.)



Cada uno de los cuatro orbitales híbridos sp^3 tiene dos lóbulos de **fase diferente**, como un orbital atómico *p* (sección 5.8), pero uno de los lóbulos es más grande que el otro, lo que da al orbital una direccionalidad sustancial. Los cuatro lóbulos grandes están orientados hacia las cuatro esquinas de un tetraedro con ángulos de 109.5°, como se ilustra en la figura 7.6.

Recuerde...

La **ecuación de onda de Schrödinger** se centra en las propiedades ondulatorias de los átomos para describir el modelo de la mecánica cuántica de la estructura atómica. Las soluciones a la ecuación de onda se denominan funciones de onda u orbitales.

(Sección 5.7)

Recuerde...

Los dos lóbulos de un orbital *p* tienen signos matemáticos distintos en la función de onda, correspondientes a **fases diferentes** de una onda.

(Sección 5.8)

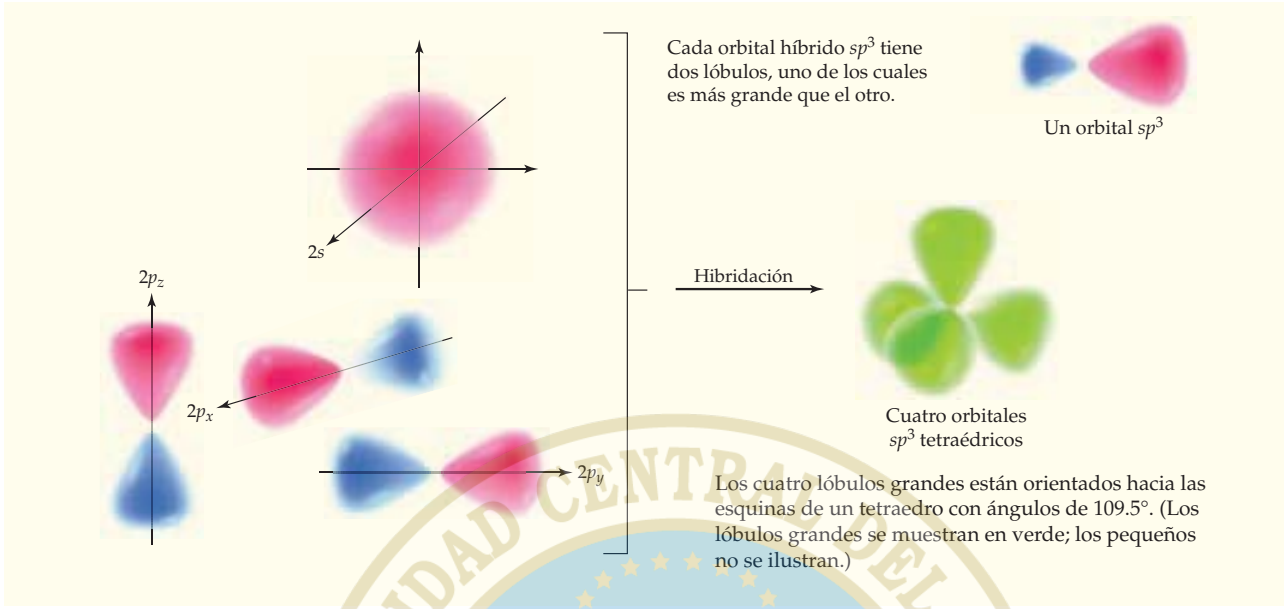


FIGURA 7.6
Formación de cuatro orbitales híbridos sp^3 por la combinación de un orbital atómico con tres orbitales p atómicos.

Los electrones compartidos en un enlace covalente, en un orbital híbrido fuertemente dirigido, pasan la mayor parte de su tiempo en la región entre los dos núcleos enlazados. Como resultado, es frecuente que los enlaces covalentes con orbitales híbridos sp^3 sean los fuertes. En realidad, la energía liberada en la formación de los cuatro enlaces C–H fuertes en el CH_4, más que compensar la energía requerida, producen el estado excitado del carbono. La figura 7.7 ilustra el modo en que los cuatro enlaces sigma C–H del metano se forman por el traslape frontal de los orbitales híbridos sp^3 del carbono con los orbitales 1s del hidrógeno.

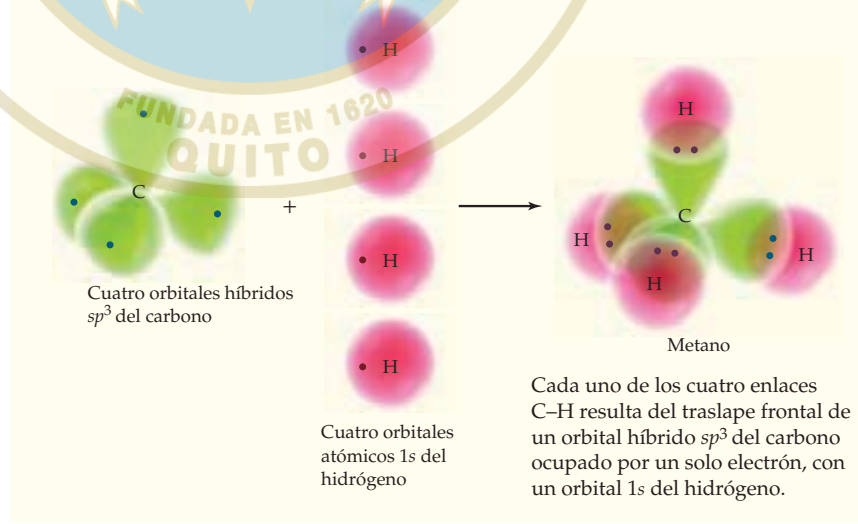


FIGURA 7.7
Los enlaces en el metano.

La misma clase de hibridación sp^3, que describe los enlaces con el carbono en la molécula tetraédrica del metano, se puede usar para representar los enlaces con el nitrógeno en la molécula piramidal trigonal del amoniaco, con el oxígeno en la molécula

curvada del agua y con todos los otros átomos que, según las predicciones de la teoría RPECV, tendrán un arreglo en forma de tetraedro con cuatro nubes electrónicas.



Metano, CH_4 Amoniaco, NH_3 Agua, H_2O

PROBLEMA 7.20 Describa los enlaces en el etano, C_2H_6, y diga qué clase de orbitales de cada átomo se traslapan para formar los enlaces C–C y C–H.

7.12 OTROS TIPOS DE ORBITALES HÍBRIDOS

En la tabla 7.4 se muestran otras geometrías relacionadas con un tipo específico de hibridación de orbitales, aunque la situación se vuelve más compleja para átomos con cinco y seis nubes electrónicas. A continuación se estudiará cada una de ellas.

Hibridación sp^2

Los átomos con tres nubes electrónicas experimentan hibridación por la combinación de un orbital *s* atómico con dos orbitales *p*, lo que da como resultado tres **orbitales híbridos sp^2**. Tales híbridos sp^2 están en un plano y orientados hacia las esquinas de un triángulo equilátero con ángulos de 120° uno con respecto de otro. Un orbital *p* permanece sin cambio y está orientado con un ángulo de 90° respecto del plano de los híbridos sp^2, como se ilustra en la figura 7.8.

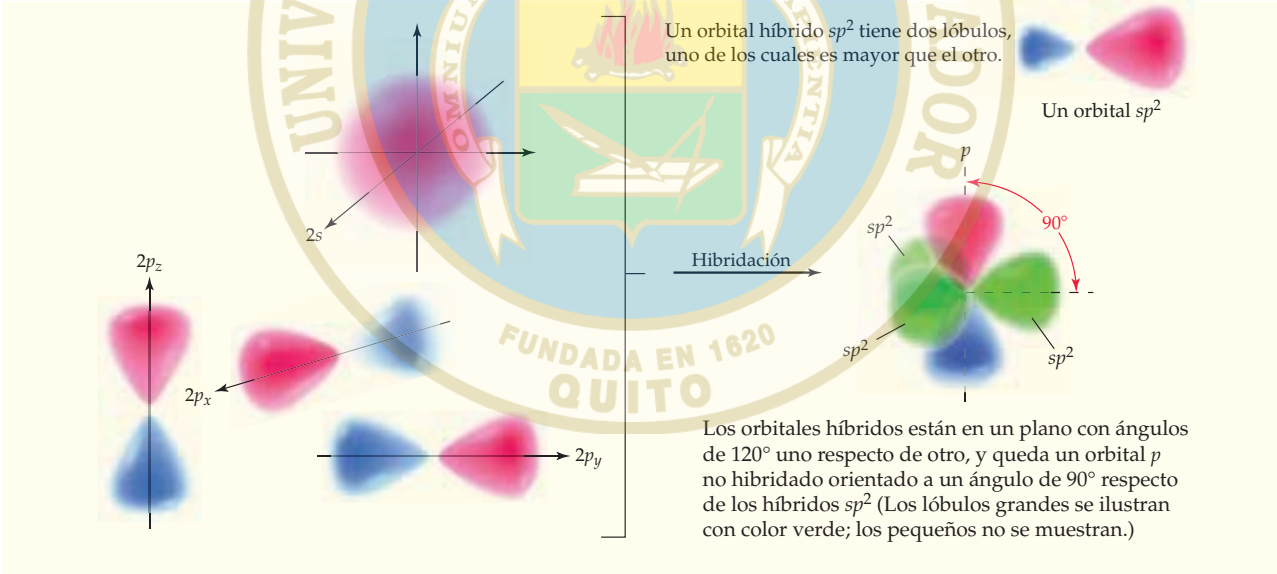


FIGURA 7.8
Formación de orbitales híbridos sp^2 por la combinación de un orbital *s* y dos orbitales *p*.

La presencia del orbital *p* no hibridado en un átomo con hibridación sp^2 tiene algunas consecuencias de interés. Por ejemplo, veamos el etileno, $H_2C{=}CH_2$, un gas incoloro que se usa como materia prima para la preparación industrial del polietileno. Cada átomo de carbono tiene tres nubes electrónicas e hibridación sp^2. Cuando dos átomos de carbono con hibridación sp^2 se aproximan uno al otro, con los orbitales sp^2 alineados de frente para un enlace σ, los orbitales *p* no hibridados en los carbonos también se acercan entre sí y forman un enlace, pero de manera paralela, lado a lado, y no de frente. Tales enlaces

laterales, en los que los electrones compartidos ocupan regiones por arriba y abajo de una línea que conecta los núcleos, en vez de estar directamente entre ellos, se denomina **enlace pi (π)** (figura 7.9). Además, cuatro enlaces C–H forman un etileno por medio del traslape de los restantes cuatro orbitales sp^2 con los orbitales 1*s* del hidrógeno.

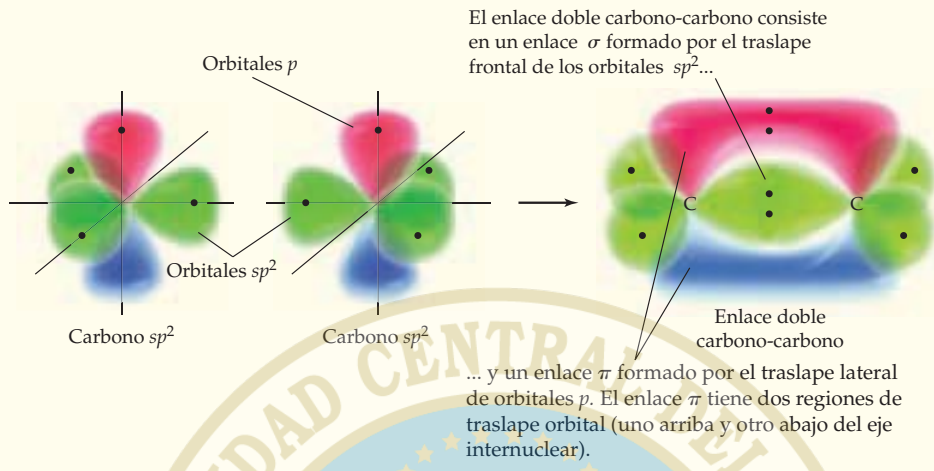


FIGURA 7.9
Estructura de un enlace doble carbono-carbono.

El enlace π tiene dos regiones de traslape orbital: uno arriba y uno abajo del eje internuclear. Ambas regiones forman parte del mismo enlace, en ellas están dispersos los dos electrones compartidos. Observe que los lóbulos *p* deben encontrarse en la misma fase para que el traslape lleve a la formación de enlaces. El resultado neto del traslape σ y π es que se comparten cuatro electrones y se forma un enlace doble carbono-carbono.

PROBLEMA 7.21 Describa la hibridación del átomo de carbono en el formaldehído, $H_2C{=}O$, y elabore un dibujo aproximado de la molécula que muestre los orbitales implicados en el enlace.

Hibridación *sp*

Los átomos con dos nubes electrónicas experimentan hibridación por medio de la combinación de un orbital *s* atómico con un orbital *p*, lo que da como resultado dos **orbitales híbridos *sp*** orientados a 180° uno con respecto al otro. Como sólo está implicado un orbital *p*, cuando un átomo experimenta hibridación *sp*, los otros dos orbitales *p* no cambian y están orientados con ángulos de 90° en relación con los híbridos *sp*, como se ilustra en la figura 7.10.

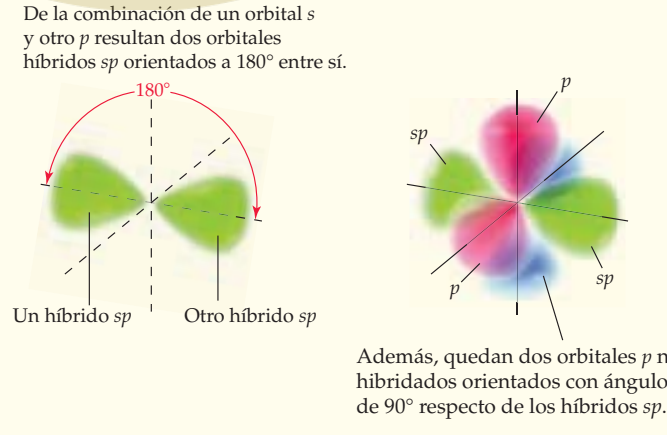


FIGURA 7.10
Hibridación *sp*.

Uno de los ejemplos más sencillos de la hibridación *sp* se encuentra en el acetileno, H–C≡C–H, un gas incoloro usado para soldar. Ambos átomos de carbono en la molécula de acetileno tienen geometría lineal e hibridación *sp*. Cuando los dos átomos de carbono híbridos *sp* se aproximan uno al otro, con sus orbitales *sp* alineados de frente para formar enlaces σ, los orbitales *p* no hibridados de cada carbono se alinean para formar enlaces π. Dos orbitales *p* están alineados en una posición arriba/abajo y dos en posición dentro/fuera. Así, hay dos enlaces π perpendiculares que forman los traslapes laterales de los orbitales *p*, junto con un enlace σ que forma el traslape frontal de los orbitales *sp*. El resultado neto es que se comparten seis electrones y se forma un enlace triple (figura 7.11). Además, se forman dos enlaces C–H en el acetileno por medio del traslape de los dos orbitales *sp* restantes con los orbitales 1*s* del hidrógeno.

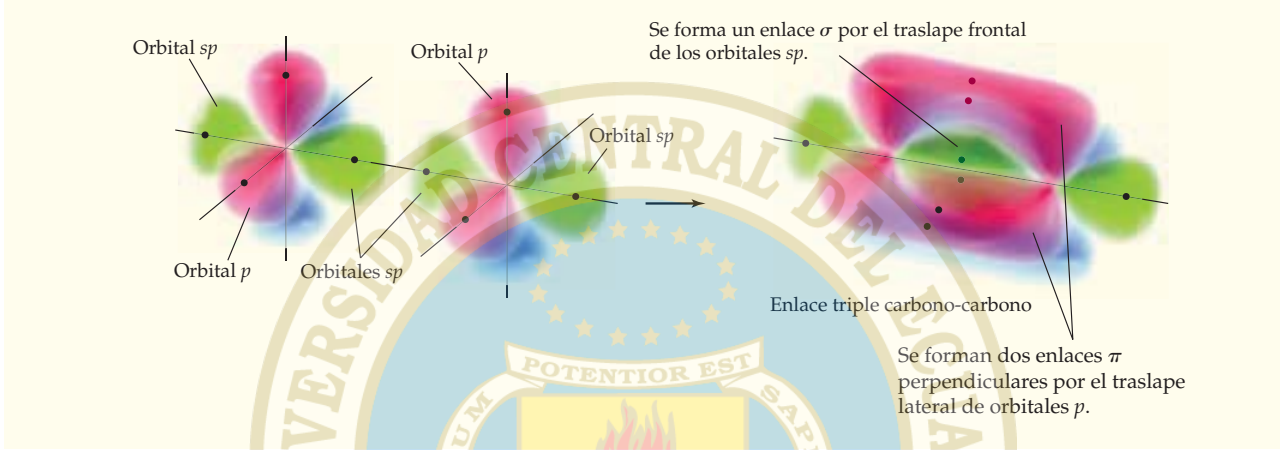


FIGURA 7.11
Formación de un enlace triple por dos átomos con hibridación *sp*.

PROBLEMA 7.22 Describa la hibridación del átomo del carbono en la molécula de cianuro de hidrógeno, H–C≡N, luego elabore un dibujo aproximado que muestre los orbitales híbridos que se usan para hacer los enlaces.

Átomos con cinco y seis nubes electrónicas

Alguna vez se pensó que los átomos de los grupos representativos con cinco o seis nubes electrónicas, como el fósforo en el PCl_5 y el azufre en el SF_6, experimentaban hibridación por la combinación de cinco y seis orbitales atómicos, respectivamente. Sin embargo, como un nivel dado tiene un total de sólo cuatro orbitales *s* y *p*, la necesidad de usar cinco o seis orbitales implica que hay orbitales *d* implicados. Como se verá en la sección 20.11, la hibridación que supone orbitales *d* participa en muchos compuestos de los metales de transición. No obstante, cálculos recientes de mecánica cuántica indican que los compuestos de los grupos representativos no utilizan orbitales *d* en la hibridación, sino un patrón de enlace más complejo, que no se explica con facilidad mediante la teoría del enlace valencia.

En la tabla 7.5 se presenta un resumen de las tres clases más comunes de hibridación para los elementos de los grupos representativos y la geometría que corresponde a cada uno.

TABLA 7.5 Orbitales híbridos y su geometría

Número de nubes electrónicas	Geometría de las nubes electrónicas	Hibridación
2	Lineal	*sp*
3	Plana trigonal	sp^2
4	Tetraedro	sp^3

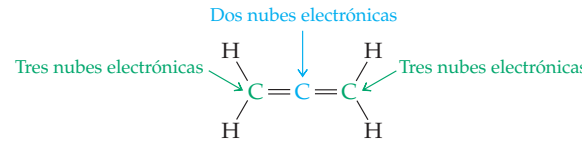
EJEMPLO RESUELTO 7.12

PREDICCIÓN DE LA HIBRIDACIÓN DE UN ÁTOMO

Describa la hibridación de los átomos de carbono en el aleno, $H_2C{=}C{=}CH_2$, luego haga un dibujo aproximado de la molécula en la que se muestren sus orbitales híbridos.

ESTRATEGIA

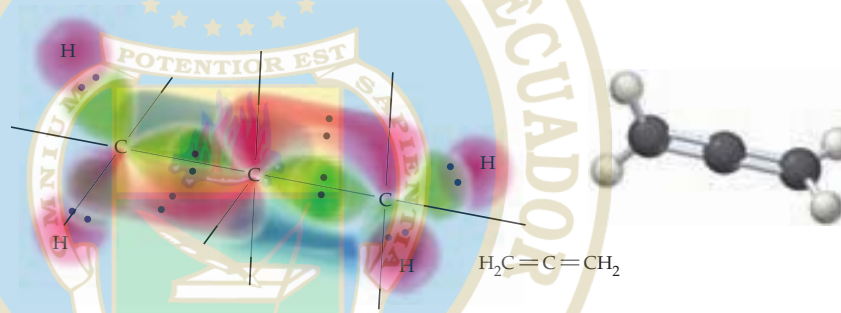
Dibuje una estructura electrónica de puntos para encontrar el número de nubes electrónicas en cada átomo.



Después, empleando la teoría RPECV, habrá que predecir la geometría alrededor de cada átomo.

SOLUCIÓN

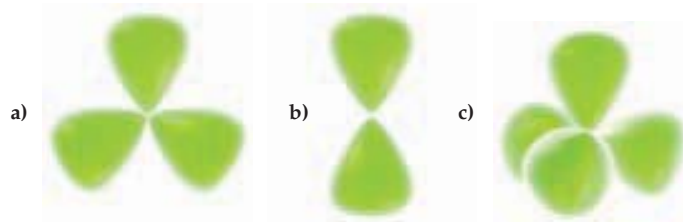
Como en el átomo central de carbono hay dos nubes electrónicas (dos enlaces dobles), tiene geometría lineal e hibridación *sp*. Puesto que cada uno de los dos átomos terminales de carbono tienen tres nubes electrónicas (un enlace doble y dos enlaces C–H), su geometría es plana trigonal y su hibridación es sp^2. El carbono central utiliza sus orbitales *sp* para formar dos enlaces σ con ángulos de 180° y emplea dos orbitales *p* no hibridados para formar enlaces π, uno hacia cada uno de los carbonos. Cada átomo de carbono utiliza un orbital sp^2 para formar enlaces σ hacia el carbono, un orbital *p* para enlaces π y sus dos orbitales restantes sp^2 para enlaces C–H.



PROBLEMA 7.23 Describa la hibridación de los átomos de carbono en el dióxido de carbono, luego elabore un dibujo aproximado de la molécula en el que se muestren sus orbitales híbridos y sus enlaces π.

PROBLEMA 7.24 Describa la hibridación del átomo de carbono en el gas venenoso fosgeno, Cl_2CO, luego elabore un dibujo aproximado de la molécula en el que se aprecien sus orbitales híbridos y sus enlaces π.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 7.25 Identifique cada uno de los siguientes conjuntos de orbitales híbridos:



7.13 TEORÍA DEL ORBITAL MOLECULAR: LA MOLÉCULA DE HIDRÓGENO

El modelo del enlace valencia para los enlaces covalentes mediante el traslape orbital es fácil de visualizar y conduce a la descripción satisfactoria de la mayoría de moléculas. Sin embargo, presenta ciertos problemas. El defecto más serio del modelo del enlace valencia

tal vez sea que en ocasiones lleva a una descripción electrónica incorrecta. Por tal razón, se utiliza con frecuencia la descripción del enlace llamada **teoría del orbital molecular (OM)**. El modelo del orbital molecular es más complejo y menos sencillo de visualizar que el modelo del enlace valencia, en particular para moléculas grandes, aunque a veces brinda una explicación más satisfactoria de las propiedades químicas y físicas.

Para presentar algunas de las ideas básicas de la teoría del orbital molecular, analicemos otra vez los orbitales. El concepto de orbital proviene de la ecuación de onda de la mecánica cuántica, en la que el cuadrado de la función de onda da la probabilidad de encontrar un electrón dentro de una región determinada del espacio. Las clases de orbitales que hemos estudiado hasta este momento se llaman *orbitales atómicos*, puesto que son característicos de los átomos individuales. Los orbitales atómicos en el mismo átomo se combinan para formar híbridos, y los orbitales atómicos en átomos distintos se traslapan para formar enlaces covalentes, pero los orbitales, y los electrones en éstos, permanecen en átomos específicos.

Orbital atómico Función de onda cuyo cuadrado da la probabilidad de que un electrón se encuentre dentro de una región determinada del espacio *en un átomo*.

La teoría del orbital molecular adopta un enfoque distinto de los enlaces al considerar a la molécula como un todo, en vez de centrarse en átomos individuales. Un **orbital molecular** es a una molécula lo que un orbital atómico es a un átomo.

Orbital molecular Función de onda cuyo cuadrado da la probabilidad de que un electrón se encuentre dentro de una región dada del espacio *en una molécula*.

Igual que los orbitales atómicos, los moleculares tienen niveles de energía y formas específicas, además de estar ocupados por un máximo de dos electrones con espines opuestos. La energía y la forma de un orbital molecular dependen del tamaño y la complejidad de la molécula, por lo que pueden ser muy complicados, aunque se sostiene la analogía fundamental entre los orbitales atómico y molecular. A continuación se verá la descripción del orbital molecular de la molécula diatómica del H_2, con la finalidad de analizar algunas características generales de la teoría OM.

Imagine lo que pasa cuando dos átomos aislados de hidrógeno se acercan uno al otro y comienzan a interactuar. Los orbitales 1s empiezan a mezclarse y los electrones se distribuyen entre los átomos. La teoría del orbital molecular dice que hay dos maneras de que ocurra la interacción orbital: en forma aditiva o sustractiva. La interacción aditiva lleva a la formación de un orbital molecular que tiene la forma aproximada de un huevo, mientras que la sustractiva conduce a la formación de un orbital molecular que contiene un nodo entre los átomos (figura 7.12).

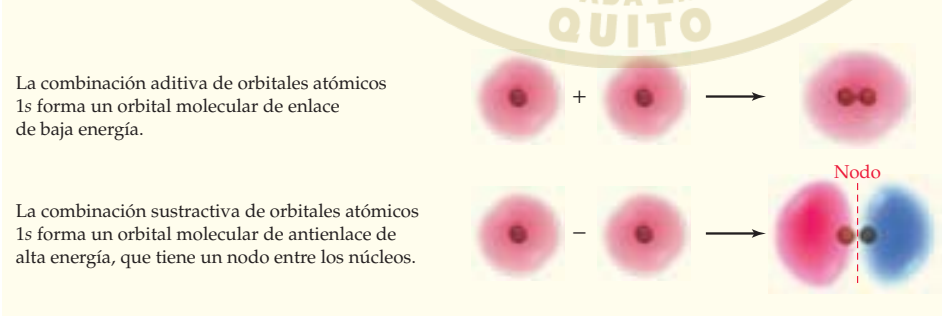


FIGURA 7.12
Formación de orbitales moleculares en la molécula de H_2.

La combinación aditiva, que se denota con σ, tiene menos energía que los dos orbitales 1*s* aislados y se denomina **orbital molecular de enlace**, ya que cualesquiera electrones que contenga se distribuyen durante la mayor parte del tiempo en la región com-

prendida entre los dos núcleos, lo que ayuda a mantener enlazados los átomos. La combinación sustractiva, que se denota con σ^* (se lee "sigma estrella" o "sigma asterisco"), tiene más energía que los dos orbitales 1*s* aislados y se denomina **orbital molecular de antienlace**, porque cualesquiera electrones que contenga no pueden ocupar la región central entre los núcleos y tampoco contribuyen al enlace. En la figura 7.13 se presentan diagramas de la clase que se utilizan para mostrar las relaciones de energía de los distintos orbitales. En cada lado se ilustran los dos orbitales atómicos del H aislados, en tanto que en medio se muestran los dos orbitales moleculares H_2. Cada uno de los orbitales atómicos del hidrógeno iniciales tiene un electrón; éstos se aparean y ocupan el enlace OM de baja energía después de la formación del enlace covalente.

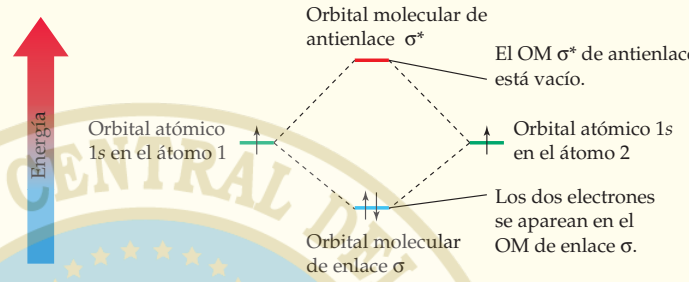


FIGURA 7.13
Diagrama de orbital molecular para la molécula H_2.

Es posible dibujar diagramas de OM similares y hacer predicciones acerca de la estabilidad para especies diatómicas relacionadas, como H_2^- y He_2. Por ejemplo, imaginemos la construcción del ion H_2^- mediante la unión de un átomo neutro H· con un electrón, y un anión $H:^-$ con dos electrones. Como el ion resultante H_2^- tiene tres electrones, dos de ellos ocuparán el orbital molecular de enlace σ de baja energía y uno ocupará el MO σ^* de antienlace de alta energía (figura 7.14a). Dos electrones disminuyen su energía, mientras que uno la eleva, por lo que resulta una ganancia neta en estabilidad. Por lo tanto, se predice (y se comprueba en forma experimental) que el ion H_2^- es estable.

¿Qué ocurre con el He_2? Una molécula hipotética He_2 tiene cuatro electrones, dos de los cuales ocupan el orbital de enlace de baja energía y dos, el de antienlace de alta energía, como se ilustra en la figura 7.14b. Como la disminución en la energía de dos electrones de enlace es contrarrestada por el incremento de la energía para los dos electrones de antienlace, la molécula de He_2 no tiene energía de enlace ni es estable.

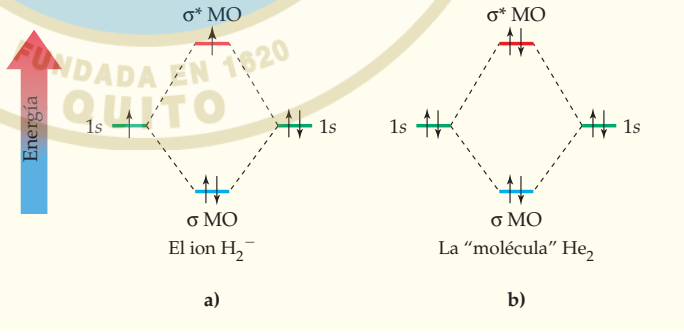


FIGURA 7.14
Diagramas de OM para **a)** el ion estable H_2^- y **b)** la molécula inestable He_2.

Los órdenes del enlace —el número de pares de electrones compartidos entre los átomos (sección 7.5)— se calculan a partir de diagramas OM restando el número de electrones de antienlace del número de los electrones de enlace y dividiendo el resultado entre 2:

$$\text{Orden de enlace} = \frac{\left(\begin{array}{c}\text{Número de}\\ \text{electrones de enlace}\end{array}\right) - \left(\begin{array}{c}\text{Número de}\\ \text{electrones de antienlace}\end{array}\right)}{2}$$

Por ejemplo, la molécula H_2 tiene un orden de enlace de 1, porque tiene dos electrones de enlace y ninguno de antienlace. De manera similar, el ion H_2^- tiene un orden de enlace de 1/2 y la molécula hipotética He_2 tiene un orden de enlace de 0, lo que se relaciona con la inestabilidad del He_2.

Las ideas clave de la teoría del orbital molecular del enlace se resumen a continuación.

IDEAS CLAVE DE LA TEORÍA DEL ORBITAL MOLECULAR

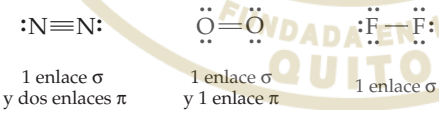
- Los orbitales moleculares son a las moléculas lo que los orbitales atómicos son a los átomos. Un orbital molecular describe una región del espacio en una molécula en la que es más probable que se encuentren los electrones, y tiene tamaño, forma y nivel de energía específicos.
- Los orbitales moleculares se forman por la combinación de orbitales atómicos en átomos distintos. El número de orbitales moleculares que resultan es el mismo que el número de orbitales atómicos que se combinan.
- Los orbitales moleculares que tienen menos energía que los orbitales atómicos de inicio son de enlace; los OM con mayor energía que los orbitales atómicos iniciales son de antienlace.
- Los electrones ocupan orbitales moleculares que comienzan con el OM de energía más baja. Sólo dos electrones ocupan cada orbital y sus espines están apareados.
- El orden del enlace se calcula restando el número de electrones de OM de antienlace del número de OM de enlace y dividiendo entre 2.

PROBLEMA 7.26 Construya un diagrama OM para el ion He_2^+. ¿Es probable que este ion sea estable? ¿Cuál es su orden de enlace?

7.14 TEORÍA DEL ORBITAL MOLECULAR: OTRAS MOLÉCULAS DIATÓMICAS

Una vez estudiado el enlace en la molécula H_2, elevaremos el nivel de complejidad analizando el enlace en varias moléculas diatómicas del segundo periodo: N_2, O_2 y F_2. El modelo de enlace valencia desarrollado en la sección 7.10 predice que los átomos del nitrógeno en N_2 tienen enlace triple y un par solitario cada uno, que los del oxígeno en O_2 tienen enlace doble y dos pares solitarios cada uno, y que los del flúor en F_2 tienen enlace sencillo y tres pares solitarios cada uno:

La teoría del enlace valencia predice:



1 enlace σ y dos enlaces π — 1 enlace σ y 1 enlace π — 1 enlace σ

Por desgracia, este sencillo panorama del enlace valencia no es correcto porque predice que los electrones en las tres moléculas tienen *espines apareados*. En otras palabras, las estructuras electrónicas de puntos indican que los orbitales atómicos ocupados en las tres moléculas contienen dos electrones cada uno. Sin embargo, es fácil demostrar de manera experimental que la molécula de O_2 tiene dos electrones que no son de espín apareado, por lo que estos electrones deben estar en orbitales diferentes, ocupados por un solo electrón.

La evidencia experimental de la estructura electrónica del O_2 en reposo se basa en la observación de que las sustancias con electrones no apareados son atraídas por los campos magnéticos, por lo que se dice que son **paramagnéticos**. Cuantos más electrones no apareados tenga una sustancia, más fuerte es la atracción paramagnética. Por el contrario, las sustancias cuyos electrones son todos de espín apareado experimentan una leve repulsión por parte de los campos magnéticos; entonces se dice que son **diamagnéticas**. Tanto el N_2 como el F_2 son diamagnéticos, tal como lo predicen sus estructuras electrónicas de puntos, pero el O_2 es paramagnético. Cuando se vierte O_2 líquido sobre los polos de un imán potente, se adhiere a los polos, como se aprecia en la figura 7.15.

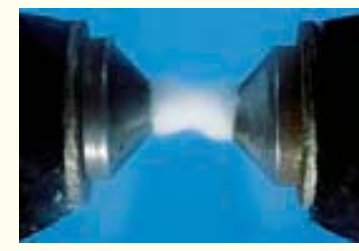


FIGURA 7.15
¿Por qué el O_2 líquido se adhiere a los polos de un imán?

¿Por qué es paramagnético el O_2? Aunque las estructuras electrónicas de puntos y la teoría del enlace valencia fallan en sus descripciones, la teoría OM explica en forma convincente los resultados experimentales. En la descripción del modelo del orbital molecular para el N_2, el O_2 y el F_2, dos átomos se unen y sus orbitales atómicos de la capa de valencia interactúan para formar orbitales moleculares. Ocurren cuatro interacciones orbitales, lo que lleva a la formación de cuatro enlaces y cuatro antienlaces OM, cuyas energías relativas se indican en la figura 7.16. (Observe que las energías relativas de los orbitales σ_{2p} y π_{2p} en el N_2 son diferentes de las del O_2 y el F_2).

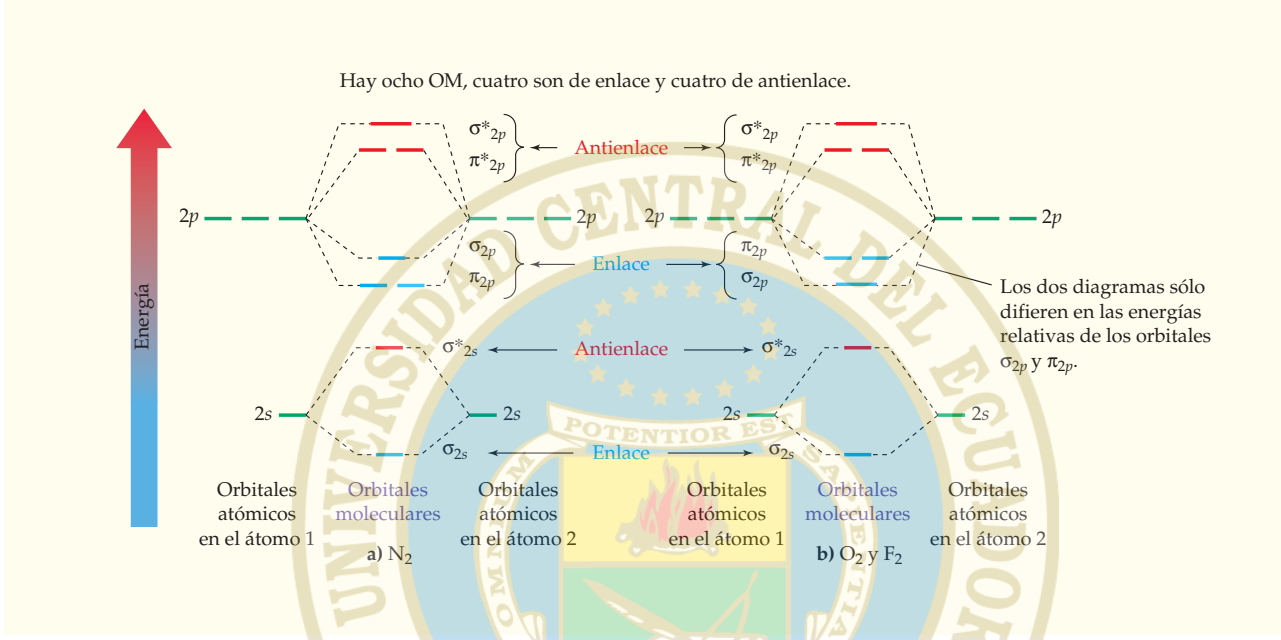


FIGURA 7.16
Diagramas de orbitales moleculares de energía para **a)** N_2 y **b)** O_2 y F_2.

Los diagramas en la figura 7.16 ilustran las cuatro interacciones orbitales siguientes:

- Los orbitales 2*s* interactúan para dar OM σ_{2s} y σ^*_{2s}.
- Los dos orbitales 2*p*, que están en el eje internuclear, interactúan de frente para dar OM σ_{2p} y σ^*_{2p}.
- Los dos pares restantes de orbitales 2*p*, que son perpendiculares al eje internuclear, interactúan de manera lateral para dar dos OM π_{2p} degenerados y dos π^*_{2p} degenerados, orientados a 90°. (De la sección 5.12, recuerde que los orbitales *degenerados* tienen la misma energía.)

En la figura 7.17 se ilustran las formas de los OM σ_{2p}, σ^*_{2p}, π_{2p} y π^*_{2p}.

En la figura 7.18 se presentan los resultados que se obtienen cuando se agrega el número de electrones de valencia apropiado para ocupar los orbitales moleculares. Tanto el N_2 como el F_2 tienen todos sus electrones con espín apareado, pero el O_2 tiene dos electrones no apareados en los orbitales degenerados π^*_{2p}. Por lo tanto, el N_2 y el F_2 son diamagnéticos, mientras que el O_2 es paramagnético.

Debe señalarse que para obtener diagramas OM, como los de la figura 7.18, se requiere experiencia y (con frecuencia) realizar cálculos matemáticos. Lo anterior significa que la teoría OM es menos fácil de visualizar y entender a nivel intuitivo que la del enlace valencia.

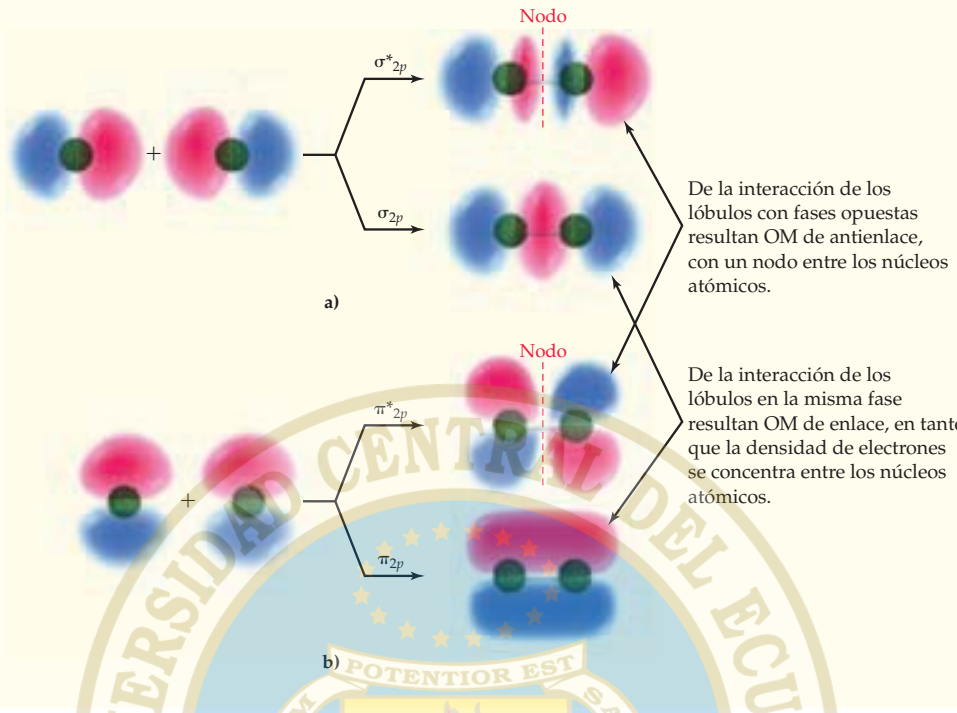


FIGURA 7.17
Formación de **a)** OM σ_{2p} y σ^*_{2p}, por interacción frontal de dos orbitales p atómicos, y **b)** OM π_{2p} y π^*_{2p}, por interacción lateral.

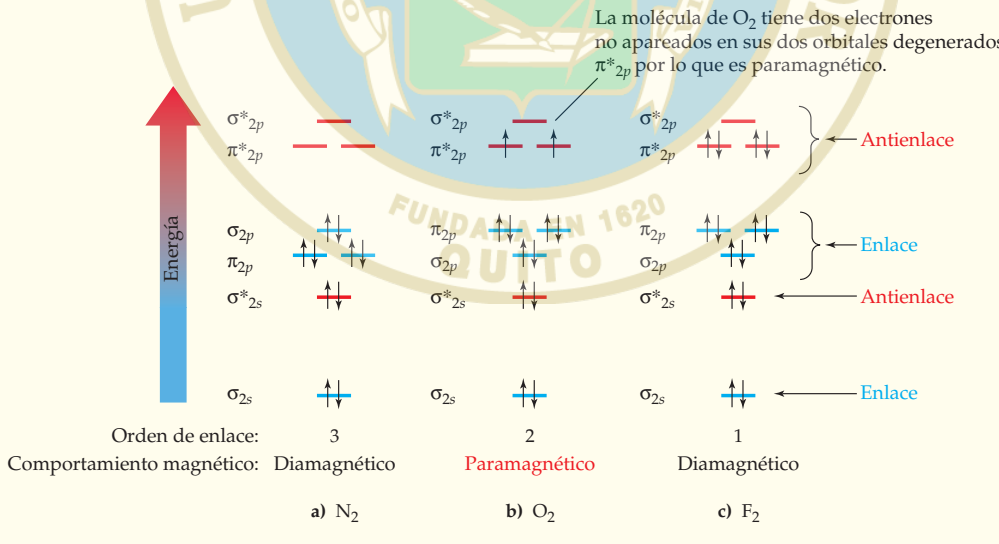


FIGURA 7.18
Diagramas de orbitales moleculares para las moléculas diatómicas del segundo periodo **a)** N_2, **b)** O_2 y **c)** F_2.

PROBLEMA 7.27 Las moléculas B_2 y C_2 tienen diagramas similares al del N_2 en la figura 7.16a. ¿Cuáles OM están ocupados en el B_2 y C_2? ¿Cuál es el orden del enlace de cada uno? ¿Se esperaría que alguna de estas sustancias fuera paramagnética?

7.15 COMBINACIÓN DE LAS TEORÍAS DEL ENLACE VALENCIA Y DEL ORBITAL MOLECULAR

Siempre que se utilizan dos teorías diferentes para explicar el mismo concepto, surge una pregunta: ¿cuál es mejor? No es fácil responder esto, porque depende de lo que se entienda por "mejor". La teoría del enlace valencia es mejor por su simplicidad, pero la del OM es mejor por su exactitud. No obstante, lo mejor de todo es hacer un uso conjunto de las dos teorías que combine las fortalezas de ambas.

La teoría del enlace valencia tiene dos problemas: **1.** para moléculas tales como la de O_2, hace una predicción incorrecta sobre la estructura electrónica, **2.** para moléculas como la de O_3, ninguna estructura sencilla es adecuada, por lo que debe agregarse el concepto de resonancia que implica a dos o más estructuras (sección 7.7). El primer problema ocurre rara vez, pero el segundo es mucho más común. Para manejar mejor la resonancia, los químicos utilizan con frecuencia una combinación de las teorías de enlace en las que los enlaces σ en una molécula dada se describen por la teoría del enlace valencia, mientras los enlaces π en la misma molécula se describen con la teoría OM.

Por ejemplo, tomemos el O_3. La teoría del enlace valencia dice que el ozono es un híbrido de resonancia de dos estructuras equivalentes, las cuales tienen dos enlaces σ O-O y un enlace π O=O (sección 7.7). Una estructura tiene un par solitario de electrones en el orbital p en el átomo de oxígeno del lado izquierdo y un enlace π hacia el oxígeno de la derecha. La otra estructura tiene un par solitario de electrones en el orbital p en el oxígeno del lado derecho y un enlace π en el del lado izquierdo. La estructura real del O_3 es un promedio de las dos formas de resonancia en las que cuatro electrones ocupan toda la región comprendida por el conjunto de tres orbitales p que se traslapa. La única diferencia entre las estructuras de resonancia está en la colocación de los electrones p. Los átomos en sí están en las mismas posiciones en ambas y las geometrías también son iguales (figura 7.19).

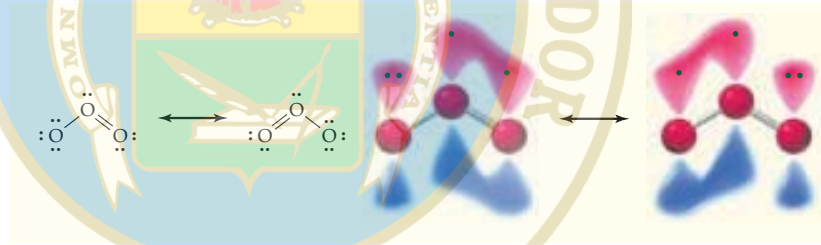


FIGURA 7.19
La estructura del ozono.

La teoría del enlace valencia ofrece una buena descripción de los enlaces σ O–O en el ozono, pero una mala descripción de los enlaces π entre los orbitales atómicos p, cuyos cuatro electrones están dispersos, o *deslocalizados*, en la molécula. Pero esto es exactamente lo que la teoría OM hace mejor: describir enlaces en los que los electrones están deslocalizados en la molécula. Por eso se utiliza una combinación de la teoría del enlace valencia y la de OM. Los enlaces σ se describen mejor con la terminología del enlace valencia, porque están localizados entre pares de átomos, y los electrones π quedan mejor descritos por la teoría del OM, pues están deslocalizados por toda la molécula.



Orbital molecular π de más baja energía

▸ **PROBLEMA 7.28** Dibuje dos estructuras de resonancia para el ion formiato, HCO_2^-, y un orbital molecular π que muestre la forma en la que los electrones π están deslocalizados en ambos átomos de oxígeno.

Forma molecular, orientación y medicamentos

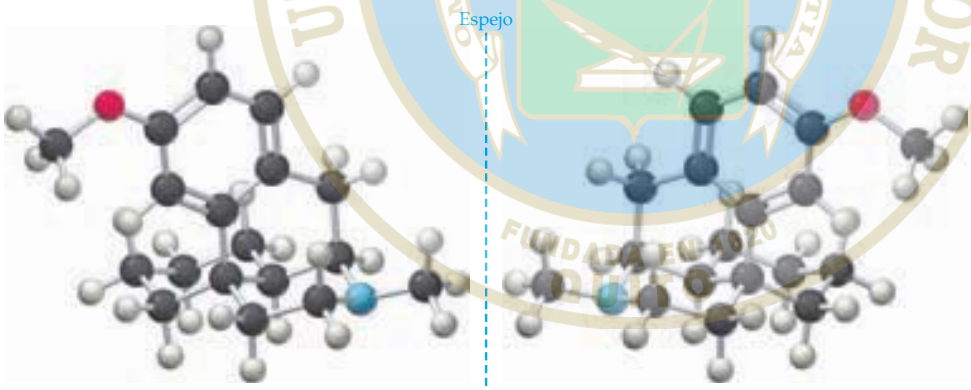
¿Por qué un guante derecho sólo entra en la mano derecha y no en la izquierda? ¿Por qué la rosca de una bombilla gira sólo en una dirección, de manera que para colocarla se debe girar en el sentido antihorario? La razón tiene que ver con las formas del guante y las roscas de la bombilla, así como con el hecho de que ambas tienen una *orientación*. Cuando el guante derecho se coloca frente a un espejo, la imagen reflejada parece la de un guante izquierdo (hágalo). Cuando en el espejo se refleja la bombilla con la rosca en el sentido horario, pareciera que éstas giraran en sentido contrario.

Las moléculas también tienen formas que les dan orientación, por lo que pueden existir en formas de imágenes en el espejo, una derecha y una izquierda. Por ejemplo, piense en las principales clases de moléculas biológicas que se encuentran en los organismos vivientes: carbohidratos (azúcares), proteínas, grasas y ácidos nucleicos. Éstas y la mayoría de las demás moléculas están orientadas, por lo que en un organismo determinado, por lo general, sólo existen de manera natural una de las dos formas posibles de las imágenes en el espejo. Es frecuente que la otra forma se pueda elaborar en el laboratorio, pero no se presenta de modo natural.

Las consecuencias biológicas de la forma molecular son notables. Por ejemplo, observe las estructuras del dextrometorfán y el levometorfán. (Los prefijos latinos *dextro* y *levo* significan "derecha" e "izquierda", respectivamente.) El dextrometorfán es un supresor de la tos común que se encuentra en muchos medicamentos contra la gripe; su imagen de espejo, el levometorfán, es un narcótico potente que alivia el dolor, similar a la morfina en cuanto a sus efectos. Las dos sustancias son químicamente idénticas, excepto por sus formas, aunque sus propiedades biológicas son diferentes por completo.



▲ En un guante derecho sólo entra la mano derecha, nunca la mano izquierda.



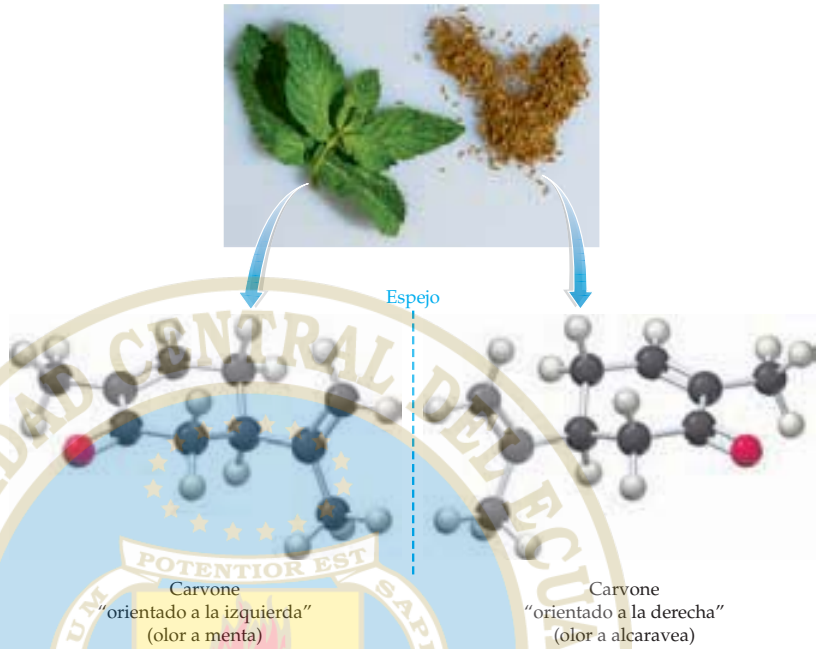
Levometorfán
(narcótico analgésico)

Dextrometorfán
(supresor de la tos)

▲ Las esferas grises en estas estructuras representan átomos de carbono; las esferas de color marfil, hidrógeno; las rojas, oxígeno, y las azules, nitrógeno.

Como otro ejemplo de los efectos que tienen la forma y la orientación moleculares, observe la sustancia llamada *carvone*. El carvone, orientado a la izquierda, se presenta en las plantas de menta y tiene el olor característico de ésta, en tanto que el orientado a la derecha está en varias hierbas y huele a semillas de alcaravea. De nuevo, las dos estructuras son iguales, excepto por sus formas, mientras que sus olores son diferentes por completo.

▶ Se trata de dos plantas que producen carvone, pero las hojas de menta producen una forma "orientada a la izquierda", en tanto que las semillas de alcaravea generan una forma "orientada a la derecha".



¿Por qué las diferentes formas de imágenes en el espejo que presentan las moléculas tienen propiedades biológicas distintas? La respuesta se remonta a la pregunta sobre por qué un guante derecho sólo ajusta en la mano derecha. Una mano derecha en un guante derecho coincide a la perfección porque las dos formas son complementarias. Introducir la mano derecha dentro de un guante izquierdo produce una incongruencia, porque las dos formas *no* son complementarias. De igual modo, las moléculas orientadas tales como el dextrometorfán y el carvone tienen formas específicas que sólo coinciden con sitios de recepción de forma complementaria en el cuerpo. Las formas de imágenes en el espejo de las moléculas no se ajustan en los sitios del receptor, por lo que no producen la misma respuesta biológica.

La forma molecular precisa tiene importancia crucial para todo organismo viviente. Casi toda interacción química en los sistemas vivos es gobernada por la complementariedad entre moléculas orientadas y sus receptores, que semejan guantes.

▶ **PROBLEMA 7.29** ¿Por qué es tan importante la forma molecular en la química biológica?

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 7.30 Una de las dos moléculas siguientes tiene orientación y existe en dos imágenes especulares; la otra no. ¿Cuál es cuál? ¿Por qué?



a) **b)**

RESUMEN

Un **enlace covalente** resulta de compartir electrones entre los átomos. Cada enlace covalente tiene una **longitud específica de enlace** que lleva a la estabilidad óptima y a una **energía de disociación de enlace** específica, la cual describe la fuerza del enlace. La energía se libera cuando se forma un enlace y se absorbe cuando se rompe uno. Como regla general, un átomo de un grupo representativo compartirá tantos electrones de su capa de valencia como sea posible, hasta que ya no tenga más o hasta formar un octeto. Los átomos en el tercer periodo e inferiores de la tabla periódica pueden tener más enlaces de los que predice la regla del octeto.

Una **estructura electrónica de puntos** representa a los electrones de valencia con puntos e indica los dos electrones en un **enlace sencillo** por medio de un par de puntos compartidos o de una línea sólida entre los átomos. De la misma manera, un **enlace doble** se representa con cuatro puntos o dos líneas entre los átomos, en tanto que un triple enlace se representa con seis puntos o tres líneas entre átomos. Ocasionalmente, una molécula se representa con más de una estructura electrónica de puntos. En tales casos, ninguna estructura electrónica es adecuada por sí sola. La estructura electrónica real de la molécula es un **híbrido de resonancia** de las diferentes estructuras individuales.

En un enlace entre átomos diferentes, como en el del HCl, es frecuente que un átomo atraiga a los electrones de enlace con más fuerza que a los otros, lo que da lugar a un **enlace covalente polar**. La polaridad del enlace se debe a las diferencias en la **electronegatividad**, que es la capacidad que tiene un átomo en una molécula de atraer electrones compartidos. La electronegatividad se incrementa de izquierda a derecha de un periodo, pero por lo general disminuye de arriba abajo en un grupo de la tabla periódica.

A menudo es posible predecir la forma molecular por medio del **modelo de repulsión del par de electrones de la capa de valencia (RPECV)**, que trata a los electrones alrededor de los átomos como nubes electrónicas que se repelen entre sí, por lo que se orientan tan lejos como sea posible una de otra. Los átomos con dos nubes electrónicas adoptan un arreglo lineal de nubes electrónicas, los átomos con tres nubes electrónicas adoptan un arreglo plano trigonal y los átomos con cuatro nubes electrónicas adoptan un arreglo tetraédrico. De manera similar, el arreglo de los átomos con cinco nubes electrónicas es bipiramidal trigonal y los átomos con seis nubes electrónicas son octaedros.

De acuerdo con la **teoría del enlace valencia**, la formación de un enlace covalente se da por el traslape de orbitales atómicos ocupados por un electrón, ya sea de frente a lo largo del eje internuclear para formar un **enlace σ**, o lateralmente, por arriba y abajo del eje internuclear, para formar un **enlace π**. La geometría observada de los enlaces covalentes en los compuestos de grupos representativos se describen suponiendo que los orbitales atómicos *s* y *p* se combinan para generar **orbitales híbridos**, los cuales se orientan con fuerza en direcciones específicas: los **orbitales híbridos *sp*** tienen geometría lineal, los **orbitales híbridos sp^2** tienen geometría plana trigonal y los **orbitales híbridos sp^3** tienen geometría tetraédrica. Los enlaces de átomos de grupos representativos con cinco y seis nubes electrónicas son más complejos.

En ocasiones, la **teoría del orbital molecular** brinda un panorama más exacto de la estructura electrónica que el modelo de enlace valencia. Un **orbital molecular** es una función de onda cuyo cuadrado da la probabilidad de que un electrón se encuentre en una región dada del espacio en una molécula. La combinación de dos orbitales atómicos produce dos orbitales moleculares: un **OM de enlace**, que tiene menos energía que los orbitales atómicos de inicio, y un **OM de antienlace**, que tiene más energía que los orbitales atómicos de inicio. La teoría del orbital molecular es útil en particular para describir enlaces π deslocalizados en las moléculas.

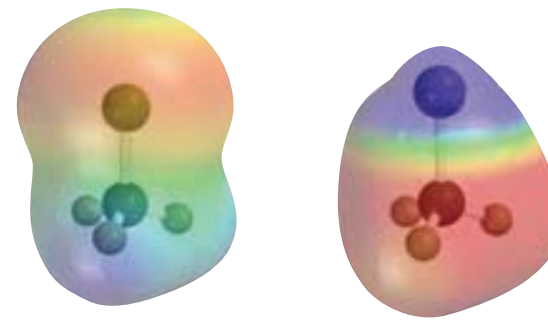
TÉRMINOS CLAVE

ángulo de enlace *243*
carga formal *240*
diamagnético *259*
electronegatividad (EN) *227*
energía de disociación de enlace (*D*) *225*
enlace covalente *223*
enlace covalente polar *226*
enlace doble *231*
enlace pi (π) *254*
enlace sencillo *231*
enlace sigma (σ) *250*
enlace triple *231*
estructura electrónica de puntos *229*
híbrido de resonancia *239*
longitud del enlace *224*
modelo de repulsión del par de electrones de la capa de valencia (RPECV) *243*
orbital atómico híbrido *251*
orbital híbrido *sp* *254*
orbital híbrido sp^2 *253*
orbital híbrido sp^3 *251*
orbital molecular *257*
orbital molecular de antienlace *258*
orbital molecular de enlace *257*
orden del enlace *231*
par de enlace *229*
par solitario *229*
paramagnético *259*
teoría del enlace valencia *250*
teoría del orbital molecular (OM) *257*

PROBLEMAS DE CONCEPTOS CLAVE

Los problemas 7.1 a 7.30 aparecen en el interior del capítulo.

7.31 Se muestran dos mapas de potencial electrostático, uno de metil-litio (CH_3Li) y otro de clorometano (CH_3Cl). Con base en sus patrones de polaridad, ¿cuál piensa que corresponde a cada compuesto?



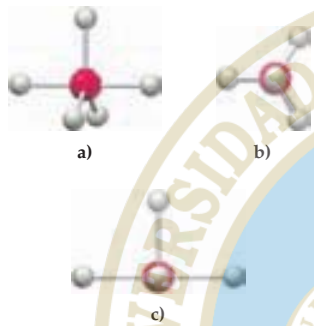
a) b)

7.32 ¿Cuál es la geometría alrededor del átomo central en cada uno de los siguientes modelos de moléculas?



a) b) c) d)

7.33 ¿Cuál es la geometría alrededor del átomo central en cada uno de los siguientes modelos moleculares? (En ciertos casos hay un átomo "oculto" directamente atrás de uno visible.)



a) b) c)

7.34 Tres de los siguientes modelos moleculares tienen un átomo central tetraédrico y uno no. ¿Cuál es éste? (En algunos casos, tras un átomo visible está "oculto" otro.)



a) b) c) d)

7.35 El modelo RPECV es una herramienta de predicción, por lo general correcta, aunque no siempre. Consideremos el caso de la urea, un producto de desecho que se excreta con la orina.



Urea

¿Cuál hibridación esperaría para los átomos de C y N en la urea, de acuerdo con el modelo RPECV, y cuáles valores aproximados habría que esperar para los distintos ángulos de enlace? ¿Cuáles son las hibridaciones reales y los ángulos de enlace con base en el modelo molecular que se muestra?

7.36 El siguiente modelo de esferas y líneas es una representación del acetaminofén, ingrediente activo de medicinas muy conocidas contra el dolor de cabeza, como el tilenol (rojo = 0, gris = C, azul = N, marfil = H):

a) ¿Cuál es la fórmula molecular del acetaminofén?
b) Indique las posiciones de los enlaces múltiples en el acetaminofén.
c) ¿Cuál es la geometría alrededor de cada carbono?
d) ¿Cuál es la hibridación de cada carbono?



Acetaminofén

7.37 El siguiente modelo de esferas y líneas es una representación de la talidomida, un medicamento que causa defectos congénitos en los bebés si la toman mujeres embarazadas, pero que es muy útil contra la lepra. Las líneas indican sólo los enlaces entre los átomos, no si los enlaces son sencillos, dobles o triples (rojo = O, gris = C, azul = N, marfil = H).

a) ¿Cuál es la fórmula molecular de la talidomida?
b) Indique las posiciones de los enlaces múltiples en la talidomida.
c) ¿Cuál es la geometría alrededor de cada carbono?
d) ¿Cuál es la hibridación de cada carbono?



Talidomida

PROBLEMAS POR SECCIONES

Electronegatividad y enlaces covalentes polares (sección 7.4)

7.38 ¿Cuáles son las tendencias generales de la electronegatividad que se detectan en la tabla periódica?

7.39 Prediga la electronegatividad del elemento aún no descubierto con Z = 119.

7.40 Ordene los siguientes elementos en orden creciente de su electronegatividad: Li, Br, Pb, K, Mg, C.

7.41 Ordene los siguientes elementos en orden decreciente de su electronegatividad: C, Ca, Cs, Cl, Cu.

7.42 ¿Cuáles de las siguientes sustancias son la más iónicas y cuáles, covalentes?

a) HF **b)** HI
c) $PdCl_2$ **d)** BBr_3
e) NaOH **f)** CH_3Li

7.43 Use los datos de electronegatividad en la figura 7.4 para predecir cuál enlace es más polar en cada uno de los siguientes pares:
a) C–H o C–Cl **b)** Si–Li o Si–Cl **c)** N–Cl o N–Mg

7.44 Indique la dirección de la polaridad de cada uno de los enlaces en el problema 7.43, usando la notación $\delta+/\delta-$.

7.45 Señale la dirección de la polaridad de cada uno de los enlaces covalentes en el problema 7.42, usando la notación $\delta+/\delta-$.

Estructuras electrónicas de puntos y resonancia (secciones 7.5 a 7.7)

7.46 ¿Cuál es la regla del octeto y por qué se aplica sobre todo a los elementos de los grupos representativos y no a los metales de transición?

7.47 ¿Cuál de las siguientes sustancias contiene un átomo que no cumple la regla del octeto?
a) $AlCl_3$ **b)** PCl_3
c) PCl_5 **d)** $SiCl_4$

7.48 Dibuje las estructuras electrónicas de puntos para las siguientes moléculas o iones:
a) CBr_4 **b)** NCl_3 **c)** C_2H_5Cl
d) BF_4^- **e)** O_2^{2-} **f)** NO^+

7.49 Dibuje las estructuras electrónicas de puntos para las siguientes moléculas y diga cuáles contienen átomos del tercer periodo o periodos inferiores.
a) $SbCl_3$ **b)** KrF_2 **c)** ClO_2
d) PF_5 **e)** H_3PO_4 **f)** $SeOCl_2$

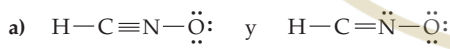
7.50 Dibuje tantas estructuras de resonancia como pueda para cada una de las siguientes moléculas o iones:
a) HN_3 **b)** SO_3 **c)** SCN^-

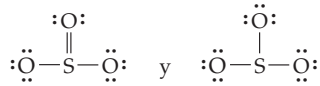
7.51 Elabore el dibujo de tantas estructuras de resonancia como sea posible para los siguientes compuestos que contienen nitrógeno:
a) N_2O **b)** NO
c) NO_2 **d)** N_2O_3 ($ONNO_2$)

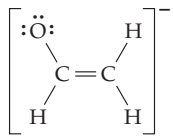
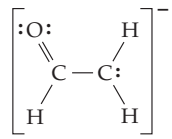
7.52 El ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, es una sustancia venenosa que se encuentra en las hojas de espinaca sin cocinar. Si ese compuesto tiene un enlace sencillo C-C y ninguno C-H, dibuje su estructura electrónica de puntos.

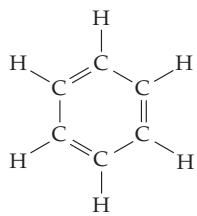
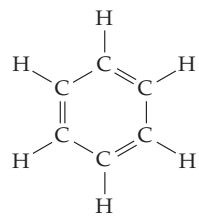
7.53 Dibuje la estructura electrónica de puntos para el disulfuro de carbono, CS_2. ¿Cuántos enlaces dobles tiene?

7.54 ¿Cuáles de los siguientes pares de estructuras representan formas de resonancia y cuáles no?

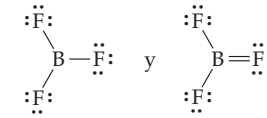
a)  y

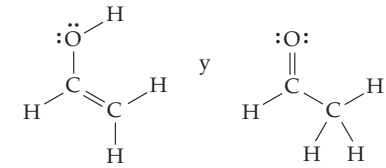
b)  y

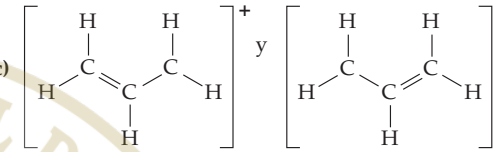
c)  y 

d)  y 

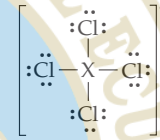
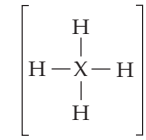
7.55 ¿Cuáles de los siguientes pares de estructuras representan formas de resonancia y cuáles no?

a) 

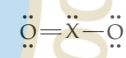
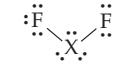
b) 

c) 

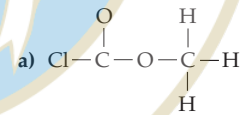
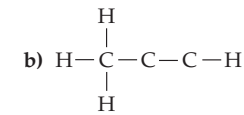
7.56 Identifique los elementos del tercer periodo, X, que forman los siguientes iones:

a)  **b)** 

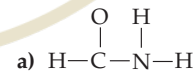
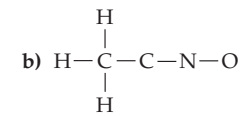
7.57 Identifique los elementos del cuarto periodo, X, que forman los siguientes compuestos:

a)  **b)** 

7.58 Escriba estructuras electrónicas de puntos para las moléculas con los siguientes enlaces:

a)  **b)** 

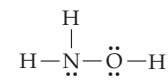
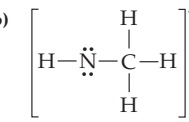
7.59 Determine las estructuras electrónicas de puntos para las moléculas con los siguientes enlaces:

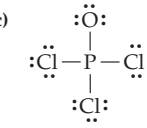
a)  **b)** 

Cargas formales (sección 7.8)

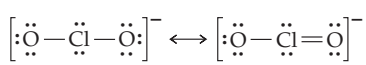
7.60 Dibuje una estructura electrónica de puntos para el monóxido de carbono, CO, y asigne cargas formales a ambos átomos.

7.61 Asigne cargas formales a los átomos en las siguientes estructuras:

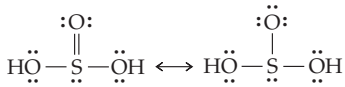
a)  **b)** 

c) 

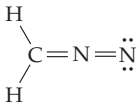
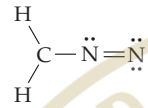
7.62 Asigne cargas formales a los átomos en las siguientes formas de resonancia del ClO_2^-:



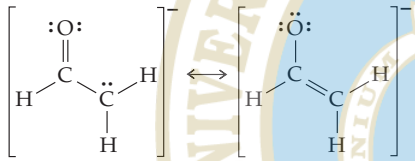
7.63 Determine cargas formales a los átomos en las siguientes formas de resonancia del H_2SO_3:



7.64 Indique las cargas formales de los átomos en las siguientes estructuras. ¿Cuál de las dos piensa usted que tiene una contribución más importante para el híbrido de resonancia?

a)  **b)** 

7.65 Calcule las cargas formales para los átomos de C y O en las dos siguientes estructuras de resonancia. ¿Cuál estructura piensa usted que contribuye más al híbrido de resonancia? Explique su respuesta.



El modelo RPECV (sección 7.9)

7.66 ¿Cuál arreglo geométrico de las nubes electrónicas espera para los átomos que tienen los siguientes números de nubes electrónicas?

a) 3 **b)** 5
c) 2 **d)** 6

7.67 ¿Qué forma espera que tengan las moléculas que cumplen las siguientes descripciones?

a) Un átomo central con dos pares solitarios y tres enlaces con otros átomos
b) Un átomo central con dos pares solitarios y dos enlaces hacia otros átomos
c) Un átomo central con dos pares solitarios y cuatro enlaces con otros átomos

7.68 ¿Cuántas nubes electrónicas hay alrededor del átomo central en moléculas que tienen la siguiente geometría?

a) Tetraédrica
b) Octaédrica
c) Curvada
d) Lineal
e) Pirámide cuadrangular
f) Pirámide trigonal

7.69 ¿Cuántas nubes electrónicas hay alrededor del átomo central en moléculas que tienen la siguiente geometría?

a) Subibaja **b)** Pirámide plana
c) Pirámide trigonal **d)** Forma de T
e) Plana trigonal **f)** Lineal

7.70 ¿Qué forma espera que tenga cada una de las siguientes moléculas?

a) H_2Se **b)** $TiCl_4$
c) O_3 **d)** GaH_3

7.71 ¿Qué forma espera que adopten las siguientes moléculas?

a) XeO_4 **b)** SO_2Cl_2
c) OsO_4 **d)** SeO_2

7.72 ¿Qué forma esperara que tengan las siguientes moléculas o iones?

a) SbF_5 **b)** IF_4^+
c) SeO_3^{2-} **d)** CrO_4^{2-}

7.73 Prediga la forma de cada uno de los siguientes iones:

a) NO_3^- **b)** NO_2^+ **c)** NO_2^-

7.74 ¿Qué forma espera que tengan los siguientes aniones?

a) PO_4^{3-} **b)** MnO_4^- **c)** SO_4^{2-}
d) SO_3^{2-} **e)** ClO_4^- **f)** SCN^-

7.75 ¿Qué forma espera que tengan los siguientes cationes?

a) XeF_3^+ **b)** SF_3^+
c) ClF_2^+ **d)** CH_3^+

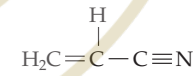
7.76 ¿Qué ángulos de enlace esperaría en cada uno de los siguientes casos?

a) El ángulo F-S-F en el SF_2
b) El ángulo H-N-N en el N_2H_2
c) El ángulo F-Kr-F en el KrF_4
d) El ángulo Cl-N-O en el NOCl

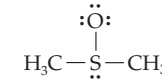
7.77 ¿Qué ángulos de enlace esperaría para cada uno de los siguientes casos?

a) El ángulo Cl-P-Cl en el PCl_6^-
b) El ángulo Cl-I-Cl en el ICl_2^-
c) El ángulo O-S-O en el SO_4^{2-}
d) El ángulo O-B-O en el BO_3^{3-}

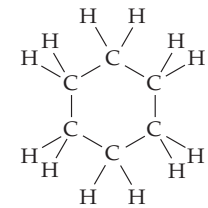
7.78 El acrilonitrilo se emplea como materia prima para la fabricación de fibras acrílicas. Prediga los valores para todos los ángulos de enlace en ese compuesto.

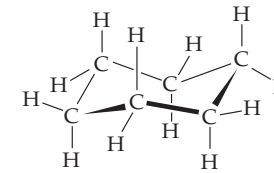

Acrilonitrilo

7.79 Prediga valores para todos los ángulos de enlace en el dimetil sulfoxido, un disolvente poderoso que se usa en la medicina veterinaria para aliviar la inflamación.

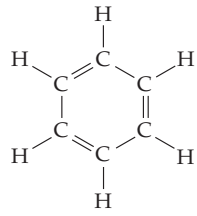

Dimetil sulfoxido

7.80 Explique por qué el ciclohexano, una sustancia que contiene un anillo de seis átomos de carbono, no es plano, sino que tiene forma arrugada. Prediga los valores de los ángulos de enlace C-C-C.


Ciclohexano


Vista lateral

7.81 Igual que el ciclohexano (problema 7.80), el benceno también contiene un anillo de seis átomos de carbono, pero es plano y no arrugado. Explique y prediga los valores de los ángulos de enlace C–C–C.



Benceno

Orbitales híbridos y teoría del orbital molecular (secciones 7.11 a 7.15)

7.82 ¿Cuál es la diferencia en la distribución espacial de los electrones en un enlace π con los de un enlace σ?

7.83 ¿Qué diferencia hay en la distribución espacial de los electrones de enlace en un OM y los de antienlace en un OM?

7.84 ¿Cuál hibridación se espera para átomos que tienen los siguientes números de nubes electrónicas?

a) 2 **b)** 3 **c)** 4

7.85 ¿Qué arreglo espacial de nubes electrónicas corresponde a cada una de las siguientes clases de hibridación?

a) sp^3 **b)** sp^2 **c)** sp

7.86 ¿Qué hibridación se esperaría para el átomo indicado en cada una de las siguientes moléculas?

a) $H_2C{=}O$ **b)** BH_3

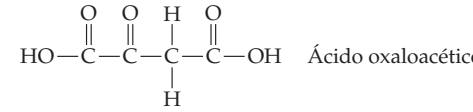
c) CH_3SH **d)** $H_2C{=}NH$

7.87 ¿Qué hibridación se esperaría para el átomo que se indica en cada uno de los siguientes iones?

a) BH_4^- **b)** HCO_2^-

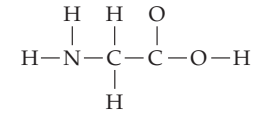
c) CH_3^+ **d)** CH_3^-

7.88 El ácido oxaloacético es un intermediario que participa en el ciclo del ácido cítrico en el metabolismo de los alimentos. ¿Cuáles son las hibridaciones de los diferentes átomos de carbono presentes en ese ácido, y cuáles son los valores aproximados de los distintos ángulos de enlace?



Ácido oxaloacético

7.89 Los átomos en el aminoácido llamado glicina están enlazados como se indica a continuación:



a) Dibuje una estructura electrónica de puntos para la glicina.

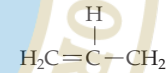
b) Pronostique los valores aproximados de los ángulos de enlace para H–C–H, O–C–O y H–N–H.

c) ¿Cuáles orbitales híbridos utilizan los átomos de C y N?

7.90 Use el diagrama OM de la figura 7.16b para describir los enlaces del O_2^+, O_2 y O_2^-. ¿Cuál de los tres es el más estable? ¿Cuál es el orden de enlace de cada uno? ¿Cuáles contienen electrones no apareados?

7.91 Utilice el diagrama OM de la figura 7.16a para describir los enlaces del N_2^+, N_2 y N_2^-. ¿Cuáles son estables? ¿Cuál es el orden de enlace de cada uno? ¿Cuáles contienen electrones no apareados?

7.92 Haga un dibujo que indique la ubicación y la geometría de los orbitales p en el catión alilo. Describa el enlace en ese catión usando el modelo de enlace valencia para el enlace σ y un modelo de OM deslocalizado para el enlace π.

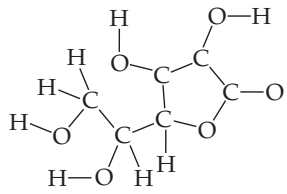


Catión alilo

7.93 Elabore un dibujo que muestre la ubicación y la geometría de los orbitales p en el ion nitrito, NO_2^-. Describa el enlace en este ion empleando el modelo de enlace valencia para el enlace σ y el modelo de OM deslocalizado para el enlace π.

PROBLEMAS DEL CAPÍTULO

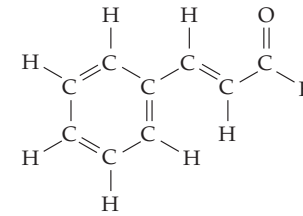
7.94 La vitamina C (ácido ascórbico) tiene los siguientes enlaces entre sus átomos. Complete la estructura electrónica de puntos de Lewis para la vitamina C e identifique cualquier enlace múltiple.



Vitamina C

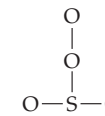
7.95 Diga qué hibridación tiene cada átomo de carbono en el ácido ascórbico (problema 7.94).

7.96 El olor del aceite de canela se debe al cinnamaldehído, C_9H_8O. ¿Cuál es la hibridación de cada átomo de carbono en esa sustancia? ¿Cuántos enlaces σ y cuántos π tiene este compuesto?



Cinnamaldehído

7.97 Dibuje tres estructuras de resonancia para el tetróxido de azufre, SO_4, cuyos enlaces se muestran a continuación. (Ésta es una molécula neutra; no es el ion sulfato). Asigne cargas formales a los átomos en cada estructura.

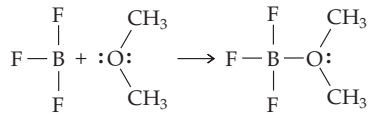


Tetróxido de azufre

7.98 Dibuje dos estructuras de resonancia para el metil isocianato, CH_3NCO, un gas tóxico responsable de la muerte de al menos 3000 personas al escapar por accidente a la atmósfera en diciembre de 1984 en Bhopal, India. Asigne cargas formales a los átomos en cada estructura de resonancia.

7.99 Hay dos formas posibles para la diimida, H–N=N–H. Dibuje ambas y diga si son formas de resonancia.

7.100 El trifluoruro de boro reacciona con el éter dimetílico para formar un compuesto que tiene un enlace covalente coordinado:

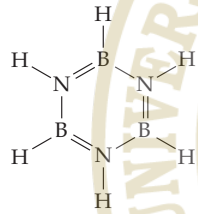


Trifluoruro de boro — Éter dimetílico

a) Asigne cargas formales a los átomos de B y O, tanto en los reactivos como en el producto.

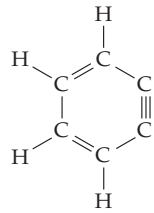
b) Describa la geometría y la hibridación de los átomos de B y O de los reactivos y del producto.

7.101 ¿Cuál es la hibridación de los átomos de B y N en la boracina? ¿Cuáles son los valores de los ángulos de enlace en B–N–B y N–B–N, y cuál es la forma general de la molécula?



Boracina

7.102 La bencina, C_6H_4, es una molécula muy energética y reactiva. ¿Qué hibridación espera para los dos átomos de carbono con triple enlace? ¿Cuáles son los valores "teóricos" para los ángulos de enlace en C–C≡C? ¿Por qué se supone que la bencina es tan reactiva?



Bencina

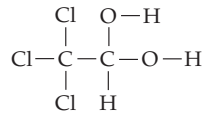
7.103 Proponga estructuras para moléculas que cumplan las siguientes descripciones:

a) Contiene un átomo de C; además, tiene dos enlaces π y dos σ

b) Contiene un átomo de N; además, tiene un enlace π y dos σ

c) Contiene un átomo de S que tiene un enlace covalente coordinado

7.104 Escriba una estructura electrónica de puntos para el clorhidrato siguiente, también conocido en las novelas policiacas como "gotas adormecedoras".



Clorhidrato

7.105 Dibuje un diagrama de orbital molecular para el Li_2. ¿Cuál es el orden de enlace? ¿Es probable que la molécula sea estable? Explique su respuesta.

7.106 El carburo de calcio, CaC_2, reacciona con el agua para producir acetileno, C_2H_2, y a veces se utiliza como fuente de esta sustancia. Use el diagrama OM de la figura 7.16a para describir el enlace en el anión carburo, C_2^{2-}. ¿Cuál es su orden de enlace?

7.107 Hay tres sustancias con la fórmula $C_2H_2Cl_2$. Dibuje estructuras electrónicas de puntos para ellas, luego explique en qué difieren y por qué.

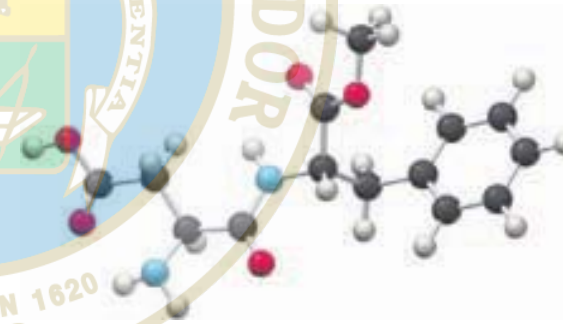
7.108 El cambio total de energía durante una reacción química se calcula a partir del conocimiento de las energías de disociación de enlace empleando la siguiente relación:

$$\text{Cambio de energía} = D\,(\text{enlaces rotos}) - D\,(\text{enlaces formados})$$

Use los datos de la tabla 7.1 para calcular el cambio de energía para la reacción del metano con el cloro.

$$CH_4(g) + Cl_2(g) \longrightarrow CH_3Cl(g) + HCl(g)$$

7.109 El siguiente modelo molecular es del aspartame, $C_{14}H_{18}N_2O_5$, conocido por su nombre comercial de NutraSweet. Sólo se muestran los enlaces sencillos entre átomos y no los enlaces múltiples. Complete la estructura e indique las posiciones de los enlaces múltiples.



Aspartame

7.110 La molécula N_2O_5 tiene seis enlaces N–O tipo σ y dos N–O tipo π, pero ninguno N–N ni O–O. Dibuje ocho estructuras de resonancia para el N_2O_5 y asigne cargas formales a los átomos de cada una. ¿Cuáles estructuras de resonancia hacen las contribuciones más importantes al híbrido de resonancia?

7.111 En el ion cianato, OCN^-, el átomo central es el carbono.

a) Dibuje tantas estructuras de resonancia como sea posible para ese ion y asigne cargas formales a los átomos en cada una de ellas.

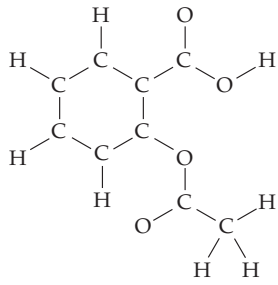
b) ¿Cuál estructura de resonancia hace la mayor contribución al híbrido de resonancia? ¿Cuál contribuye menos? Explique su respuesta.

c) El OCN^- ¿es lineal o curvado? Explique su respuesta.

d) ¿Cuáles orbitales híbridos utiliza el átomo de C y cuántos enlaces π forma éste?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

7.112 La aspirina tiene los siguientes enlaces entre sus átomos. Complete la estructura electrónica de puntos para ella, diga cuántos enlaces σ y cuántos π tiene la molécula, e indique la hibridación de cada átomo de carbono.



Aspirina

7.113 El catión $[H–C–N–Xe–F]^+$ es lineal por completo. Dibuje una estructura electrónica de puntos que sea consistente con esa geometría, luego indique la hibridación de los átomos de C y N.

7.114 A temperatura elevada, el vapor de azufre existe sobre todo en forma de moléculas $S_2(g)$.

a) Si se supone que los orbitales moleculares para las moléculas diatómicas del tercer periodo son análogos a los de las moléculas del segundo periodo, construya un diagrama OM para los orbitales de valencia del $S_2(g)$.

b) ¿Es probable que el S_2 sea paramagnético o diamagnético?

c) ¿Cuál es el orden de enlace del $S_2(g)$?

d) Cuando se agregan dos electrones al S_2, se forma el ion disulfuro S_2^{2-}. La longitud del enlace en este ion, ¿es probable que sea más corta o más larga que la del enlace en el S_2?

7.115 El monóxido de carbono es producido por la combustión incompleta de los combustibles fósiles.

a) Determine la configuración electrónica de los orbitales moleculares de valencia del CO. Los orbitales tienen el mismo orden de energía que el de la molécula de N_2.

b) ¿Se espera que el CO sea paramagnético o diamagnético?

c) ¿Cuál es el orden de enlace del CO? ¿Coincide éste con el que predice la estructura electrónica de puntos?

d) El CO reacciona con el ion OH^- para formar el ion formiato, HCO_2^-. Dibuje una estructura electrónica de puntos para este ion y dé cualesquiera estructuras de resonancia, si es apropiado.

7.116 Elabore una estructura electrónica de puntos para cada una de las siguientes sustancias, luego prediga la geometría molecular de cada átomo central.

a) $F_3S–S–F$

b) $CH_3–C\equiv C–CO_2^-$

7.117 El ion I_5^- tiene forma de "V". Dibuje una estructura electrónica de puntos que sea consistente con esta geometría.

PROBLEMAS DE CONCEPTOS MÚLTIPLES

7.118 La molécula neutra OH está implicada en ciertos procesos que destruyen el ozono y tienen lugar en la atmósfera superior.

a) Dibuje estructuras electrónicas de puntos para esa molécula y el ion OH^-.

b) La afinidad electrónica se define para moléculas de igual forma que para átomos. Si se supone que el electrón agregado al OH se localiza en un orbital atómico único en un átomo, identifique cuál es el que acepta al electrón e indique los números n y l cuánticos del orbital atómico.

c) La afinidad electrónica del OH es similar a la de los átomos de O, pero algo más negativa. Explique esto.

7.119 Suponga que el principio de exclusión de Pauli se modificara para permitir tres electrones por orbital en vez de dos.

a) En vez de un octeto, ¿cuántos electrones del nivel externo se necesitarían para la configuración electrónica de gas noble?

b) ¿Cuántos electrones se compartirían en un enlace covalente?

c) Dé la configuración electrónica y dibuje una estructura electrónica de puntos para el elemento X con Z = 12.

d) Elabore un dibujo de la estructura electrónica de puntos para la molécula X_2.

e) Suponga que el diagrama de orbital molecular en la figura 7.16b es válido, luego diga el orden de enlace para la molécula X_2.

7.120 El ion dicromato, $Cr_2O_7^{2-}$, no tiene enlaces Cr–Cr ni O–O.

a) Dibuje una estructura electrónica de puntos que tome en cuenta los electrones 4*s* y 3*d*, de manera que minimice las cargas formales de los átomos.

b) ¿Cuántos electrones del nivel externo tiene cada Cr en su estructura electrónica de puntos? ¿Cuál es la geometría probable alrededor de los átomos de Cr?

7.121 Un compuesto con la fórmula $XOCL_2$ reacciona con violencia en presencia de agua, luego produce HCl y el ácido diprótico H_2XO_3. Al agregar 0.350 g de $XOCl_2$ a 50.0 mL de agua y titular la disolución resultante, se necesitaron 96.1 mL de NaOH 0.1225 M para que reaccionaran con el ácido.

a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción del $XOCl_2$ con H_2O.

b) ¿Cuáles son la masa atómica y la identidad del elemento X?

c) Dibuje una estructura electrónica de puntos para el $XOCl_2$.

d) ¿Cuál es la forma del $XOCl_2$?

7.122 Así como es frecuente que los enlaces sencillos en una molécula sean polares, las moléculas como un todo también son polares debido a la suma neta de las polaridades individuales de los enlaces. Hay tres posibles estructuras para sustancias con la fórmula $C_2H_2Cl_2$, dos de las cuales son polares en conjunto y una no lo es.

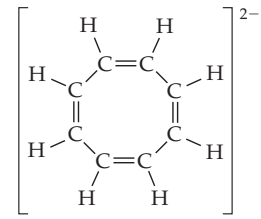
a) Haga un dibujo de las tres posibles estructuras electrónicas de puntos para el $C_2H_2Cl_2$, prediga la forma general de cada una y explique en qué se diferencian.

b) ¿Cuál de las tres estructuras es no polar y cuáles dos son polares? Explique su respuesta.

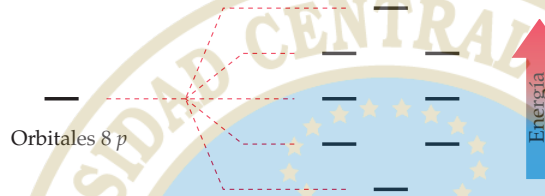
c) Dos de las tres estructuras se intercambian en un proceso llamado isomerización cis-trans, en el que tiene lugar una rotación alrededor del enlace central carbono-carbono cuando las moléculas se irradian con luz ultravioleta. Si para la isomerización se requiere luz con longitud de onda aproximada de 200 nm, ¿cuánta energía, en kJ/mol, está implicada?

d) Dibuje los orbitales implicados en el enlace central carbono-carbono, luego explique por qué es necesaria tanta energía para que ocurra la rotación del enlace.

7.123 El dianión ciclooctatetraeno, $C_8H_8^{2-}$, es un ion orgánico cíclico con la estructura que se muestra a continuación. Si se consideran sólo los enlaces π y no los σ, el dianión ciclooctatetraeno queda descrito por el siguiente diagrama de orbital molecular.



Dianión ciclooctatetraeno



Orbitales pi moleculares del dianión ciclooctatetraeno

a) ¿Cuál es la hibridación de los ocho átomos de carbono?

b) Tres de los orbitales moleculares π son de enlace, tres de antienlace y dos son de *no enlace*, lo que significa que tienen el mismo nivel de energía que los orbitales *p* aislados. ¿Cuál es cuál?

c) Complete el diagrama OM asignando los números apropiados de electrones *p* a los distintos orbitales moleculares, luego indique los electrones por medio de flechas hacia arriba y abajo (↑↓).

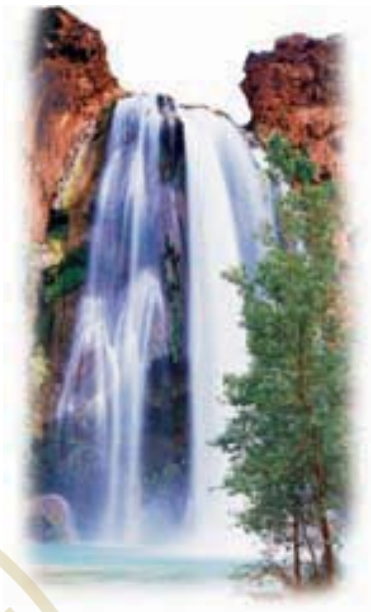
d) Con base en su diagrama OM diga si el dianión es paramagnético o diamagnético.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM SCIENTIA SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

CAPÍTULO

8

Termoquímica: Energía química



▲ Muchas reacciones químicas ocurren por la misma razón por la que el agua cae por una cascada, en vez de subir. La energía potencial disminuye en ambos casos.

CONTENIDO

8.1 Energía
8.2 Cambios de energía y conservación de la energía
8.3 Energía interna y funciones de estado
8.4 Trabajo de expansión
8.5 Energía y entalpía
8.6 El estado termodinámico estándar
8.7 Entalpías de cambio físico y químico
8.8 Calorimetría y capacidad calorífica
8.9 Ley de Hess
8.10 Calores estándar de formación
8.11 Energías de disociación de enlace
8.12 Combustibles fósiles, eficiencia del combustible y calores de combustión
8.13 Introducción a la entropía
8.14 Introducción a la energía libre
Interludio: Biocombustibles

¿Por qué ocurren las reacciones químicas? En forma simple, la respuesta implica *estabilidad*. Para que una reacción tenga lugar de manera espontánea, los productos finales de la reacción deben ser más estables que los reactivos de inicio. Pero, ¿qué es "estabilidad" y qué quiere decir que una sustancia sea más estable que otra? Un factor importante en la determinación de la estabilidad de una sustancia implica a la energía. Las sustancias menos estables, con más energía, por lo general se convierten en sustancias más estables con menos energía. Pero, a la vez, ¿qué significa que una sustancia tenga más o menos energía? En este capítulo exploraremos algunas formas diferentes de energía y estudiaremos la **termoquímica**, esto es, la absorción o liberación de energía calorífica que acompaña a las reacciones químicas.

8.1 | ENERGÍA

La palabra *energía* resulta familiar, aunque sorprende que sea difícil de definir en términos sencillos, no técnicos. Una buena definición es que la **energía** es la capacidad de suministrar calor o realizar trabajo. Por ejemplo, el agua que cae de una presa contiene energía que se usa para hacer girar una turbina y generar electricidad. Un tanque de gas propano contiene energía que, cuando se libera en el proceso químico de la combustión, calienta una casa, sin importar que ésta sea fija o rodante.

La energía se clasifica en *cinética* o *potencial*. La **energía cinética (E_C)** es la energía del movimiento. La energía cinética en un objeto con masa m que se mueve a velocidad v está dada por la ecuación

$$E_C = \frac{1}{2}mv^2$$

Cuanto más grande sea la masa de un objeto y mayor sea su velocidad, más energía cinética tendrá. Así, el agua que cae de una presa, desde una gran altura, tiene más velocidad y, por ello, más energía cinética que la misma cantidad de agua que cae de una distancia corta.

En contraste, la **energía potencial (E_P)** es energía almacenada, quizás almacenada en un objeto en virtud de su altura, o en una molécula por las reacciones

en las que participa. El agua del embalse de una presa tiene energía potencial por su altura sobre la corriente en la parte inferior de la cortina. Cuando se deja caer el agua, su energía potencial se convierte en energía cinética. El propano y otras sustancias usadas como combustibles tienen energía potencial, porque pasan por una reacción de combustión con el oxígeno que libera calor.

Las unidades de la energía, $(kg \cdot m^2)/s^2$, provienen de la expresión $E_C = 1/2\ mv^2$. Si, por ejemplo, su cuerpo tiene una masa de 50.0 kg (alrededor de 110 lb) y va en bicicleta con una rapidez de 10.0 m/s (alrededor de 22 mi/h), su energía cinética será de 2500 $(kg \cdot m^2)/s^2$.

$$E_C = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}(50.0\ \text{kg})\left(10.0\ \frac{\text{m}}{\text{s}}\right)^2 = 2500\ \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2} = 2500\ \text{J}$$

La unidad de energía en el SI $(kg \cdot m^2)/s^2$ recibe el nombre de *joule* (J), en honor del físico inglés James Prescott Joule (1818-1889). El joule es una cantidad muy pequeña de energía (se requieren cerca de 100,000 J para calentar una taza cafetera llena de agua a temperatura ambiente hasta hacerla hervir); por esa razón, en química se usan con más frecuencia los kilojoules (kJ).



▶ El foco incandescente de 75 watts en esta lámpara usa energía a razón de 75 J/s. Sin embargo, sólo alrededor del 5% de esa energía se convierte en luz, mientras el resto se disipa en forma de calor.

Además de la unidad en el SI, el joule, los químicos y los bioquímicos usan aún la unidad *caloría* (cal, con *c* minúscula). Originalmente se definió como la energía necesaria para elevar en 1 °C la temperatura de 1 g de agua (específicamente, de 14.5 °C a 15.5 °C), pero ahora una caloría se define exactamente igual a 4.184 J.

$$1\ \text{cal} = 4.184\ \text{J (exactamente)}$$

Los nutriólogos también utilizan la unidad algo confusa de *Caloría* (Cal, con *C* mayúscula), que es igual a 1000 calorías, o una kilocaloría (kcal):

$$1\ \text{Cal} = 1000\ \text{cal} = 1\ \text{kcal} = 4.184\ \text{kJ}$$

El valor de la energía o contenido calórico de la comida se mide en Calorías. Así, el enunciado de que un plátano contiene 70 Calorías significa que se liberan 70 Cal (70 kcal o 290 kJ) de energía cuando el cuerpo usa el plátano como combustible.

▸ **PROBLEMA 8.1** ¿Cuál es la energía cinética (en kilojoules) de un automóvil de 2300 lb que se desplaza a 55 mi/h?

8.2 CAMBIOS DE ENERGÍA Y CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA

Profundicemos un poco más en la relación entre la energía potencial y la energía cinética. De acuerdo con la *ley de conservación de la energía*, ésta no se crea ni se destruye, sólo se convierte de una forma en otra.

LEY DE CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA La energía no se crea ni se destruye, sólo se convierte de una forma en otra.

Si se analiza otra vez el ejemplo de la caída de agua, la que está en el embalse de la presa tiene energía potencial debido a su altura sobre la corriente de aguas abajo, pero no energía cinética, porque no está en movimiento ($v = 0$). A medida que el agua comienza a caer sobre la cortina, su altura y su energía potencial disminuyen, mientras su velocidad y su energía cinética aumentan. El total de la energía potencial más la cinética siempre permanece constante (figura 8.1). Cuando el agua alcanza el fondo y choca contra las rocas, o mueve la turbina de un generador, su energía cinética se convierte en otras formas de energía (quizás en calor que eleva la temperatura del agua o en energía eléctrica).



En la parte superior de la cortina, la energa es potencial (E_P).

A medida que el agua cae sobre la cortina, su velocidad se incrementa y su energía potencial se convierte en energía cinética (E_c).

En la parte inferior de la cortina, la energía cinética del agua se convierte sobre todo en calor y sonido cuando choca contra las rocas.

FIGURA 8.1
Conservación de la energía. La energía total contenida por el agua de una presa es constante.

La conversión de energía cinética en calor, cuando el agua cae por una cascada y golpea las rocas del fondo, ilustra otros aspecto importantes sobre la energía. Uno de ellos es que la energía adopta muchas formas. Por ejemplo, la energía térmica parece diferente de la energía cinética del agua que cae, pero en realidad es muy similar. La *energía térmica* es tan sólo la energía cinética del movimiento molecular, que se mide con la **temperatura** de un objeto. Un objeto tiene baja temperatura y lo percibimos como "frío" si sus átomos o sus moléculas se mueven despacio. A la inversa, en un objeto la temperatura es elevada y lo percibimos como "caliente" si sus átomos o sus moléculas se mueven con rapidez y chocan con fuerza con un termómetro u otro instrumento de medición.

El **calor**, a la vez, es la energía térmica transferida de un objeto a otro como resultado de la diferencia de temperatura entre los dos. Las moléculas en movimiento rápido del objeto más caliente chocan con las más lentas del objeto más frío y les transfieren energía cinética, lo que ocasiona que aceleren su movimiento.

La *energía química* es otra clase de energía que parece diferente de la del agua en un almacenada, pero, otra vez, es muy similar. La energía química es un tipo de energía potencial en la que los enlaces químicos actúan como un medio de "almacenamiento". Así como el agua libera su energía potencial, cuando cae desde una posición estable, los productos químicos liberan su energía potencial en forma de calor o luz cuando pasan por reacciones y forman productos más estables. Estudiaremos este tema dentro de poco.



▲ La energía cinética del agua que cae por la toma de una presa se usa para hacer girar enormes turbinas y generar electricidad.

Un segundo aspecto ilustrado por el agua que cae está relacionado con la ley de la conservación de la energía. Para incluir toda la energía que participa, es necesario tomar en cuenta la cadena completa de acontecimientos que siguen a la caída del agua: el sonido del agua al chocar, el calentamiento de las rocas del fondo, quizás el movimiento de turbinas y generadores eléctricos, la transformación en energía eléctrica, los aparatos movidos por la electricidad, etcétera. Si se lleva el proceso a su extremo lógico, al observar toda la energía del agua en realidad es necesario considerar al universo entero porque la energía perdida en una forma siempre se manifiesta en otra. Es tan importante la ley de la conservación de la energía, que también se conoce como la **primera ley de la termodinámica**.

8.3 ENERGÍA INTERNA Y FUNCIONES DE ESTADO

Al dar seguimiento a los cambios de energía que ocurren en una reacción química, es útil pensar en la reacción como si estuviera aislada del mundo a su alrededor. Las sustancias en que nos centramos en un experimento —los reactivos iniciales y los productos finales— reciben el nombre colectivo de *sistema*, en tanto que todo lo demás —el matraz en donde tiene lugar la reacción, la habitación, el edificio, etcétera— se denomina *alrededores*. Si el sistema pudiera, en verdad, aislarse de sus alrededores de manera que no ocurriera ninguna transferencia de energía entre ellos, entonces se conservaría la **energía interna (*E*)** total del sistema, definida como la suma de todas las energías cinética y potencial de cada molécula o cada ion del sistema; además, permanecería constante a lo largo de la reacción. En realidad, esta aseveración sólo es otra forma de enunciar la primera ley de la termodinámica:

PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA (REEXPRESADA) La energía interna total de un sistema aislado es constante.

Por supuesto, en la práctica no es posible aislar de verdad una reacción química de sus alrededores. En cualquier situación real, los productos químicos están en contacto físico con las paredes del matraz o el reactor, y éste con el aire circundante. Sin embargo, lo que importa no es que el sistema esté aislado, sino que podamos medir con exactitud cualquier energía que entre al sistema desde los alrededores o fluya hacia éstos desde el sistema (figura 8.2). Es decir, debemos ser capaces de medir cualquier *cambio*, representado por ΔE, en la energía interna del sistema. El cambio de energía, ΔE, representa la diferencia en la energía interna entre el estado final del sistema después de la reacción y el estado inicial de aquel antes de la reacción:

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}}$$

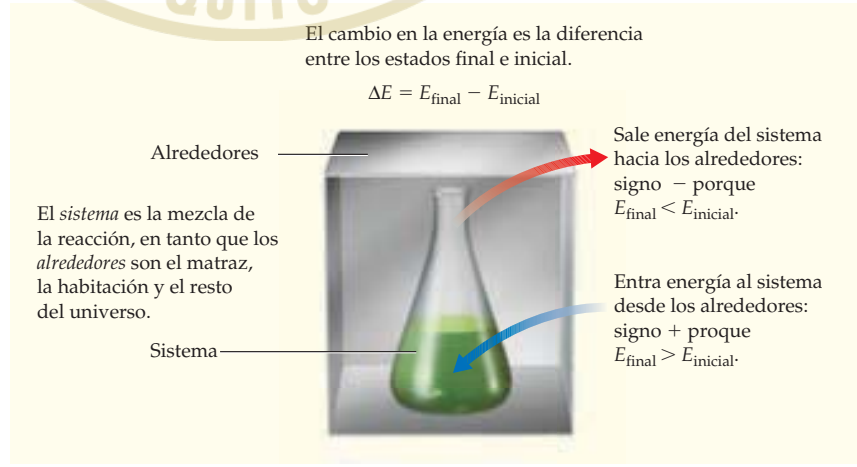


FIGURA 8.2
Cambios de energía en una reacción química.

Por convención, los cambios de energía se miden desde el punto de vista del sistema. Cualquier energía que fluya *desde* el sistema *hacia* los alrededores tiene signo negativo, puesto que el sistema la ha perdido (es decir, la E_{final} es menor que la $E_{inicial}$). Cualquier energía que fluya *hacia* el sistema *desde* los alrededores tiene signo positivo, porque el sistema ha ganado energía (la E_{final} es mayor que la $E_{inicial}$). Si, por ejemplo, quemáramos 1.00 mol de metano en presencia de 2.00 moles de oxígeno, se liberarían 802 kJ de energía en forma de calor y se transferirían del sistema a los alrededores. El sistema tiene 802 kJ menos de energía, por lo que $\Delta E = -802$ kJ. Este flujo de energía podría detectarse y medirse si se coloca en agua el recipiente en el que ocurre la reacción y se observa el aumento de temperatura en aquella durante la reacción.

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g) + \text{802 kJ de energía} \qquad \Delta E = -802\text{ kJ}$$

El experimento de la combustión del metano dice que los productos de la reacción, $CO_2(g)$ y 2 $H_2O(g)$, tienen 802 kJ menos energía interna que los reactivos, CH_4(g) y 2 $O_2(g)$, aun cuando no conozcamos los valores exactos al principio ($E_{inicial}$) y al final (E_{final}) de la reacción. Observe que el valor $\Delta E = -802$ kJ para la reacción se refiere a la energía liberada cuando los reactivos se convierten en productos *en las proporciones molares representadas por los coeficientes en la ecuación balanceada*. Es decir, cuando un mol de metano reacciona con dos moles de oxígeno se liberan 802 kJ para dar un mol de dióxido de carbono y dos moles de agua.

La energía interna de un sistema depende de muchas cosas: identidad química, tamaño de la muestra, temperatura, presión, estado físico (gas, líquido o sólido), etcétera. De lo que la energía interna no depende es de la historia del sistema. No importa cuáles hayan sido la temperatura o el estado físico del sistema ayer o hace una hora; tampoco importa cómo se hayan obtenido los productos químicos. Todo lo que importa es la condición presente del sistema. Así, se dice que la energía interna es una **función de estado**, aquella cuyo valor sólo depende del estado presente del sistema. La presión, el volumen y la temperatura son otros ejemplos de funciones de estado, pero el trabajo y el calor no lo son.

FUNCIÓN DE ESTADO Función o propiedad cuyo valor sólo depende del estado, o la condición, presente del sistema, no de la trayectoria usada para llegar a ese estado.

La idea de función de estado se ilustra si se imagina un viaje desde Castroville, California, a Boston, Massachussets. Usted es el "sistema" y su posición es una función de estado, porque es irrelevante la forma en que llegue a su destino. Como su posición es una función de estado, el *cambio* en aquélla, una vez terminado el viaje —Castroville y Boston están a 4376 km de distancia— es independiente de la trayectoria que haya seguido, no importa si fue por Dakota del Norte o por Louisiana (figura 8.3).

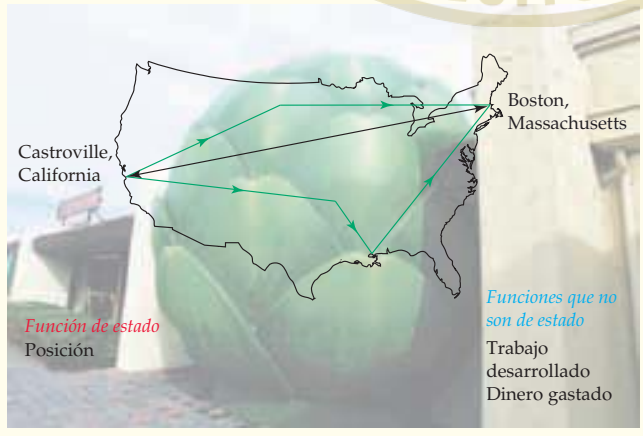


FIGURA 8.3
Como su posición es una función de estado, el cambio en su posición para ir de Castroville, California, a Boston, Massachussets, es independiente de la trayectoria que haya tomado.

El viaje a campo traviesa que se representa en la figura 8.3, ilustra un punto importante sobre las funciones de estado: su *reversibilidad*. Imagine que después de viajar de Castroville a Boston, va de regreso. Como su posición final ahora es idéntica a su posición inicial, el valor del cambio en la posición es de 0 kilómetros. El cambio general en una función de estado es igual a cero, cuando el sistema regresa a su condición original. Sin embargo, para una función que no es de estado, el cambio no es de cero, aun si la trayectoria devuelve al sistema a su condición original. Cualquier trabajo que usted realice para hacer el viaje, por ejemplo, no se recupera al volver a la posición de inicio, como tampoco reaparecerán el dinero gastado o el tiempo invertido.

PROBLEMA 8.2 ¿Cuáles de las siguientes son funciones de estado y cuáles no?

a) La temperatura de un cubo de hielo
b) El volumen de una lata de aerosol
c) El tiempo que se requiere para un viaje de 16 kilómetros en bicicleta

8.4 | TRABAJO DE EXPANSIÓN



▲ Este corredor, que va cuesta arriba, realiza mucho trabajo para superar la gravedad.

Así como la energía se presenta en muchas formas y es difícil de definir en términos cotidianos, también el *trabajo* lo es. En física, el **trabajo** (w) se define como la fuerza (F) que produce el movimiento de un objeto por la distancia que se mueve (d):

$$\textbf{Trabajo} = \text{Fuerza} \times \text{Distancia}$$
$$w = F \times d$$

Cuando usted corre escaleras arriba, por ejemplo, los músculos de sus piernas proveen fuerza suficiente para superar la gravedad y levantarlo. Al nadar, usted genera una fuerza que basta para empujar el agua fuera del camino y lo impulsa hacia delante.

El tipo más común de trabajo que se encuentra en los sistemas químicos es el *trabajo de expansión* (también llamado *presión-volumen*, o *trabajo PV*), que ocurre como resultado del cambio de volumen del sistema. Por ejemplo, piense en la reacción del propano (C_3H_8) con el oxígeno. La ecuación balanceada indica que seis moles de reactivo producen sietes moles de producto:

$$\underbrace{C_3H_8(g) + 5\,O_2(g)}_{\text{6 moles de gas}} \longrightarrow \underbrace{3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(g)}_{\text{7 moles de gas}}$$

Si la reacción tiene lugar dentro de un recipiente equipado con un pistón movible, el mayor volumen del gas en el producto forzará al pistón hacia fuera y contra la presión de la atmósfera (P), desplazará las moléculas de aire hacia un lado y con ello efectuará trabajo (figura 8.4).

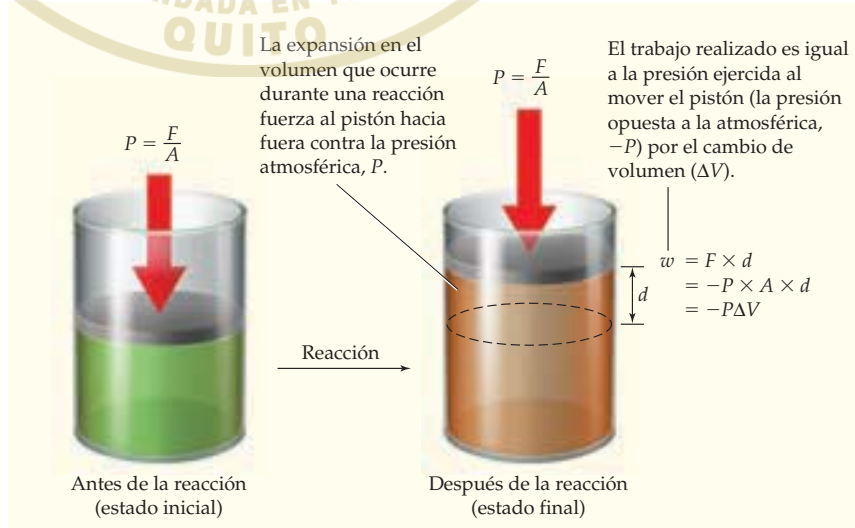


FIGURA 8.4
Trabajo de expansión en una reacción química.

Un breve cálculo permite conocer la cantidad exacta de trabajo realizado durante la expansión. De la física se sabe que la fuerza (F) se define como el área (A) por la presión (P). En la figura 8.4, la fuerza que el gas en expansión ejerce es igual al área del pistón multiplicada por la presión con la que el gas empuja contra el pistón. Esta presión tiene una magnitud igual, pero de signo opuesto, a la presión atmosférica exterior que se opone al movimiento, por lo que su valor es de $-P$.

$$F = -P \times A \text{ donde } P \text{ es la presión atmosférica exterior}$$

Si el pistón se mueve hacia fuera una distancia d, entonces el trabajo realizado es igual a la fuerza multiplicada por la distancia, o a la presión por el área por la distancia:

$$w = F \times d = -P \times A \times d$$

Esta ecuación se simplifica si se observa que el área del pistón multiplicada por la distancia que éste se mueve tan sólo es el cambio de volumen en el sistema, $\Delta V = A \times d$. Así, el trabajo realizado es igual a la presión que el gas ejerce contra el pistón multiplicada por el cambio de volumen, de ahí el nombre de trabajo, PV:

Un valor negativo — Un valor positivo

$$w = -P\Delta V$$

Trabajo realizado durante la expansión

¿Qué significa el signo del trabajo realizado durante la expansión? Como el trabajo lo efectúa el sistema al hacer a un lado moléculas de aire, a medida que el pistón asciende, la energía del trabajo debe estar saliendo del sistema. Entonces, el signo negativo del trabajo en la ecuación anterior es consistente con la convención establecida para ΔE (sección 8.3), según la cual siempre adoptamos el punto de vista del sistema. Cualquier energía que fluya hacia fuera del sistema tiene signo negativo, porque el sistema la habrá perdido ($E_{final} < E_{inicial}$).

Si la presión está dada en atmósferas (atm) y el cambio de volumen en litros, entonces el trabajo realizado tiene la unidad de litros atmósfera (L . atm), donde 1 atm = 101×10^3 kg/(m · s^2). Por lo tanto, 1 L · atm = 101 J:

$$1\ \text{L}\cdot\text{atm} = (1\ \text{L})\left(\frac{10^{-3}\ \text{m}^3}{1\ \text{L}}\right)\left(101 \times 10^3\ \frac{\text{kg}}{\text{m}\cdot\text{s}^2}\right) = 101\ \frac{\text{kg}\cdot\text{m}^2}{\text{s}^2} = 101\ \text{J}$$

Cuando una reacción se presenta con una *contracción* en el volumen, en vez de una expansión, el término ΔV tiene signo negativo y el trabajo, signo positivo. Esto, de nuevo, es consistente con la adopción del punto de vista del sistema porque éste ahora ganó energía de trabajo ($E_{final} > E_{inicial}$). Un ejemplo es la síntesis industrial del amoniaco por la reacción del hidrógeno con el nitrógeno. Cuatro moles de reactivos gaseosos producen sólo dos moles de productos gaseosos, por lo que el volumen del sistema se contrae y éste "gana trabajo".

$$\underbrace{3\ H_2(g) + N_2(g)}_{\text{4 moles de gas}} \longrightarrow \underbrace{2\ NH_3(g)}_{\text{2 moles de gas}}$$

Un valor positivo — Un valor negativo

$$w = -P\Delta V$$

Trabajo ganado durante la contracción

Si no hay cambio de volumen, entonces $\Delta V = 0$, y no hay trabajo. Tal es el caso de la combustión del metano, en la que tres moles de reactivos gaseosos dan tres moles de productos gaseosos: $CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$.

EJEMPLO RESUELTO 8.1

CÁLCULO DEL TRABAJO PV

Calcule el trabajo (en kilojoules) realizado durante una reacción en la que el volumen se expande de 12.0 L a 14.5 L contra una presión exterior de 5.0 atm.

ESTRATEGIA

El trabajo de expansión realizado durante una reacción química se calcula con la fórmula $w = -P\Delta V$, en la que P es la presión exterior opuesta al cambio del volumen. En este caso,

continúa en la siguiente página

$P = 5.0$ atm y $\Delta V = (14.5 - 12.0)$ L $= 2.5$ L. Recuerde que un sistema en expansión pierde energía al realizar trabajo, por lo que su signo es negativo.

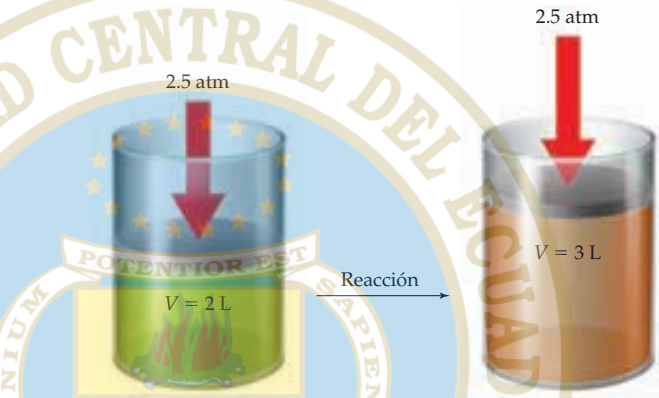
SOLUCIÓN

$$w = -(5.0 \text{ atm})(2.5 \text{ L}) = -12.5 \text{ L} \cdot \text{atm}$$

$$(-12.5 \text{ L} \cdot \text{atm})\left(101 \frac{\text{J}}{\text{L} \cdot \text{atm}}\right) = -1.3 \times 10^3 \text{ J} = -1.3 \text{ kJ}$$

PROBLEMA 8.3 Calcule el trabajo (en kilojoules) realizado durante la síntesis del amoniaco, en la que el volumen se contrae de 8.6 L a 4.3 L, con una presión exterior constante de 44 atm. ¿En qué dirección fluye la energía al realizar un trabajo? ¿Cuál es el signo del cambio de energía?

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 8.4 ¿Cuánto trabajo se realiza (en kilojoules), y en qué dirección, como resultado de la siguiente reacción?



8.5 ENERGÍA Y ENTALPÍA

Se ha visto hasta este momento que un sistema intercambia energía con sus alrededores, ya sea porque transfiere calor o porque realiza trabajo. Con el empleo del símbolo q para representar el calor transferido, y recordando, de la sección anterior, que $w = -P\Delta V$, representamos el cambio total de energía de un sistema, ΔE, como

$$\Delta E = q + w = q - P\Delta V$$

donde q tiene signo positivo, si el sistema absorbe calor, y signo negativo, si lo pierde. El reacomodo de esta ecuación da el calor transferido:

$$q = \Delta E + P\Delta V$$

Veamos dos formas en las que puede llevarse a cabo una reacción química. Por un lado, es posible llevar a cabo una reacción en un reactor o en un recipiente cerrado con volumen constante, de manera que $\Delta V = 0$. En tal caso, no se efectúa ningún trabajo PV y el cambio de energía en el sistema se debe por completo a la transferencia de calor, que se escribe como q_v, para indicar transferencia de calor a volumen constante:

$$q_v = \Delta E \qquad \text{Volumen constante; } \Delta V = 0$$

De manera alternativa, una reacción se puede realizar en un matraz u otro aparato abierto que mantenga la presión constante y permita que el volumen del sistema cambie con libertad. En tal caso, $\Delta V \neq 0$ y el cambio de energía en el sistema se debe tanto a la transferencia de calor como al trabajo PV. Indicamos la transferencia de calor a presión constante con el símbolo q_p.

$$q_p = \Delta E + P\Delta V \qquad \text{A presión constante}$$



▲ Es frecuente que las reacciones químicas se lleven a cabo en recipientes abiertos a presión atmosférica constante.

Puesto que las reacciones que se llevan a cabo a presión constante en recipientes abiertos son muy comunes en la química, el cambio de calor para un proceso como ése tiene un símbolo especial, ΔH, llamado **calor de reacción**, o **cambio de entalpía** de la reacción. La **entalpía (*H*)** de un sistema es el nombre dado a la cantidad $E + PV$.

Cambio de entalpía

$$q_p = \Delta E + P\Delta V = \Delta H$$

Observe que el *cambio* de entalpía durante una reacción es importante. Igual que ocurre con la energía interna, la entalpía es una función de estado cuyo valor sólo depende del estado actual del sistema, no de la trayectoria que se haya tomado para llegar a ese estado. De esta forma, no se necesita saber el valor exacto de la entalpía del sistema antes ni después de la reacción. Sólo es necesario conocer la diferencia entre los estados final e inicial:

$$\begin{aligned}\Delta H &= H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}} \\ &= H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}}\end{aligned}$$

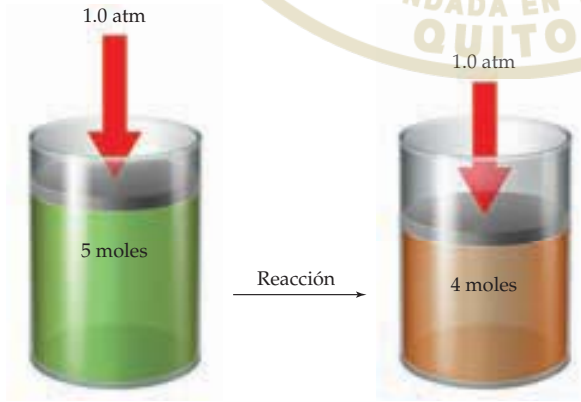
¿Qué tan grande es la diferencia entre $q_v = \Delta E$, el flujo de calor a volumen constante, y $q_p = \Delta H$, el flujo de calor a presión constante? A manera de ejemplo, analicemos otra vez la reacción del propano, C_3H_8, con el oxígeno. Cuando la reacción se lleva a cabo en un reactor cerrado a volumen constante, ningún trabajo PV es posible y toda la energía liberada adopta la forma de calor: $\Delta E = -2045$ kJ. Sin embargo, cuando se realiza la misma reacción en un recipiente abierto a presión constante, sólo se liberan 2043 kJ de energía calorífica ($\Delta H = -2043$ kJ). La diferencia, 2 kJ, se debe al hecho de que a presión constante se lleva a cabo una pequeña cantidad de trabajo de expansión contra la atmósfera, puesto que seis moles de reactivos gaseosos se convierten en siete moles de productos gaseosos.

$$\underset{\text{Propano}}{C_3H_8(g)} + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(g) \qquad \begin{aligned}\Delta E &= -2045\text{ kJ} \\ \Delta H &= -2043\text{ kJ} \\ P\Delta V &= +2\text{ kJ}\end{aligned}$$

Lo que es verdadero para la reacción propano-oxígeno también lo es para la mayoría de las demás reacciones: la diferencia entre ΔH y ΔE por lo general es pequeña, de manera que las dos cantidades son casi iguales. Por supuesto, si no ocurre ningún cambio de volumen y no se efectúa ningún trabajo, como en la combustión del metano en la que tres moles de reactivos gaseosos dan tres moles de productos gaseosos, entonces ΔH y ΔE son iguales:

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g) \qquad \Delta E = \Delta H = -802\text{ kJ}$$

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 8.5 La siguiente reacción tiene $\Delta E = -186$ kJ/mol.



a) ¿El signo de $P\Delta V$ es positivo o negativo? Explique su respuesta.
b) ¿Cuáles son el signo y la magnitud aproximada de ΔH? Dé una explicación.

8.6 EL ESTADO TERMODINÁMICO ESTÁNDAR

El valor del cambio de la entalpía ΔH para una reacción es el calor liberado o absorbido cuando los reactivos se convierten en productos a igual temperatura y presión, y en las proporciones molares representadas por los coeficientes de la ecuación balanceada. En la reacción de combustión del propano que se estudió en la sección anterior, por ejemplo, la reacción de un mol de gas propano con cinco moles de oxígeno gaseoso, para dar tres moles de CO_2 gaseoso y cuatro moles de vapor de agua, libera 2043 kJ. Sin embargo, el calor liberado en una reacción específica depende de las cantidades reales de los reactivos. Entonces, la reacción de 0.5000 moles de propano con 2.500 moles de O_2 libera 0.5000×2043 kJ = 1022 kJ.

Observe que los estados físicos de los reactivos y los productos deben especificarse como sólido (*s*), líquido (*l*), gaseoso (*g*) o acuoso (*ac*) cuando se informe de cambios en la entalpía. La variación de entalpía para la reacción del propano con el oxígeno es $\Delta H = -2043$ kJ, si se produce agua como gas, pero $\Delta H = -2219$ kJ, si se genera agua en forma líquida.

$$C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(g) \qquad \Delta H = -2043 \text{ kJ}$$
$$C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \qquad \Delta H = -2219 \text{ kJ}$$

La diferencia de 176 kJ entre los valores de ΔH para las dos reacciones surge porque la conversión de agua líquida en gaseosa requiere energía. Si se produce agua líquida, ΔH es mayor (más negativo), pero si se genera agua gaseosa ΔH es menor (menos negativo), porque se necesitan 44.0 kJ/mol para la vaporización.

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H = 44.0 \text{ kJ}$$
$$\text{o bien} \quad 4\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,H_2O(g) \qquad \Delta H = 176 \text{ kJ}$$

Además de especificar el estado físico de reactivos y productos, cuando se reporta un cambio de entalpía, también es necesario especificar la presión y la temperatura. Para asegurarse de que todas las mediciones se informan de la misma manera, de forma que sea posible comparar reacciones diferentes, se ha definido un conjunto de condiciones denominado **estado termodinámico estándar**.

Estado termodinámico estándar Es la forma más estable de una sustancia a una presión[1] de una atm y a una temperatura específica, por lo general 25 °C, y una concentración 1 M para todas las sustancias en disolución.

Las mediciones realizadas en condiciones estándar se indican agregando el superíndice ° al símbolo de la cantidad que se reporta. Así, un cambio de entalpía medido en condiciones estándar se denomina **entalpía estándar de la reacción** y se indica con el símbolo $\Delta H°$. La reacción del propano con el oxígeno, por ejemplo, se escribe como

$$C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(g) \qquad \Delta H° = -2043 \text{ kJ}$$

EJEMPLO RESUELTO 8.2

CÁLCULO DE ΔE PARA UNA REACCIÓN

La reacción del nitrógeno con el hidrógeno, para formar amoniaco, tiene $\Delta H° = -92.2$ kJ:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g) \qquad \Delta H° = -92.2 \text{ kJ}$$

¿Cuál es el valor de ΔE (en kilojoules) si la reacción se lleva a cabo a una presión constante de 40.0 atm y el cambio de volumen es de −1.12 L?

ESTRATEGIA

Se da un cambio de entalpía ΔH, un cambio de volumen ΔV y una presión P, luego se pide encontrar un cambio de energía ΔE. Se reordena la ecuación $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$ a la forma $\Delta E = \Delta H - P\Delta V$, luego se sustituyen los valores apropiados para ΔH, P y ΔV:

continúa en la siguiente página

[1] La presión estándar, indicada aquí y en la mayor parte de libros como una atmósfera (atm), se ha redefinido como 1 *bar*, que es igual a 0.986 923 atm. No obstante, la diferencia es pequeña.

SOLUCIÓN

$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V$$

donde $\Delta H = -92.2$ kJ

$$P\Delta V = (40.0 \text{ atm})(-1.12 \text{ L}) = -44.8 \text{ L} \cdot \text{atm}$$

$$= (-44.8 \text{ L} \cdot \text{atm})\left(101 \frac{\text{J}}{\text{L} \cdot \text{atm}}\right) = -4520 \text{ J} = -4.52 \text{ kJ}$$

$$\Delta E = (-92.2 \text{ kJ}) - (-4.52 \text{ kJ}) = -87.7 \text{ kJ}$$

Observe que para esta reacción ΔE es menor (menos negativo) que ΔH, porque el cambio de volumen es negativo. Los productos tienen menos volumen que los reactivos, de manera que ocurre una contracción y una pequeña cantidad de trabajo PV se realiza sobre el sistema.

PROBLEMA 8.6 La reacción entre el hidrógeno y el oxígeno, que produce vapor de agua, tiene $\Delta H° = -484$ kJ:

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(g) \qquad \Delta H° = -484 \text{ kJ}$$

¿Cuánto trabajo PV se realiza y cuál es el valor de ΔE (en kilojoules) para la reacción de 0.50 moles de H_2 con 0.25 moles de O_2 a presión atmosférica, si el cambio de volumen es de −5.6 L?

PROBLEMA 8.7 La explosión de 2.00 moles de trinitrotolueno (TNT; $C_7H_5N_3O_6$) sólido con volumen aproximado de 274 mL produce gases con volumen de 448 L a temperatura ambiente y presión de 1.0 atm. ¿Cuánto trabajo PV (en kilojoules) se realiza durante la explosión?

$$2\,C_7H_5N_3O_6(s) \longrightarrow 12\,CO(g) + 5\,H_2(g) + 3\,N_2(g) + 2\,C(s)$$



Trinitrotolueno

8.7 ENTALPÍAS DE CAMBIO FÍSICO Y QUÍMICO

Casi todo cambio en un sistema implica una ganancia o una pérdida en entalpía. El cambio puede ser físico, como la fusión de un sólido a líquido, o químico, como la combustión del propano. A continuación veremos ejemplos de ambos tipos.

Entalpías de cambio físico

¿Qué pasaría si se comenzara con un bloque de hielo a baja temperatura, digamos −10 °C, y su entalpía se incrementara con lentitud agregando energía en forma de calor? La entrada inicial de calor ocasionaría que aumentara la temperatura del hielo hasta llegar a 0 °C. Calor adicional haría que el hielo se fundiera sin elevar su temperatura, conforme la energía agregada se expandiera para vencer las fuerzas que mantienen unidas las moléculas H_2O en el hielo cristalino. El calor necesario para fundir una sustancia sin que cambie su temperatura se denomina *entalpía de fusión*, o *calor de fusión* ($\Delta H_{\text{fusión}}$). Para el H_2O, $\Delta H_{\text{fusión}} = 6.01$ kJ /mol a 0 °C.

Una vez que el hielo se funde, la entrada de más calor aumenta la temperatura del agua hasta que alcanza los 100 °C; si se agrega aún más calor, el agua hierve. Otra vez, es necesaria energía para vencer las fuerzas que mantienen unidas a las moléculas en el líquido, por lo que la temperatura no sube de nuevo hasta que todo el líquido se ha convertido en vapor. El calor que se requiere para vaporizar una sustancia, sin que cambie su temperatura, se llama *entalpía de vaporización*, o *calor de vaporización* (ΔH_{vap}). Para el H_2O, $\Delta H_{\text{vap}} = 40.7$ kJ/mol a 100 °C.

Otra clase de cambio físico, además de la fusión y de la ebullición, es la **sublimación**, es decir, la conversión directa de un sólido en vapor sin pasar por el estado líquido. Por ejemplo, el CO_2 sólido (hielo seco) cambia de manera directa de sólido a vapor a presión atmosférica sin fundirse. Como la entalpía es una función de estado, el cambio de ésta al pasar de sólido a vapor debe ser constante, sin importar la trayectoria que se tome. Entonces, a una temperatura dada, la *entalpía de sublimación* de una sustancia, o *calor de*

sublimación (ΔH_{subl}), es igual a la suma del calor de fusión más el calor de vaporización (figura 8.5).

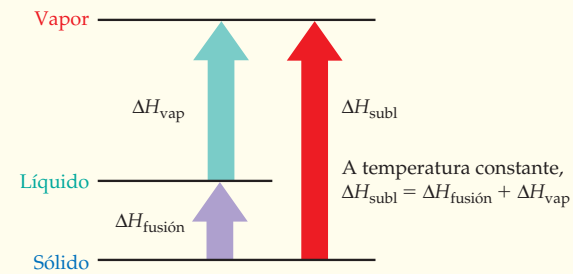


FIGURA 8.5
Como la entalpía es una función de estado, el valor del cambio de entalpía de sólido a vapor no depende de la trayectoria recorrida entre los dos estados.



FIGURA 8.6
La reacción del hidróxido de bario octahidratado con el cloruro de amonio es fuertemente endotérmica y absorbe tanto calor de los alrededores, que la temperatura exterior cae por debajo de 0 °C y la humedad se congela en las paredes del recipiente.

Entalpías del cambio químico

En la sección 8.5 se vio que un cambio de entalpía con frecuencia se llama *calor de reacción*, ya que es una medida del flujo de calor hacia dentro o hacia fuera de un sistema a presión constante. Si los productos tienen más entalpía que los reactivos, entonces el calor ha fluido hacia el sistema desde los alrededores y el ΔH tiene signo positivo. Se dice que tales reacciones son **endotérmicas** (*endo* significa "dentro", de manera que el calor fluye hacia el interior). La reacción de un mol de hidróxido de bario octahidratado[2] con cloruro de amonio, por ejemplo, absorbe 80.3 kJ de los alrededores ($\Delta H° = +80 \cdot 3$kJ). Al haber perdido calor los alrededores, se enfría a tal grado que el agua se congela en las paredes del recipiente (figura 8.6).

$$Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O(s) + 2\,NH_4Cl(s) \longrightarrow BaCl_2(ac) + 2\,NH_3(ac) + 10\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = +80.3\text{ kJ}$$

Si los productos tienen menos entalpía que los reactivos, entonces el calor ha pasado del sistema hacia los alrededores y ΔH tiene signo negativo. Se dice que tales reacciones son **exotérmicas** (*exo* significa "fuera", por lo que el calor fluye hacia el exterior). La reacción térmica entre el aluminio y el óxido de hierro(III), por ejemplo, libera tanto calor a los alrededores ($\Delta H° = -852$ kJ) que se utiliza en la construcción para soldar hierro.

$$2\,Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow 2\,Fe(s) + Al_2O_3(s) \qquad \Delta H° = -852\text{ kJ}$$

Como ya se comentó, el valor de $\Delta H°$ dado para una ecuación supone que ésta se encuentra balanceada en moles de reactivos y productos, que todas las sustancias están en sus estados estándar y que se indica el estado físico de cada sustancia. El calor que se libera en una reacción específica depende de las cantidades de reactivos, como se ilustra en el ejemplo resuelto 8.3.

También habrá de ponerse énfasis en que los valores $\Delta H°$ se refieren a la reacción que va *en la dirección escrita*. Para la reacción inversa, debe cambiarse el signo de $\Delta H°$. Debido a la reversibilidad de las funciones de estado (sección 8.3), el cambio de entalpía para una reacción inversa es igual en magnitud pero opuesto en signo que el de la reacción de reactivos a productos. Por ejemplo, la reacción del hierro con óxido aluminio que produce aluminio y óxido de hierro (la inversa de la reacción) sería endotérmica y tendría $\Delta H° = +852$ kJ:

$$2\,Fe(s) + Al_2O_3(s) \longrightarrow 2\,Al(s) + Fe_2O_3(s) \qquad \Delta H° = +852\text{ kJ}$$
$$2\,Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow 2\,Fe(s) + Al_2O_3(s) \qquad \Delta H° = -852\text{ kJ}$$

[2] El hidróxido de bario octahidratado, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, es un compuesto cristalino que contiene ocho moléculas de agua agrupadas alrededor del ion bario. En la sección 18.15 se estudiará más sobre los hidratos.

EJEMPLO RESUELTO 8.3

CÁLCULO DEL CALOR LIBERADO EN UNA REACCIÓN

¿Cuánto calor (en kilojoules) se desprende cuando 5.00 g de aluminio reaccionan en proporción estequiométrica con el Fe_2O_3?

$$2\ Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow 2\ Fe(s) + Al_2O_3(s) \qquad \Delta H° = -852\ kJ$$

ESTRATEGIA

De acuerdo con la ecuación balanceada, de la reacción de dos moles de aluminio se desprenden 852 kJ de energía calorífica. Para saber cuánto calor se libera de la reacción de 5.00 g de Al, es necesario calcular los moles de aluminio que hay en 5.00 g.

SOLUCIÓN

La masa molar del Al es de 26.98 g/mol, por lo que 5.00 g de Al equivalen a 0.185 moles:

$$5.00\ g\ Al \times \frac{1\ mol\ Al}{26.98\ g\ Al} = 0.185\ mol\ Al$$

Puesto que dos moles de Al liberan 852 kJ de calor, 0.185 moles de Al liberarán 78.8 kJ de energía calorífica:

$$0.185\ mol\ Al \times \frac{852\ kJ}{2\ mol\ Al} = 78.8\ kJ$$

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Como la masa molar del Al es de alrededor de 27 g, entonces 5 g de aluminio equivalen a cerca de 0.2 moles y el calor que se desprende es de 852/2 kJ/mol × 0.2 moles, o aproximadamente 85 kJ.

PROBLEMA 8.8 ¿Cuánta energía calorífica (en kilojoules) se libera o absorbe en cada una de las siguientes reacciones?

a) Combustión de 15.5 g de propano:

$$C_3H_8(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 3\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = -2219\ kJ$$

b) Para la reacción de 4.88 g de hidróxido de bario octahidratado con cloruro de amonio:

$$Ba(OH)_2 \cdot 8\ H_2O(s) + 2\ NH_4Cl(s) \longrightarrow BaCl_2(ac) + 2\ NH_3(ac) + 10\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = +80.3\ kJ$$

PROBLEMA 8.9 El nitrometano (CH_3NO_2), en ocasiones usado como combustible para vehículos de carreras *dragsters*, se quema de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$4\ CH_3NO_2(l) + 7\ O_2(g) \longrightarrow 4\ CO_2(g) + 6\ H_2O(g) + 4\ NO_2(g) \qquad \Delta H° = -2441.6\ kJ$$

¿Cuánta energía calorífica se libera con la combustión de 100.0 g de nitrometano?

8.8 CALORIMETRÍA Y CAPACIDAD CALORÍFICA

El calor transferido durante una reacción se mide con un dispositivo llamado *calorímetro*, que se ilustra en la figura 8.7. En su forma más sencilla, un calorímetro es tan sólo un recipiente aislado con un agitador, un termómetro y una tapa para mantener el contenido a la presión atmosférica. La reacción se lleva a cabo dentro del recipiente y el calor liberado o absorbido se calcula a partir del cambio de temperatura. Como la presión dentro del calorímetro es constante (presión atmosférica), la medición de la temperatura permite calcular el cambio de entalpía ΔH durante la reacción.

Para medir la energía liberada durante una reacción de combustión, o la de una sustancia inflamable, se utiliza un dispositivo algo más complicado llamado *bomba calorimétrica*. (Una reacción de *combustión* es cualquier reacción que produce flama.) La muestra

FIGURA 8.7
Calorímetro para medir la transferencia de energía calorífica en una reacción a presión constante (ΔH).



se coloca en un taza pequeña, que se sella con una atmósfera de oxígeno dentro de la "bomba" de acero colocada, a la vez, en un recipiente aislado lleno de agua (figura 8.8). Mediante electricidad se provoca la ignición de los reactivos y el calor que se libera se calcula a partir del cambio de temperatura del agua circundante. Como la reacción tiene lugar a volumen constante, pero no a presión constante, la medición arroja un valor de ΔE en vez de ΔH.

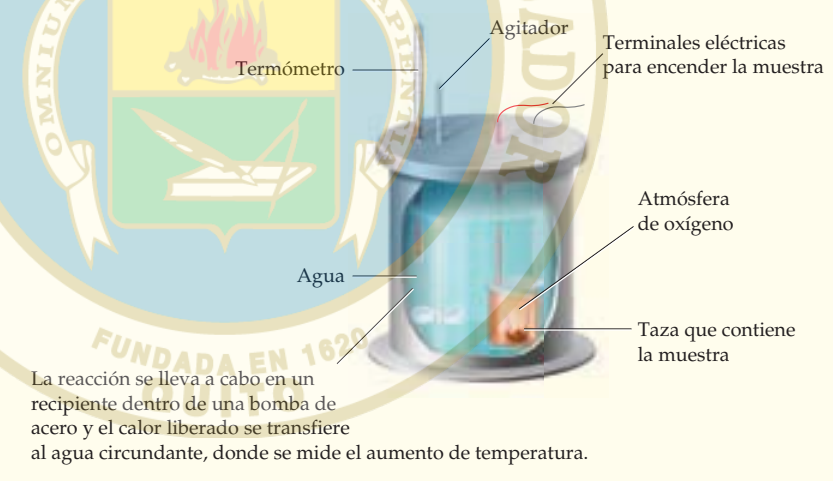


FIGURA 8.8
Diagrama de una bomba calorimétrica para medir el calor liberado a volumen constante (ΔE) en una reacción de combustión.

¿Cómo se usa el cambio de temperatura dentro de un calorímetro para calcular ΔH (o ΔE) para una reacción? Cuando un calorímetro y su contenido absorben energía en forma de calor, el aumento de temperatura resultante depende de la *capacidad calorífica* del calorímetro. La **capacidad calorífica (*C*)** es el calor que se requiere para aumentar la temperatura de un objeto o una sustancia en una cantidad dada, relación que se expresa con la siguiente ecuación:

$$C = \frac{q}{\Delta T}$$

donde q es el calor transferido y ΔT es el cambio de temperatura ($\Delta T = T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}$). Cuanto mayor sea la capacidad calorífica, más calor se necesitará para producir un cambio de temperatura dado. Por ejemplo, una tina de baño llena de agua tiene una mayor capacidad calorífica que una taza de café llena, por lo que se requiere más calor para ca-

lentar la tina que para calentar la taza. La cantidad exacta de energía calorífica absorbida es igual a la capacidad calorífica multiplicada por el aumento de temperatura:

$$q = C \times \Delta T$$

La capacidad calorífica es una **propiedad extensiva** (sección 1.4), por lo que su valor depende tanto del tamaño del objeto como de su composición. Para comparar sustancias diferentes, es útil definir una cantidad llamada **calor específico**, que es el calor necesario para aumentar en 1 °C la temperatura de 1 g de una sustancia. Entonces, el calor necesario para elevar la temperatura de un objeto dado es el calor específico multiplicado por la masa del objeto por el aumento de temperatura:

$$q = (\text{Calor específico}) \times (\text{Masa de la sustancia}) \times \Delta T$$

El ejemplo resuelto 8.5 muestra cómo se utilizan los calores específicos en los cálculos calorimétricos.

Relacionada de cerca con el calor específico, se encuentra la **capacidad calorífica molar (C_m)**, que se define como el calor necesario para elevar en 1 °C la temperatura de un mol de una sustancia. El calor necesario para elevar la temperatura de n moles de una sustancia es, entonces,

$$q = (C_m) \times (\text{Moles de sustancia}) \times \Delta T$$

En la tabla 8.1 se indican los valores de los calores específicos y de las capacidades caloríficas molares de algunas sustancias comunes.

TABLA 8.1 Calores específicos y capacidad calorífica molar de algunas sustancias comunes a 25 °C

Sustancia	Calor específico J/(g · °C)	Capacidad calorífica molar J/(mol · °C)
Agua (*s*)**	2.03	36.6
Agua (*l*)	4.179	75.3
Aire (seco)*	1.01	29.1
Aluminio	0.902	24.4
Cobre	0.385	24.4
Oro	0.129	25.4
Hierro	0.450	25.1
Mercurio	0.140	28.0
NaCl	0.864	50.5

* El aire no es una sustancia, sino una mezcla.
** En −11 °C.

Como se indicó en la tabla 8.1, el calor específico del agua líquida es considerablemente más alto que el de la mayoría de las otras sustancias, por lo que es necesaria una gran transferencia de energía en forma de calor, ya sea para enfriar o calentar una cantidad dada de agua. Una consecuencia es que los lagos u otros cuerpos de agua grandes tienden a moderar la temperatura del aire en las áreas circundantes. Otra consecuencia es que el cuerpo humano, constituido por alrededor de un 60% de agua, es capaz de mantener una temperatura interna estable en condiciones exteriores cambiantes.



◀ El lago Chelan, en North Cascades, en el estado de Washington, es el tercer lago de agua dulce con mayor profundidad en Estados Unidos, con 470 metros. Masas tan grandes de agua moderan la temperatura de su entorno por su gran capacidad calorífica.

Recuerde...

Las **propiedades extensivas**, como la longitud y el volumen, tienen valores que dependen del tamaño de la muestra. Las propiedades intensivas, como la temperatura y el punto de fusión, tienen valores que no dependen de la cantidad de la muestra.

(Sección 1.4)

EJEMPLO RESUELTO 8.4

CÁLCULO DEL CALOR ESPECÍFICO

¿Cuál es el calor específico del silicio si se requieren 192 J para elevar en 6.0 °C la temperatura de 45.0 g de ese elemento?

ESTRATEGIA

Para encontrar el calor específico de una sustancia, hay que calcular la energía necesaria para aumentar en 1 °C la temperatura de 1 g de la sustancia.

SOLUCIÓN

$$\text{Calor específico del Si} = \frac{192\ \text{J}}{(45.0\ \text{g})(6.0\ ^\circ\text{C})} = 0.71\ \text{J/(g}\cdot^\circ\text{C)}$$

EJEMPLO RESUELTO 8.5

CÁLCULO DEL ΔH EN UN CALORÍMETRO

El ion plata acuoso reacciona con el ion cloruro y produce un precipitado blanco de cloruro de plata sólido:

$$Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow AgCl(s)$$

Cuando se agregan 10.0 mL de una disolución de $AgNO_3$ 1.00 M, a 10.0 mL de una disolución de NaCl 1.00 M a 25 °C en un calorímetro, se forma un precipitado blanco de AgCl y la temperatura de la mezcla acuosa aumenta a 32.6 °C. Si se supone que el calor específico de la mezcla acuosa es de 4.18 J/(g · °C), que la densidad de la mezcla es de 1.00 g/mL y que el calorímetro absorbe una cantidad despreciable de calor, determine el valor de ΔH (en kilojoules) para la reacción.

ESTRATEGIA

Puesto que la temperatura aumenta durante la reacción, debe liberarse calor y el ΔH debe ser negativo. El calor liberado durante la reacción es igual al calor absorbido por la mezcla:

Calor liberado = (Calor específico) × (Masa de la mezcla) × (Cambio de temperatura)

Entonces, el cálculo del calor liberado por mol proporciona el cambio de la entalpía ΔH.

SOLUCIÓN

$$\text{Calor específico} = 4.18\ \text{J/(g . °C)}$$

$$\text{Masa} = (20.0\ \text{mL})\left(1.00\ \frac{\text{g}}{\text{mL}}\right) = 20.0\ \text{g}$$

$$\text{Cambio de temperatura} = 32.6\ ^\circ\text{C} - 25.0\ ^\circ\text{C} = 7.6\ ^\circ\text{C}$$

$$\text{Energía liberada} = \left(4.18\ \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot^\circ\text{C}}\right)(20.0\ \text{g})(7.6\ ^\circ\text{C}) = 6.4 \times 10^2\ \text{J}$$

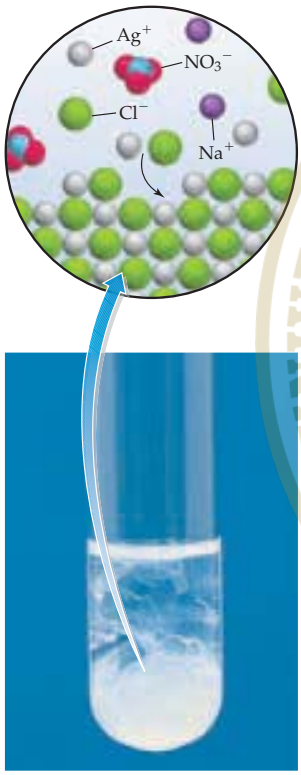
De acuerdo con la ecuación balanceada, los moles de AgCl producidos son iguales a los moles de Ag^+ (o Cl^-) que reaccionaron:

$$\text{Moles de } Ag^+ = (10.0\ \text{mL})\left(\frac{1.00\ \text{mol } Ag^+}{1000\ \text{mL}}\right) = 1.00 \times 10^{-2}\ \text{mol } Ag^+$$

$$\text{Moles de AgCl} = 1.00 \times 10^{-2}\ \text{mol AgCl}$$

$$\text{Calor liberado por mol de AgCl} = \frac{6.4 \times 10^2\ \text{J}}{1.00 \times 10^{-2}\ \text{mol AgCl}} = 64\ \text{kJ/mol AgCl}$$

Por lo tanto, $\Delta H = -64$ kJ (es negativo porque se libera calor)



▲ La reacción de la Ag^+ (*ac*) con Cl^- (*ac*), para producir AgCl (*s*), es un proceso exotérmico.

▸ **PROBLEMA 8.10** Si se supone que la Coca Cola tiene el mismo calor específico que el agua [4.18 J/(g . °C)], calcule el calor (en kilojoules) que se transfiere cuando se enfría una lata (alrededor de 350 g) de 25 °C a 3 °C.

PROBLEMA 8.11 ¿Cuál es el calor específico del plomo si se requieren 96 J para elevar en 10.0 °C la temperatura de un bloque de 75 g?

PROBLEMA 8.12 Cuando 25.0 mL de H_2SO_4 1.0 M se agregan a 50.0 mL de NaOH 1.0 M a 25.0 °C en un calorímetro, la temperatura de la disolución acuosa se incrementa a 33.9 °C. Si se supone que el calor específico de la disolución es de 4.18 J/(g·°C), que su densidad es de 1.00 g/mL y que el calorímetro absorbe una cantidad despreciable de calor, calcule ΔH (en kilojoules) para la reacción.

$$H_2SO_4(ac) + 2\,NaOH(ac) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + Na_2SO_4(ac)$$

8.9 | LEY DE HESS

Ahora que se han analizado en términos generales los cambios de energía que ocurren durante las reacciones químicas, veremos con detalle un ejemplo específico. En particular, se verá el *proceso Haber*, un método industrial con el que se producen aproximadamente 12 millones de toneladas de amoniaco al año en Estados Unidos, sobre todo para usarlo como fertilizante. La reacción del hidrógeno con el nitrógeno para formar amoniaco es exotérmica, con $\Delta H° = -92.2$ kJ.

$$3\,H_2(g) + N_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g) \qquad \Delta H° = -92.2\ kJ$$

Si se entra en detalles de la reacción se descubre que no es tan simple como parece. En realidad, la reacción conjunta ocurre en una serie de etapas, con la producción de hidracina (N_2H_4) en un paso intermedio:

$$2\,H_2(g) + N_2(g) \longrightarrow \underset{\text{Hidracina}}{N_2H_4(g)} \xrightarrow{H_2} \underset{\text{Amoniaco}}{2\,NH_3(g)}$$

El cambio de entalpía para la conversión de hidracina en amoniaco se mide como $\Delta H° = -187.6$ kJ, pero si se quisiera medir $\Delta H°$ para la formación de hidracina a partir del hidrógeno y el nitrógeno, habría dificultades porque la reacción no ocurre limpiamente. Una parte de la hidracina se convierte en amoniaco, mientras algo del nitrógeno inicial permanece.

Por fortuna, hay un modo de evitar la dificultad, pues existe una forma que hace posible medir indirectamente un cambio de energía en los casos en que no se logra medir de manera directa. El truco consiste en darse cuenta de que, como la entalpía es una función de estado, ΔH es el mismo, sin importar cuál trayectoria se siga entre dos estados. Entonces, la suma de los cambios de entalpía para las etapas individuales de una secuencia debe ser igual al cambio de entalpía para la reacción total, enunciado que se conoce como **ley de Hess:**

LEY DE HESS El cambio total de entalpía para una reacción es igual a la suma de los cambios de entalpía para las etapas individuales de la reacción.

Los reactivos y los productos en las etapas individuales se suman y restan como cantidades algebraicas para determinar la ecuación global. Por ejemplo, en la síntesis del amoniaco, la suma de las etapas 1 y 2 es igual a la reacción total. De esta forma, la suma de los cambios de entalpía para las etapas 1 y 2 es igual al cambio de entalpía de la reacción total. Con este conocimiento, es posible calcular el cambio de entalpía para la etapa 1. La figura 8.9 ilustra la situación en forma gráfica, en tanto que los ejemplos resueltos 8.6 y 8.7 dan información adicional de los cálculos de la ley de Hess.

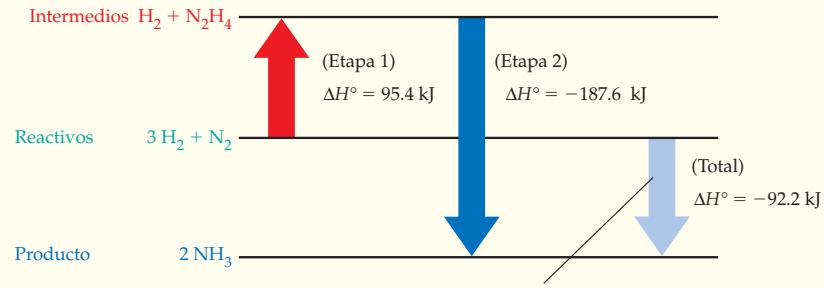
Etapa 1.	$2\,H_2(g) + N_2(g) \longrightarrow \cancel{N_2H_4(g)}$	$\Delta H°_1 = ?$
Etapa 2.	$\cancel{N_2H_4(g)} + H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$	$\Delta H°_2 = -187.6$ kJ
Reacción total	$3\,H_2(g) + N_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$	$\Delta H°_{\text{reacción}} = -92.2$ kJ

Como $\Delta H°_1 + \Delta H°_2 = \Delta H°_{\text{reacción}}$

entonces $\Delta H°_1 = \Delta H°_{\text{reacción}} - \Delta H°_2$

$= (-92.2\ kJ) - (-187.6\ kJ) = +95.4\ kJ$

FIGURA 8.9
Representación de los cambios de entalpía para las etapas de la síntesis del amoniaco a partir del nitrógeno y el hidrógeno. Si se conocen los valores de $\Delta H°$ para la etapa 2 y para la reacción total, entonces es posible calcular $\Delta H°$ para la etapa 1.



EJEMPLO RESUELTO 8.6

USO DE LA LEY DE HESS PARA CALCULAR UN $\Delta H°$

El metano, constituyente principal del gas natural, se quema en presencia del oxígeno para producir dióxido de carbono y agua:

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l)$$

Use la siguiente información para calcular $\Delta H°$ (en kilojoules) para la combustión del metano:

$$CH_4(g) + O_2(g) \longrightarrow CH_2O(g) + H_2O(g) \qquad \Delta H° = -284 \text{ kJ}$$
$$CH_2O(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g) \qquad \Delta H° = -527 \text{ kJ}$$
$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H° = 44.0 \text{ kJ}$$

ESTRATEGIA

Es frecuente que se necesite intentar por ensayo y error, pero la idea es combinar las reacciones individuales de manera que su suma sea la reacción deseada. Los puntos importantes que hay que tener en cuenta son los siguientes:

- Todos los reactivos [$CH_4(g)$ y $O_2(g)$] deben estar a la izquierda.
- Todos los productos [$CO_2(g)$ y $H_2O(l)$] deben estar a la derecha.
- Todos los productos intermedios [$CH_2O(g)$ y $H_2O(g)$] deben estar en *ambos* lados, izquierdo y derecho, de manera que se cancelen.
- Una reacción escrita a la inversa de la dirección dada [$H_2O(g) \rightarrow H_2O(l)$] debe tener cambiado el signo de su $\Delta H°$ (sección 8.7).
- Si se multiplica una reacción por un coeficiente [$H_2O(g) \rightarrow H_2O(l)$ está multiplicada por 2], entonces debe multiplicarse $\Delta H°$ para la reacción por el mismo coeficiente.

SOLUCIÓN

$$CH_4(g) + O_2(g) \longrightarrow \cancel{CH_2O(g)} + \cancel{H_2O(g)} \qquad \Delta H° = -284 \text{ kJ}$$
$$\cancel{CH_2O(g)} + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + \cancel{H_2O(g)} \qquad \Delta H° = -527 \text{ kJ}$$
$$2\,[\cancel{H_2O(g)} \longrightarrow H_2O(l)] \qquad 2\,[\Delta H° = -44.0 \text{ kJ}] = -88.0 \text{ kJ}$$
$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -899 \text{ kJ}$$

EJEMPLO RESUELTO 8.7

USO DE LA LEY DE HESS PARA CALCULAR $\Delta H°$

Se conoce como *gas de agua* a la mezcla de CO y H_2 preparada por la reacción de vapor con carbono a 1000 °C:

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$

"Gas de agua"

continúa en la siguiente página

Después se purifica el hidrógeno y se usa como materia prima para producir amoniaco. Utilice la siguiente información para calcular $\Delta H°$ (en kilojoules) para la reacción con el gas de agua:

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = -393.5 \text{ kJ}$$
$$2\,CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) \qquad \Delta H° = -566.0 \text{ kJ}$$
$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(g) \qquad \Delta H° = -483.6 \text{ kJ}$$

ESTRATEGIA

Igual que en el ejemplo resuelto 8.6, la idea es encontrar una combinación de reacciones individuales cuya suma sea la reacción deseada. En este caso, es necesario invertir las etapas segunda y tercera, así como multiplicar ambas por 1/2 para balancear la ecuación general. Al hacerlo, el signo de la entalpía cambia para aquellas etapas que deben ser cambiadas y multiplicadas por 1/2. (De manera alternativa, se puede multiplicar la primera etapa por 2 para después dividir el resultado final entre 2.) Observe que se cancelan $CO_2(g)$ y $O_2(g)$, puesto que aparecen en los lados izquierdo y derecho de las ecuaciones.

SOLUCIÓN

$$C(s) + \cancel{O_2(g)} \longrightarrow \cancel{CO_2(g)} \qquad \Delta H° = -393.5 \text{ kJ}$$
$$1/2\,[\cancel{2\,CO_2(g)} \longrightarrow 2\,CO(g) + \cancel{O_2(g)}] \qquad 1/2\,[\Delta H° = 566.0 \text{ kJ}] = 283.0 \text{ kJ}$$
$$1/2\,[2\,H_2O(g) \longrightarrow 2\,H_2(g) + \cancel{O_2(g)}] \qquad 1/2\,[\Delta H° = 483.6 \text{ kJ}] = 241.8 \text{ kJ}$$
$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g) \qquad \Delta H° = 131.3 \text{ kJ}$$

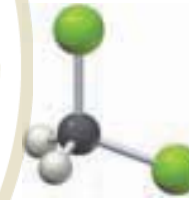
La reacción del gas de agua es endotérmica pues se absorben 131.3 kJ.

PROBLEMA 8.13 El disolvente desengrasante industrial cloruro de metileno, CH_2Cl_2, se prepara a partir del metano por reacción con el cloro:

$$CH_4(g) + 2\,Cl_2(g) \longrightarrow CH_2Cl_2(g) + 2\,HCl(g)$$

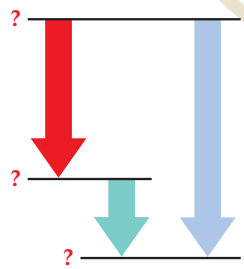
Use los siguientes datos para calcular $\Delta H°$ (en kilojoules) para la reacción:

$$CH_4(g) + Cl_2(g) \longrightarrow CH_3Cl(g) + HCl(g) \qquad \Delta H° = -98.3 \text{ kJ}$$
$$CH_3Cl(g) + Cl_2(g) \longrightarrow CH_2Cl_2(g) + HCl(g) \qquad \Delta H° = -104 \text{ kJ}$$



Cloruro de metileno

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 8.14 La reacción de A con B, para dar D, ocurre en dos etapas y se representa por el siguiente diagrama de la ley de Hess.



1) $A + B \longrightarrow C \qquad \Delta H° = -100$ kJ
2) $C + B \longrightarrow D \qquad \Delta H° = -50$ kJ

a) ¿Cuál es la ecuación y $\Delta H°$ para la reacción neta?

b) ¿Cuál flecha del diagrama corresponde a cuál etapa y cuál corresponde a la reacción neta?

c) El diagrama muestra tres niveles de energía. ¿Las energías de cuáles sustancias están representadas por cada uno?

PROBLEMA 8.15 Dibuje un diagrama de la ley de Hess, similar al del problema 8.14, en el que se muestren los cambios de energía para la reacción del problema 8.13.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

8.10 | CALORES ESTÁNDAR DE FORMACIÓN

¿De dónde vienen los valores $\Delta H°$ que usamos en las secciones anteriores? Hay tantas reacciones químicas —se conocen varios millones— que es imposible medir los $\Delta H°$ para todas ellas. Se necesita un método mejor para hacerlo.

La forma más eficiente de manejar los números de las mediciones experimentales es usar los denominados **calores estándar de formación**, que se simbolizan con $\Delta H°_f$.

CALOR ESTÁNDAR DE FORMACIÓN Es el cambio de entalpía $\Delta H°_f$ para la formación de un mol de una sustancia en su estado estándar, a partir de los elementos que los constituyen en sus estados estándar.

Observe varios aspectos en esta definición. En primer lugar, la "reacción" para formar una sustancia a partir de sus elementos constituyentes puede ser (y con frecuencia lo es) hipotética. Por ejemplo, no es posible combinar en el laboratorio carbono e hidrógeno para formar metano, aunque el calor de formación para el metano es $\Delta H°_f = -74.8$ kJ/mol, que corresponde al cambio de entalpía estándar para la reacción hipotética

$$C(s) + 2\,H_2(g) \longrightarrow CH_4(g) \qquad \Delta H° = -74.8\ \text{kJ}$$

En segundo lugar, cada sustancia en la reacción debe estar en su forma más estable, estándar, a presión de una atm y la temperatura especificada (por lo general, 25 °C). Por ejemplo, en estas condiciones el carbono es más estable en su forma de grafito sólido y no como diamante, en tanto que el hidrógeno es más estable como moléculas de H_2 que como átomos de H. La tabla 8.2 indica los calores estándar de formación para algunas sustancias comunes, mientras el apéndice B da una lista más detallada.

TABLA 8.2 Calores estándar de formación para ciertas sustancias comunes a 25 °C

Sustancia	Fórmula	$\Delta H°_f$ (kJ/mol)	Sustancia	Fórmula	$\Delta H°_f$ (kJ/mol)
Acetileno	$C_2H_2(g)$	226.7	Etanol	$C_2H_5OH(l)$	−277.7
Agua (*g*)	$H_2O(g)$	−241.8	Etileno	$C_2H_4(g)$	52.3
Agua (*l*)	$H_2O(l)$	−285.8	Glucosa	$C_6H_{12}O_6(s)$	−1260
Amoniaco	$NH_3(g)$	−46.1	Metano	$CH_4(g)$	−74.8
Carbonato de magnesio	$MgCO_3(s)$	−1095.8	Monóxido de carbono	$CO(g)$	−110.5
Cloruro de hidrógeno	$HCl(g)$	−92.3	Óxido de hierro(III)	$Fe_2O_3(s)$	−824.2
Dióxido de carbono	$CO_2(g)$	−393.5	Óxido nítrico	$NO(g)$	90.2

En la tabla 8.2 no se incluyen elementos ya que, por definición, la forma más estable de cualquier elemento en su estado estándar tiene $\Delta H°_f = 0$ kJ. Es decir, el cambio de entalpía para la formación de un elemento a partir de sí mismo es igual a cero. Así, la definición de $\Delta H°_f$ como igual a cero para todos los elementos establece un punto de referencia termoquímico a partir del cual se miden otros cambios de entalpía.

¿Cómo se utilizan los calores estándar de formación para realizar cálculos termoquímicos? El cambio de entalpía estándar para cualquier reacción química se obtiene restando la suma de los calores de formación de todos los reactivos de la suma de los calores de formación de todos los productos, con cada calor de formación multiplicado por el coeficiente de esa sustancia en la ecuación balanceada.

$$\Delta H°_{\text{reacción}} = \Delta H°_f\,(\text{Productos}) - \Delta H°_f\,(\text{Reactivos})$$

Para encontrar $\Delta H°$ para la reacción

$$\underbrace{a\,A + b\,B + \cdots}_{\text{Se resta la suma de los calores de formación de estos reactivos…}} \longrightarrow \underbrace{cC + dD + \cdots}_{\text{…de la suma de los calores de formación de estos productos.}}$$

$$\Delta H_{\text{reacción}} = [c\,\Delta H_f(C) + d\,\Delta H_f(D) + \cdots] - [a\,\Delta H_f(A) + b\,\Delta H_f(B) + \cdots]$$

Por ejemplo, calculemos $\Delta H°$ para la fermentación de la glucosa con la finalidad de obtener alcohol etílico (etanol), que es la reacción que ocurre durante la producción de las bebidas alcohólicas.

$$C_6H_{12}O_6(s) \longrightarrow 2\,C_2H_5OH(l) + 2\,CO_2(g) \qquad \Delta H° = \text{?}$$

Con los datos de la tabla 8.2, se obtiene el siguiente resultado:

$$\begin{aligned}\Delta H° &= [2\,\Delta H°_f\,(\text{Etanol}) + 2\,\Delta H°_f\,(CO_2)] - [\Delta H°_f\,(\text{Glucosa})]\\ &= (2\text{ moles})(-277.7\text{ kJ/mol}) + (2\text{ moles})(-393.5\text{ kJ/mol}) - (1\text{ mol})(-1260\text{ kJ/mol})\\ &= -82\text{ kJ}\end{aligned}$$

La reacción de fermentación es exotérmica porque se liberan 82 kJ.

¿Por qué "funciona" este cálculo? Porque en realidad es una aplicación de la ley de Hess. Es decir, la suma de las ecuaciones individuales correspondiente al calor de formación de cada sustancia en la reacción es igual al cambio de entalpía para la reacción total:

(1) $C_6H_{12}O_6(s) \longrightarrow 6\,C(s) + 6\,H_2(g) + 3\,O_2(g)$ $\qquad -\Delta H°_f = +1260$ kJ

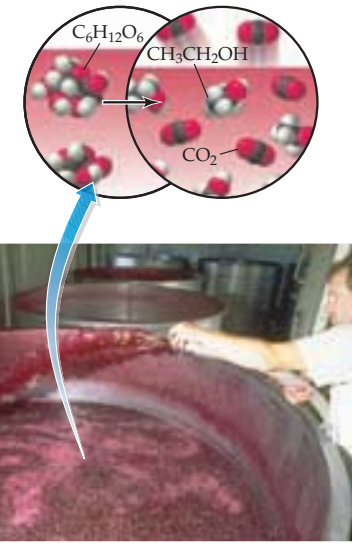
(2) $2\,[2\,C(s) + 3\,H_2(g) + 1/2\,O_2(g) \longrightarrow C_2H_5OH(l)]$ $\qquad 2\,[\Delta H°_f = -277.7\text{ kJ}] = -555.4$ kJ

(3) $2\,[C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)]$ $\qquad 2\,[\Delta H°_f = -393.5\text{ kJ}] = -787.0$ kJ

Neto $C_6H_{12}O_6(s) \longrightarrow 2\,C_2H_5OH(l) + 2\,CO_2(g)$ $\qquad \Delta H° = -82$ kJ

Observe que la reacción (1) representa la formación de la glucosa a partir de sus elementos escritos a la inversa, por lo que se invierte el signo de $\Delta H°_f$. También hay que notar que las reacciones (2) y (3), que representan la formación de alcohol etílico y dióxido de carbono, respectivamente, están multiplicadas por 2 para llegar a la ecuación balanceada para la reacción total.

Cuando se utilizan calores de formación para calcular entalpías de reacción estándar, lo que en realidad se hace es referir las entalpías de los productos y reactivos al mismo punto: sus elementos constituyentes. Al referir las entalpías del producto y los reactivos al mismo punto, hacen referencia una a la otra; la diferencia entre ellas es la entalpía de la reacción (figura 8.10). Los ejemplos resueltos 8.8 y 8.9 ilustran la manera de usar los calores estándar de formación.



▲ La fermentación del azúcar en las uvas produce el alcohol etílico del vino.

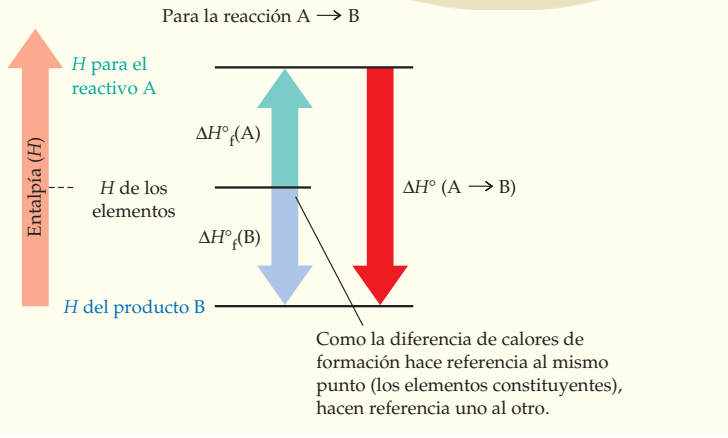


FIGURA 8.10
La entalpía de la reacción estándar, $\Delta H°$, para la reacción general A ⟶ B es la diferencia entre los calores estándar de formación del producto B y del reactivo A.

EJEMPLO RESUELTO 8.8

USO DE LOS CALORES ESTÁNDAR DE FORMACIÓN PARA CALCULAR UN $\Delta H°$

Calcule $\Delta H°$ (en kilojoules) para la síntesis de la cal (CaO) a partir de la caliza ($CaCO_3$), una etapa importante en la manufactura del cemento.

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

$\Delta H°_f\,[CaCO_3(s)] = -1206.9$ kJ/mol
$\Delta H°_f\,[CaO(s)] = -635.1$ kJ/mol
$\Delta H°_f\,[CO_2(g)] = -393.5$ kJ/mol

ESTRATEGIA

Se resta el calor de formación del reactivo de la suma de los calores de formación de los productos.

SOLUCIÓN

$$\Delta H° = [\Delta H°_f\,(CaO) + \Delta H°_f\,(CO_2)] - [\Delta H°_f\,(CaCO_3)]$$
$$= (1\text{ mol})(-635.1\text{ kJ/mol}) + (1\text{ mol})(-393.5\text{ kJ/mol}) - (1\text{ mol})(-1206.9\text{ kJ/mol})$$
$$= 178.3\text{ kJ}$$

La reacción es endotérmica porque se absorben 178.3 kJ.

EJEMPLO RESUELTO 8.9

USO DE LOS CALORES ESTÁNDAR DE FORMACIÓN PARA CALCULAR UN $\Delta H°$

Los electrodos de soldadura de oxiacetileno queman gas acetileno, $C_2H_2(g)$. Use la información de la tabla 8.2 para calcular $\Delta H°$ (en kilojoules) para la reacción de combustión del acetileno para producir $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$.

ESTRATEGIA

Escriba la ecuación balanceada, busque en la tabla 8.2 los calores de formación para cada reactivo y cada producto; después, efectúe el cálculo asegurándose de multiplicar cada $\Delta H°$ por el coeficiente dado en la ecuación balanceada. También recuerde que $\Delta H°_f(O_2) = 0$ kJ/mol.

SOLUCIÓN

La ecuación balanceada es

$$2\,C_2H_2(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 4\,CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

Los calores de formación necesarios son

$\Delta H°_f\,[C_2H_2(g)] = 226.7$ kJ/mol $\quad \Delta H°_f\,[H_2O(g)] = -241.8$ kJ/mol
$\Delta H°_f\,[CO_2(g)] = -393.5$ kJ/mol

El cambio de entalpía estándar para la reacción es

$$\Delta H° = [4\,\Delta H°_f\,(CO_2) + 2\,\Delta H°_f\,(H_2O)] - [2\,\Delta H°_f\,(C_2H_2)]$$
$$= (4\text{ moles})(-393.5\text{ kJ/mol}) + (2\text{ moles})(-241.8\text{ kJ/mol}) - (2\text{ moles})(226.7\text{ kJ/mol})$$
$$= -2511.0\text{ kJ}$$



▲ El acetileno se quema a temperaturas elevadas, lo que hace a la reacción útil para cortar y soldar hierro.

PROBLEMA 8.16 Use la información de la tabla 8.2 para calcular $\Delta H°$ (en kilojoules) para la reacción del amoniaco con O_2 para producir óxido nítrico (NO) y $H_2O(g)$, una etapa del proceso de Ostwald para la producción comercial de ácido nítrico.

PROBLEMA 8.17 Utilice la información de la tabla 8.2 para calcular $\Delta H°$ (en kilojoules) para la fotosíntesis de la glucosa ($C_6H_{12}O_6$) y O_2 a partir del CO_2 y H_2O líquida, reacción que llevan a cabo todas las plantas verdes.

8.11 ENERGÍAS DE DISOCIACIÓN DE ENLACE

El procedimiento descrito en la sección anterior para determinar calores de reacción a partir de calores de formación es útil, pero implica un problema: para aplicar el método se requiere conocer $\Delta H°_f$ para cada sustancia en una reacción. Esto, a la vez, implica que

es necesario hacer muchas mediciones, porque hay más de 30 millones de compuestos químicos conocidos. No obstante, en la práctica sólo se han determinado algunos miles de valores de ΔH°_f.

Para aquellas reacciones en las que no se dispone de datos suficientes de ΔH°_f que permitan hacer un cálculo exacto de ΔH°, es frecuente que sea posible estimar ΔH° utilizando el promedio de las **energías de disociación de enlace** (D) estudiadas en la sección 7.2. Aunque hasta este momento no la hemos estudiado, la energía de disociación de un enlace en realidad sólo es un cambio de entalpía estándar para una reacción y corresponde a la ruptura del enlace.

Para la reacción $X{-}Y \longrightarrow X + Y \qquad \Delta H^\circ = D =$ Energía de disociación de enlace

Cuando, por ejemplo, decimos que el Cl_2 tiene una energía de disociación de enlace D = 243 kJ/mol, queremos indicar que el cambio de entalpía estándar para la reacción $Cl_2(g) \rightarrow 2\ Cl(g)$ es ΔH° = 243 kJ. Las energías de disociación de enlace siempre son positivas, porque siempre debe aplicarse energía a los enlaces con la finalidad de romperlos.

Al aplicar la ley de Hess, es posible calcular un cambio de entalpía aproximado para cualquier reacción restando la suma de las energías de disociación de enlace en los productos de la suma de las energías de disociación de enlace en los reactivos:

$$\Delta H^\circ = D(\text{Enlaces de los reactivos}) - D(\text{Enlaces de los productos})$$

En la reacción del H_2 con el Cl_2 para producir HCl, por ejemplo, los reactivos tienen un enlace Cl–Cl y uno H–H, mientras que el producto tiene dos enlaces H–Cl.

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ HCl(g)$$

De acuerdo con los datos de la tabla 7.1 (página 225), la energía de disociación de enlace del Cl_2 es de 243 kJ/mol, la del H_2 es de 436 kJ/mol y la del HCl es de 432 kJ/mol. De esta forma, es posible calcular un cambio de entalpía estándar aproximado para la reacción.

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= D(\text{Enlaces de los reactivos}) - D(\text{Enlaces de los productos})\\ &= (D_{Cl\text{–}Cl} + D_{H\text{–}H}) - (2\ D_{H\text{–}Cl})\\ &= [(1\text{ mol})(243\text{ kJ/mol}) + (1\text{ mol})(436\text{ kJ/mol})] - (2\text{ moles})(432\text{ kJ/mol})\\ &= -185\text{ kJ}\end{aligned}$$

La reacción es exotérmica por aproximadamente 185 kJ.

Recuerde...

La **energía de disociación de enlace** es la energía que debe suministrarse para romper un enlace químico en una molécula aislada, por lo que es igual a la energía liberada cuando se forma el enlace.

(Sección 7.2)

EJEMPLO RESUELTO 8.10

USO DE LAS ENERGÍAS DE DISOCIACIÓN DE ENLACE PARA CALCULAR UN ΔH°

Utilice los datos de la tabla 7.1 para encontrar un ΔH° aproximado (en kilojoules) para la síntesis industrial del cloroformo por medio de la reacción del metano con Cl_2.

$$CH_4(g) + 3\ Cl_2(g) \longrightarrow CHCl_3(g) + 3\ HCl(g)$$

ESTRATEGIA

Identifique todos los enlaces en los reactivos y los productos, y busque en la tabla 7.1 las energías de disociación de enlace. Después, reste la suma de las energías de disociación de enlace en los productos de la suma de las energías de disociación de enlace en los reactivos, con la finalidad de encontrar el cambio de entalpía para la reacción.

SOLUCIÓN

Los reactivos tienen cuatro enlaces C–H y tres enlaces Cl—Cl; los productos, un enlace C–H, tres enlaces C–Cl y tres enlaces H–Cl. De la tabla 7.1, las energías de disociación de enlace son:

C–H	D = 410 kJ/mol	Cl–Cl	D = 243 kJ/mol
C–Cl	D = 330 kJ/mol	H–Cl	D = 432 kJ/mol

continúa en la siguiente página

La resta de las energías de disociación del enlace del producto de las energías de disociación de los reactivos da el cambio de entalpía para la reacción:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= [3\,D_{\text{Cl–Cl}} + 4\,D_{\text{C–H}}] - [D_{\text{C–H}} + 3\,D_{\text{H–Cl}} + 3\,D_{\text{C–Cl}}] \\ &= [(3\text{ moles})(243\text{ kJ/mol}) + (4\text{ moles})(410\text{ kJ/mol})] - [(1\text{ mol})(410\text{ kJ/mol}) \\ &\qquad + (3\text{ moles})(432\text{ kJ/mol}) + (3\text{ moles})(330\text{ kJ/mol})] \\ &= -327\text{ kJ}\end{aligned}$$

La reacción es exotérmica por aproximadamente 330 kJ.



Alcohol etílico

PROBLEMA 8.18 Utilice los datos de la tabla 7.1 para calcular un ΔH° aproximado (en kilojoules) para la síntesis industrial del alcohol etílico a partir del etileno: $C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightarrow C_2H_5OH(g)$.

PROBLEMA 8.19 Utilice los datos de la tabla 7.1 para calcular un ΔH° aproximado (en kilojoules) para la síntesis de la hidracina a partir del amoniaco: $2\,NH_3(g) + Cl_2(g) \rightarrow N_2H_4(g) + 2\,HCl(g)$.

8.12 COMBUSTIBLES FÓSILES, EFICIENCIA DEL COMBUSTIBLE Y CALORES DE COMBUSTIÓN

Seguramente la más conocida de todas las reacciones exotérmicas es aquella que tiene lugar cada vez que se enciende un termostato, se maneja un automóvil o se enciende un cerillo: la combustión de un combustible que contiene carbono y que, al reaccionar con el oxígeno, produce H_2O, CO_2 y calor. La energía liberada al quemar una sustancia se llama **calor de combustión**, o *entalpía de combustión*, ΔH°_c, que es tan sólo el cambio de entalpía estándar para la reacción de un mol de la sustancia con el oxígeno. El hidrógeno, por ejemplo, tiene $\Delta H^\circ_c = -285.8$ kJ/mol y el metano, $\Delta H^\circ_c = -890.3$ kJ/mol. Observe que el H_2O en el producto es líquido y no vapor.

$$H_2(g) + 1/2\,O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ_c = -285.8\text{ kJ/mol}$$
$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ_c = -890.3\text{ kJ/mol}$$

Para comparar la eficiencia de diferentes combustibles, es más útil calcular entalpías de combustión por gramo o por mililitro de sustancia, en vez de hacerlo por mol (tabla 8.3). Para aplicaciones en las que el peso es importante, como en los motores de los cohetes, el hidrógeno es ideal ya que su entalpía de combustión por gramo es la más elevada entre las de todos los combustibles conocidos. Para aplicaciones en las que el volumen es lo importante, como en los automóviles, es más eficiente una mezcla de *hidrocarburos* —compuestos de carbono e hidrógeno— como los de la gasolina, porque las entalpías de combustión por mililitro son relativamente altas. Dos ejemplos representativos son el octano y el tolueno.

TABLA 8.3 Propiedades termoquímicas de algunos combustibles

	Entalpía de combustión		
Combustible	**kJ/mol**	**kJ/g**	**kJ/mL**
Hidrógeno, H_2	−285.8	−141.8	−9.9*
Etanol, C_2H_5OH	−1367	−29.7	−23.4
Grafito, C	−393.5	−32.8	−73.8
Metano, CH_4	−890.3	−55.5	−30.8*
Metanol, CH_3OH	−726.4	−22.7	−17.9
Octano, C_8H_{18}	−5470	−47.9	−33.6
Tolueno, C_7H_8	−3910	−42.3	−36.7

*Calculada para el líquido comprimido a 0 °C

Con excepción del hidrógeno, todos los combustibles comunes son compuestos orgánicos cuya energía se deriva en última instancia del Sol a través de la fotosíntesis de los carbohidratos de las plantas verdes. Aunque los detalles son complejos, el resultado neto de la reacción fotosintética es la conversión de dióxido de carbono y agua en glucosa, $C_6H_{12}O_6$, más oxígeno. Una vez formada, la glucosa se convierte en celulosa y almidón, los que a la vez actúan como materiales estructurales para las plantas y como fuente de alimentos para los animales. La conversión es muy endotérmica, por lo que requiere una gran aportación de energía solar. Se ha estimado que la cantidad total anual de energía solar absorbida por la vegetación de la Tierra es de aproximadamente de 10^{19} kJ, cantidad suficiente para sintetizar 5×10^{14} kg de glucosa por año.

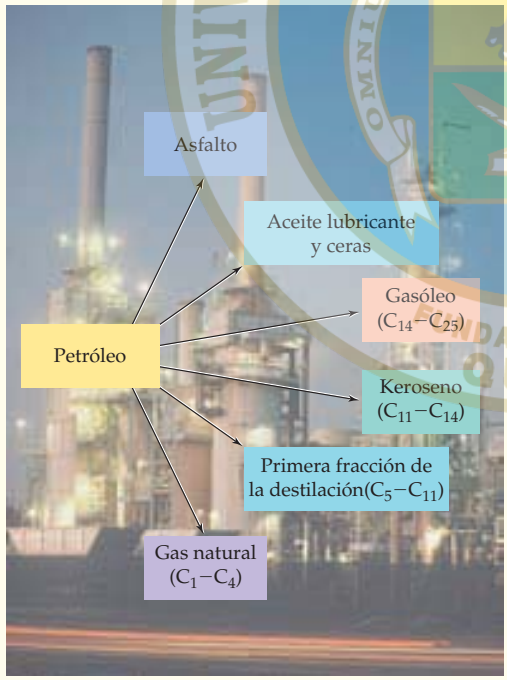
$$6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \qquad \Delta H^\circ = 2816\ \text{kJ}$$

Se piensa que los llamados *combustibles fósiles* que usamos más —carbón, gas natural y petróleo— son los remanentes del decaimiento de organismos de eras geológicas pasadas. Tanto el carbón como el petróleo son mezclas de compuestos de enorme complejidad. El carbón es sobre todo de origen vegetal, en tanto que muchos de los compuestos que contiene poseen una estructura similar a la del grafito (carbono puro). El petróleo es una mezcla líquida viscosa de hidrocarburos que son, sobre todo, de origen marino.

El carbón se quema como sale de la mina, pero el petróleo debe *refinarse* antes de usarlo. La refinación comienza con la *destilación*, la separación del petróleo crudo líquido en fracciones según sus puntos de ebullición (p eb). La primera fracción de la destilación (p eb de 30 a 200 °C) consiste en compuestos con 5 a 11 átomos de carbono por molécula; el keroseno (p eb de 175 a 300 °C) contiene compuestos con cadenas de 11 a 14 átomos de carbono; el gasóleo (p eb de 275 a 400 °C) contiene sustancias con 14 a 25 átomos de carbono, y los aceites lubricantes contienen todos los compuestos remanentes que se destilen. Queda un residuo de asfalto (figura 8.11).



▲ Gran parte del carbón se localiza cerca de la superficie de la Tierra y se obtiene por medio de la minería a cielo abierto.



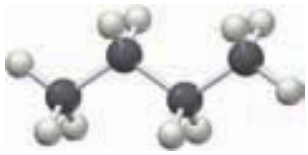
Las diferentes fracciones se agrupan de acuerdo con el número de átomos de carbono que contienen sus moléculas.

FIGURA 8.11
Productos de la refinación del petróleo.

A medida que los depósitos de petróleo del mundo se hagan más escasos, tendrán que hallarse otras fuentes de energía que lo sustituyan. El hidrógeno, aunque se quema con limpieza y es relativamente poco contaminante, tiene dos desventajas: poca disponibilidad

y baja entalpía de combustión por mililitro. El etanol y el metanol parecen buenas elecciones actuales como combustibles alternativos, porque su producción es barata y sus entalpías de combustión son razonables. El etanol se produce a partir de la descomposición de la madera en celulosa y glucosa, en tanto que su fermentación es posterior. El metanol se produce directamente del gas natural en un proceso de dos etapas:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3\,H_2(g)$$
$$CO(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(l)$$



Butano

PROBLEMA 8.20 El butano líquido (C_4H_{10}), combustible usado en muchos encendedores desechables, tiene $\Delta H^\circ_f = -147.5$ kJ/mol y densidad de 0.579 g/mL. Escriba una ecuación balanceada para la combustión del butano; use la ley de Hess para calcular la entalpía de combustión en kJ/mol, kJ/g y kJ/mL.

8.13 INTRODUCCIÓN A LA ENTROPÍA

Al principio de este capítulo se dijo que los procesos químicos y los físicos ocurrían de manera espontánea sólo si el estado final era más estable que el inicial, y que la liberación de energía térmica es un factor importante para determinar la estabilidad. No obstante, al mismo tiempo hemos visto que algunos procesos ocurren aun si absorben energía, en vez de liberarla. Por ejemplo, la reacción endotérmica del hidróxido de bario octahidratado con el cloruro de amonio, que se ilustra en la figura 8.6, absorbe 80.3 kJ de energía en forma de calor ($\Delta H^\circ = +80.3$ kJ) y deja el ambiente tan frío que la humedad se congela en el exterior del recipiente.

$$Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O(s) + 2\,NH_4Cl(s) \longrightarrow BaCl_2(ac) + 2\,NH_3(ac) + 10\,H_2O(l)$$
$$\Delta H^\circ = +80.3 \text{ kJ}$$

Otro ejemplo de un proceso que tiene lugar en forma espontánea y absorbe energía es el que ocurre cada vez que se derrite un cubo de hielo. A una temperatura de 0 °C, el hielo absorbe energía de los alrededores de manera espontánea para pasar de ser agua sólida a agua líquida.

¿Qué es lo que sucede? Como la reacción del hidróxido de bario octahidratado con el cloruro de amonio, junto con el cubo de hielo que se funde, absorben energía térmica espontáneamente, debe haber algún factor, además de la energía, que determina si ocurre o no un proceso. En este momento sólo veremos, en forma breve, este factor adicional, pero en el capítulo 16 lo volveremos a estudiar con más profundidad.



▲ Deslizarse por la nieve cuesta abajo es un proceso espontáneo que, una vez comenzado, continúa por sí solo. Subir el trineo por la colina es un proceso no espontáneo que requiere un suministro continuo de energía.

Antes de explorar más a fondo la situación, es importante comprender el significado en química de la palabra *espontáneo*, que no es el mismo del lenguaje cotidiano. En química, un **proceso espontáneo** es aquel que una vez iniciado sigue por sí solo sin ninguna influencia externa. No es necesario que el cambio ocurra con rapidez, como un resorte que salta o una roca que rueda cuesta abajo. También sucede en forma lenta, como la oxidación gradual de un puente de hierro o de un automóvil abandonado. En contraste, un proceso *no espontáneo* tiene lugar sólo en presencia de una influencia externa continua. Habrá que suministrar energía continuamente para comprimir un resorte o empujar una roca cuesta arriba. Cuando la influencia externa se detiene, el proceso también lo hace. Lo contrario de cualquier proceso espontáneo, siempre es uno no espontáneo.

¿Qué tiene en común la reacción del hidróxido de bario octahidratado con la fusión de un cubo de hielo que permite que los dos procesos tengan lugar espontáneamente, aun si absorben energía? *La característica común de estos y todos los demás procesos que absorben energía y ocurren de manera espontánea es un incremento en la aleatoriedad molecular del sistema*. Las ocho moléculas de agua unidas con rigidez en el cristal de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ se sueltan y comienzan a moverse con libertad, al azar, en el producto líquido acuoso. De manera similar, las moléculas de H_2O bien unidas en el hielo pierden su orden cristalino y se mueven libremente en el agua líquida.

La aleatoriedad molecular en un sistema se llama **entropía (*S*)** del sistema. La entropía tiene las unidades J/K (no kJ/K) y es una cantidad que no puede determinarse para las sustancias puras, como se verá en la sección 16.5. Cuanto mayor sea el valor de *S*,

mayor será la aleatoriedad molecular de las partículas en el sistema. Por ejemplo, los gases tienen más aleatoriedad y mayor entropía que los líquidos, los cuales poseen más aleatoriedad y entropía que los sólidos (figura 8.12).

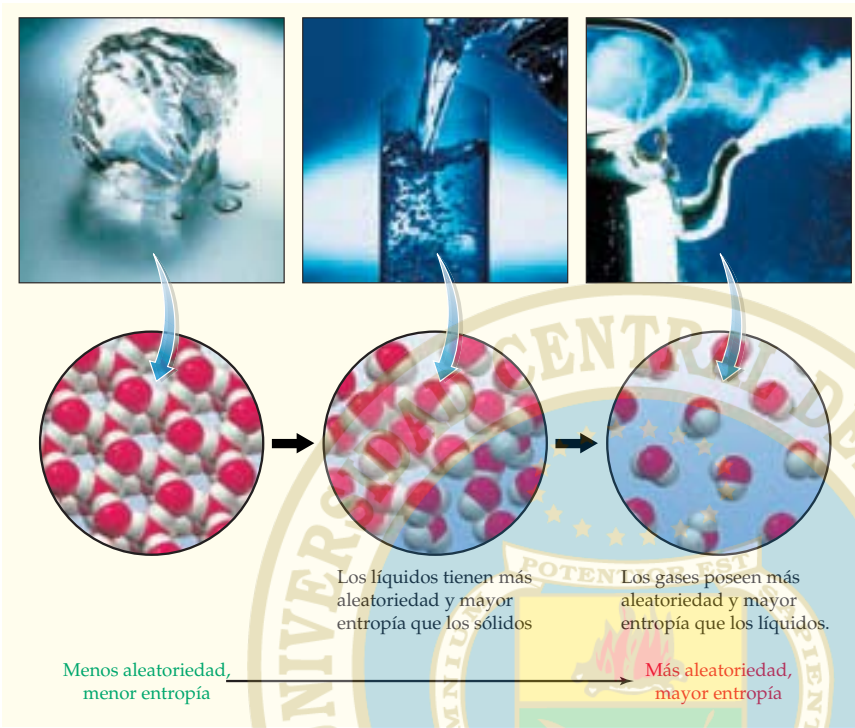


FIGURA 8.12
La entropía es una medida de la aleatoriedad molecular.

Un cambio en la entropía se representa como $\Delta S = S_{final} - S_{inicial}$. Cuando la aleatoriedad se incrementa, como sucede cuando reacciona el hidróxido de bario octahidratado o el hielo se derrite, ΔS tiene un valor positivo porque $S_{final} > S_{inicial}$. La reacción del $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O(s)$ con el $NH_4Cl(s)$ tiene $\Delta S° = +428$ J/K y la fusión del hielo tiene $\Delta S° = +22.0$ J/(K · mol). Cuando la aleatoriedad disminuye, ΔS es negativa porque $S_{final} < S_{inicial}$. El congelamiento del agua, por ejemplo, tiene $\Delta S° = -22.0$ J/(K . mol). (Como sucede con $\Delta H°$, el subíndice ° se utiliza en $\Delta S°$ para hacer referencia al cambio de entropía en una reacción en la que todos los productos y los reactivos están en sus estados estándar.)

Así, hay dos factores que determinan la espontaneidad de un cambio químico o uno físico en el sistema: una liberación o absorción de energía (ΔH) y un incremento o una disminución de la aleatoriedad molecular (ΔS). Para decidir si un proceso es espontáneo deben tomarse en cuenta los cambios tanto de la entalpía como de la entropía:

PROCESO ESPONTÁNEO Lo favorece la disminución de H (ΔH es negativo)
Lo favorece el incremento de S (ΔS es positivo)

PROCESO NO ESPONTÁNEO Lo favorece el incremento de H (ΔH es positivo)
Lo favorece la disminución de S (ΔS es negativo)

Observe que no se requiere que los dos factores operen en la misma dirección. Así, es posible que a un proceso lo *desfavorezca* la entalpía (ΔH es endotérmico, positivo), pero que a pesar de ello será espontáneo porque lo *favorece* mucho la entropía (ΔS es positivo). La fusión del hielo [$\Delta H° = +6.01$ kJ/mol; $\Delta S° = +22.0$ J/(K · mol)] es uno de estos procesos, igual que la reacción del hidróxido de bario octahidratado con el cloruro de amonio

($\Delta H° = +80.3$ kJ; $\Delta S° = +428$ J/K). En este último caso, tres moles de reactivos sólidos producen 10 moles de agua líquida, dos moles de amoniaco acuoso y tres moles de iones disueltos (un mol de Ba^{2+} y dos moles de Cl^{-+}), y como consecuencia un gran incremento de la aleatoriedad molecular.

$$\underbrace{Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O(s) + 2\,NH_4Cl(s)}_{\text{3 moles de reactivos sólidos}} \longrightarrow \underset{\substack{\uparrow\\ \text{3 moles de}\\ \text{iones disueltos}}}{BaCl_2(ac)} + \underset{\substack{\uparrow\\ \text{2 moles de}\\ \text{moléculas}\\ \text{disueltas}}}{2\,NH_3(ac)} + \underset{\substack{\uparrow\\ \text{10 moles de}\\ \text{moléculas}\\ \text{de agua líquida}}}{10\,H_2O(l)}$$

$\Delta H° = +80.3$ kJ ⟵ Desfavorable

$\Delta S° = +428$ J/K ⟵ Favorable

A la inversa, también es posible que un proceso se vea favorecido por la entalpía (ΔH es exotérmico, negativo), pero no es espontáneo, porque lo desfavorece mucho la entropía (ΔS es negativo). La conversión del agua líquida en hielo no es espontánea por arriba de 0 °C, por ejemplo, ya que el proceso resulta desfavorecido por la entropía [$\Delta S° = -22.0$ J/(K . mol)], aun cuando la entalpía lo favorece ($\Delta H° = -6.01$ kJ/mol).

EJEMPLO RESUELTO 8.11

PRONÓSTICO DEL SIGNO DE ΔS PARA UNA REACCIÓN

Pronostique si es probable que $\Delta S°$ sea positivo o negativo para cada una de las siguientes reacciones:

a) $H_2C{=}CH_2(g) + Br_2(g) \rightarrow BrCH_2CH_2Br(l)$

b) $2\,C_2H_6(g) + 7\,O_2(g) \rightarrow 4\,CO_2(g) + 6\,H_2O(g)$

ESTRATEGIA

Observe cada reacción y trate de pronosticar si la aleatoriedad molecular se incrementa o disminuye. Las reacciones que aumentan el número de moléculas gaseosas por lo general tienen un ΔS positivo, mientras que en aquellas que lo disminuyen es negativo.

SOLUCIÓN

a) La aleatoriedad molecular en el sistema disminuye cuando dos moles de reactivos gaseosos se combinan para dar un mol de producto líquido, por lo que la reacción tiene un $\Delta S°$ negativo.

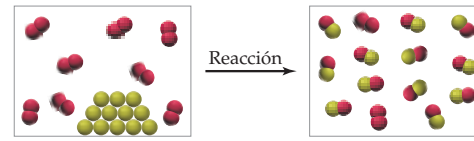
b) La aleatoriedad molecular en el sistema se incrementa cuando nueve moles de reactivos gaseosos dan 10 moles de productos gaseosos, por lo que la reacción tiene un $\Delta S°$ positivo.

PROBLEMA 8.21 El etano, C_2H_6, se prepara por medio de la reacción del acetileno, C_2H_2, con el hidrógeno:

$$C_2H_2(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$$

¿Esperaría que el $\Delta S°$ para la reacción fuera positivo o negativo? Explique su respuesta.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 8.22 ¿Qué es lo más probable para la reacción representada en la siguiente ilustración, que tenga un valor de $\Delta S°$ positivo o uno negativo? Explique su respuesta.



8.14 | INTRODUCCIÓN A LA ENERGÍA LIBRE

¿Cómo se ponderan las contribuciones relativas de los cambios en la entalpía (ΔH) y en la entropía (ΔS) en relación con la espontaneidad general del proceso? Para tomar en cuenta ambos factores al pronosticar la espontaneidad de una reacción química u otro proceso, se define una cantidad llamada **cambio de energía libre de Gibbs (ΔG),** $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Cambio en la energía libre — Calor de reacción — Temperatura (en kelvin) — Cambio en la entropía

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

El valor del cambio de energía libre, ΔG, determina si un proceso químico o uno físico ocurrirán de manera espontánea. Si ΔG tiene un valor negativo, el proceso es espontáneo; si ΔG vale 0, el proceso no es espontáneo ni falto de espontaneidad, sino que está en equilibrio; si ΔG posee un valor positivo, el proceso no es espontáneo.

$\Delta G < 0$ Proceso espontáneo

$\Delta G = 0$ Proceso en equilibrio: ni espontáneo ni no espontáneo

$\Delta G > 0$ Proceso no espontáneo

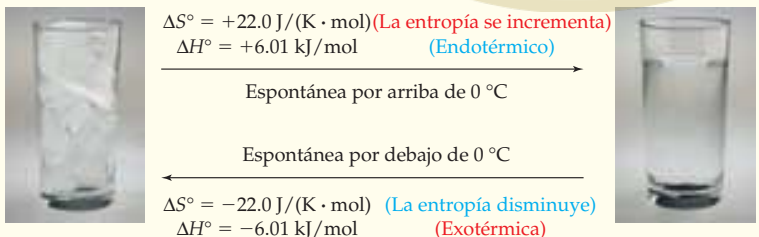
El hecho de que el término $T\Delta S$ en la ecuación de Gibbs de la energía libre dependa de la temperatura implica que algunos procesos serán espontáneos o no espontáneos, dependiendo de la temperatura. Por ejemplo, cuando la temperatura es baja, un ΔH desfavorable (positivo) tal vez sea mayor que un $T\Delta S$ favorable (positivo), aunque con una temperatura más alta el $T\Delta S$ quizá sea mayor. Así, un proceso endotérmico que no es espontáneo a temperatura baja puede hacerse espontáneo a mayor temperatura. Esto es, en efecto, lo que pasa en la transición hielo/agua. Con temperatura por debajo de 0 °C, la fusión del hielo no es espontánea, porque el ΔH es desfavorable y compensa al término favorable $T\Delta S$. Sin embargo, a temperatura por arriba de 0 °C, la fusión del hielo es espontánea, ya que el término favorable $T\Delta S$ compensa al desfavorable ΔH (figura 8.13). A 0 °C exactos, los dos términos están balanceados.

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

A −10 °C (263 K):
$$\Delta G^\circ = 6.01\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (263\ \text{K})\left(0.0220\ \frac{\text{kJ}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right) = +0.22\ \text{kJ/mol}$$

A 0 °C (273 K):
$$\Delta G^\circ = 6.01\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (273\ \text{K})\left(0.0220\ \frac{\text{kJ}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right) = 0.00\ \text{kJ/mol}$$

A +10 °C (283 K):
$$\Delta G^\circ = 6.01\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (283\ \text{K})\left(0.0220\ \frac{\text{kJ}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right) = -0.22\ \text{kJ/mol}$$



Por debajo de 0 °C, el término de la entalpía ΔH domina al de la entropía $T\Delta S$ en la ecuación de la energía libre, por lo que la congelación es espontánea.

A 0 °C, los términos de la entropía y la entalpía están balanceados con exactitud.

Por arriba de 0 °C, el término de la entropía domina al de la entalpía, por lo que la fusión es espontánea.

FIGURA 8.13
La fusión del hielo se ve desfavorecida por la entalpía ($\Delta H > 0$), pero favorecida por la entropía ($\Delta S > 0$). La congelación del agua es favorecida por la entalpía ($\Delta H < 0$), pero desfavorecida por la entropía ($\Delta S < 0$).

Un ejemplo de reacción química en la que la temperatura controla la espontaneidad es la del carbono con el agua para producir monóxido de carbono e hidrógeno. La reacción tiene un término ΔH desfavorable (positivo), pero uno $T\Delta S$ favorable (positivo) porque la aleatoriedad se incrementa cuando un sólido y un mol de gas se convierten en dos moles de gas.

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g) \qquad \begin{matrix} \Delta H^\circ = +131 \text{ kJ} & \textbf{Desfavorable} \\ \Delta S^\circ = +134 \text{ J/K} & \textbf{Favorable} \end{matrix}$$

Si el carbono y el agua se mezclan a temperatura ambiente, no ocurre ninguna reacción porque el término ΔH desfavorable compensa al favorable $T\Delta S$. Sin embargo, a aproximadamente 978 K (705 °C) la reacción se vuelve espontánea porque el término $T\Delta S$ favorable se hace mayor que el desfavorable ΔH. Por debajo de 978 K, ΔG tiene un valor positivo; a 978 K, $\Delta G = 0$; por arriba de 978 K, ΔG tiene un valor negativo. (El cálculo no es exacto porque los valores de ΔH y ΔS varían algo con la temperatura.)

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

$$\text{A 695 °C (968 K):} \quad \Delta G^\circ = 131 \text{ kJ} - (968 \text{ K})\left(0.134 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}\right) = +1 \text{ kJ}$$

$$\text{A 705 °C (978 K):} \quad \Delta G^\circ = 131 \text{ kJ} - (978 \text{ K})\left(0.134 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}\right) = 0 \text{ kJ}$$

$$\text{A 715 °C (988 K):} \quad \Delta G^\circ = 131 \text{ kJ} - (988 \text{ K})\left(0.134 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}\right) = -1 \text{ kJ}$$

La reacción del carbono con el agua es, de hecho, el primer paso del proceso industrial para la fabricación de metanol (CH_3OH). A medida que se agoten los suministros de gas natural y petróleo, esta reacción tal vez cobre importancia para la manufactura de combustibles sintéticos.

Un proceso se encuentra en equilibrio cuando está balanceado entre ser espontáneo y no serlo, es decir, cuando $\Delta G = 0$ y es desfavorable energéticamente para ir de los reactivos a los productos, o de los productos a los reactivos. De esta forma, en el punto de equilibrio es posible plantear la ecuación

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \qquad \textbf{En equilibrio}$$

Al resolverla para T, se obtiene

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

que permite calcular la temperatura a la que ocurre un cambio de comportamiento entre la espontaneidad y la carencia de ésta. Empleando valores conocidos de ΔH° y ΔS° para la fusión hielo, por ejemplo, se determina que el punto en el que el agua líquida y el hielo sólido están en equilibrio es el siguiente:

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{6.01 \text{ kJ}}{0.0220 \dfrac{\text{kJ}}{\text{K}}} = 273 \text{ K} = 0 \text{ °C}$$

No sorprende que el punto de equilibrio hielo/agua sea 273 K o 0 °C, que es el punto de fusión del hielo.

Asimismo, la temperatura a la que la reacción del carbono con el agua cambia entre lo espontáneo y lo que no lo es de 978 K o 705 °C.

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{131 \text{ kJ}}{0.134 \dfrac{\text{kJ}}{\text{K}}} = 978 \text{ K}$$

Esta sección y la precedente sólo son una introducción a la entropía y la energía libre. En el capítulo 16 volveremos a estos dos temas tan importantes para un análisis mucho más profundo de ellos.

EJEMPLO RESUELTO 8.12

USO DE LA ECUACIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE PARA CALCULAR UNA TEMPERATURA DE EQUILIBRIO

La cal (CaO) se produce por calentamiento de la caliza ($CaCO_3$) para liberar CO_2 gaseoso. En condiciones estándar a 25 °C, ¿la reacción es espontánea? Calcule la temperatura a la que la reacción se vuelve espontánea.

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = 178.3 \text{ kJ}; \ \Delta S^\circ = 160 \text{ J/K}$$

ESTRATEGIA

La espontaneidad de la reacción a una temperatura dada se obtiene al determinar si ΔG es positivo o negativo a esa temperatura. El punto de cambio entre lo espontáneo y lo que no lo es se calcula al establecer $\Delta G = 0$ y despejar T.

SOLUCIÓN

A 25 °C (298 K), se tiene que

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 178.3 \text{ kJ} - (298 \text{ K})\left(0.160 \ \frac{\text{kJ}}{\text{K}}\right) = +130.6 \text{ kJ}$$

Como a esta temperatura ΔG es positivo, la reacción no es espontánea.

El punto de cambio entre la espontaneidad y la falta de ésta es aproximadamente:

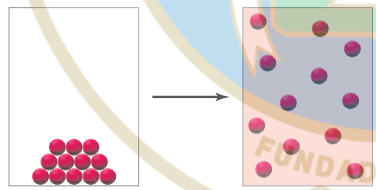
$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{178.3 \text{ kJ}}{0.160 \ \frac{\text{kJ}}{\text{K}}} = 1114 \text{ K}$$

La reacción se vuelve espontánea alrededor de 1114 K (841 °C).

EJEMPLO RESUELTO DE CONCEPTO CLAVE 8.13

PRONÓSTICO DE LOS SIGNOS DE ΔH, ΔS Y ΔG PARA UNA REACCIÓN

Para la siguiente transformación que no es espontánea, ¿cuáles son los signos de ΔH, ΔS y ΔG?



ESTRATEGIA

En primer lugar, hay que determinar qué clase de proceso está representado en el dibujo. Después, hay que determinar si ese proceso incrementa o disminuye la entropía del sistema, así como si es exotérmico o endotérmico.

SOLUCIÓN

El dibujo muestra partículas ordenadas en un sólido que se sublima para dar un gas. La formación de un gas a partir de un sólido incrementa la aleatoriedad molecular, por lo que ΔS es positivo. Además, como se dijo que el proceso no es espontáneo, ΔG también es positivo. Puesto que el proceso es favorecido por ΔS (positivo), pero no es espontáneo, ΔH debe ser desfavorable (positivo). Lo anterior tiene sentido porque la conversión de un sólido en líquido o gas requiere energía y siempre es endotérmica.

PROBLEMA 8.23 ¿Cuál de las siguientes reacciones son espontáneas en condiciones estándar a 25 °C? ¿Cuáles no lo son?

a) $AgNO_3(ac) + NaCl(ac) \rightarrow AgCl(s) + NaNO_3(ac)$; $\Delta G^\circ = -55.7$ kJ

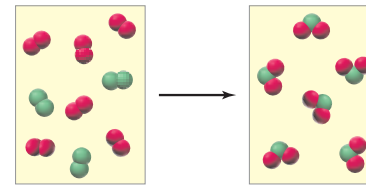
b) $2\,C(s) + 2\,H_2(g) \rightarrow C_2H_4(g)$; $\Delta G^\circ = 68.1$ kJ

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SAPIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

PROBLEMA 8.24 El proceso Haber para la síntesis industrial del amoniaco en las condiciones estándar a 25 °C, ¿es espontáneo o no lo es? ¿A qué temperatura (°C) ocurre el cambio?

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g) \qquad \Delta H° = -92.2\ \text{kJ};\ \Delta S° = -199\ \text{J/K}$$

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 8.25 La siguiente reacción es exotérmica:



a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción.
b) ¿Cuáles son los signos de ΔH y ΔS para la reacción?
c) ¿Es probable que la reacción sea espontánea sólo a temperaturas bajas, sólo a altas, o a todas las temperaturas? Explique su respuesta.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

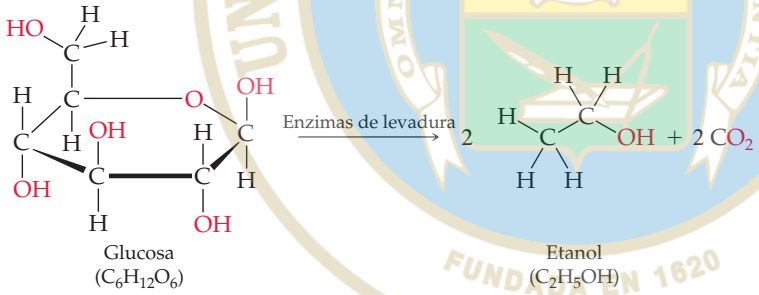
Biocombustibles

La era del petróleo comenzó en agosto de 1859, cuando se perforó el primer pozo cerca de Titusville, Pennsylvania. Desde entonces, se han utilizado en todo el mundo aproximadamente 1.2×10^{12} barriles de petróleo, sobre todo como combustible para los automóviles (1 barril = 42 galones).

Nadie sabe en realidad cuánto petróleo queda en la Tierra. El consumo mundial actual es de aproximadamente 3.1×10^{10} barriles por año, en tanto que las reservas conocidas recuperables, según las estimaciones, son de 1.1×10^{12} barriles. Esto significa que a la tasa de consumo actual las reservas de petróleo que se conocen se agotarán aproximadamente en 35 años. Seguramente se descubrirán reservas adicionales, pero el ritmo de consumo también aumentará en las décadas por venir, lo que hace que sea muy inexacto cualquier pronóstico de la cantidad que queda disponible. Sólo se sabe algo con certeza: la cantidad de petróleo restante *es finita*, por lo que se *terminará* en algún momento, cualquiera que éste sea. Entonces, se necesitan combustibles alternativos.

De los distintos combustibles alternativos explorados hasta hoy, los *biocombustibles* —aquellos que se derivan de organismos vivos recientes tales como árboles, maíz, caña de azúcar y semillas de colza— parecen prometedores en particular porque son renovables y más parecidos al carbón que los combustibles fósiles. Es decir, la cantidad de CO_2 liberada al ambiente durante la manufactura y la combustión de un biocombustible es similar a la cantidad de CO_2 retirado del ambiente con la fotosíntesis durante el crecimiento de las plantas.

Los dos biocombustibles que reciben la mayor atención en el presente son el etanol y el biodiesel. El etanol (a veces llamado bioetanol, para aumentar su atractivo) es simple alcohol etílico, la misma sustancia que se encuentra en las bebidas alcohólicas y se produce de igual modo, por fermentación de levadura catalizada del azúcar de la glucosa.



Glucosa ($C_6H_{12}O_6$)

Etanol (C_2H_5OH)

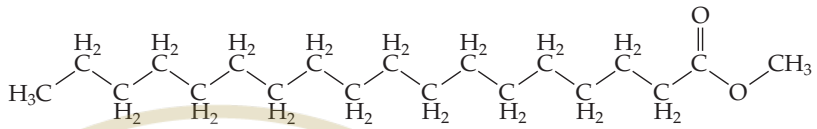
La única diferencia entre el etanol que se bebe y el combustible es la fuente del azúcar. El etanol que se bebe proviene sobre todo de la fermentación del azúcar de las uvas (para el vino) o de granos (para los licores destilados), mientras que el etanol combustible se obtiene principalmente de la fermentación de la caña de azúcar o del maíz. Sin embargo, en la actualidad se hacen muchas investigaciones para desarrollar métodos económicos para convertir productos agrícolas de celulosa y desperdicios en azúcares susceptibles de fermentarse.



▲ El combustible de origen vegetal a partir de las semillas de colza es el mejor candidato para la producción a gran escala de biocombustibles.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIA UNUM SCIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

El biodiesel consiste principalmente en compuestos orgánicos llamados *metil ésteres de cadena larga*, que se producen por reacción de aceites vegetales comunes con alcohol metílico en presencia de un catalizador ácido o básico. Cualquier aceite vegetal se puede usar, aunque los más comunes son el aceite de colza y el de soya. Una vez formado, el biodiesel se mezcla en una concentración de hasta 30% con diesel combustible procedente del petróleo para usarlo en automóviles.



Un metil éster de cadena larga común del biodiesel

PROBLEMA 8.26 Escriba las ecuaciones balanceadas para las reacciones de combustión del etanol (C_2H_6O) y biodiesel ($C_{19}H_{38}O_2$) con oxígeno para dar CO_2 y H_2O. ¿Cuál de los dos combustibles piensa usted que tiene la entalpía de combustión más favorable (más negativa) por gramo? Explique su respuesta.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

RESUMEN

La **energía** es *cinética* o *potencial*. La **energía cinética (E_C)** es la energía de movimiento; su valor depende tanto de la masa, m, como de la velocidad, v, de un objeto, de acuerdo con la ecuación $E_C = (1/2)mv_2$. La **energía potencial (E_P)** es la que está almacenada en un objeto en virtud de su posición, o en una sustancia química, por su composición. El **calor** es la energía térmica transmitida entre dos objetos como resultado de una diferencia de temperatura, mientras que **temperatura** es una medición de la energía cinética del movimiento molecular.

De acuerdo con la **ley de la conservación de la energía**, también conocida como **primera ley de la termodinámica**, la energía no se crea ni se destruye. De esta forma, la energía total de un sistema aislado es constante. La **energía interna (E)** total de un sistema —la suma de todas las energías cinéticas y potenciales para cada partícula del sistema— es una **función de estado**, porque su valor sólo depende de la condición presente del sistema, no de la forma en que llegó a ella.

Se define **trabajo (w)** como la distancia multiplicada por la fuerza que produce el movimiento. En química, la mayor parte del trabajo es de expansión (trabajo PV), realizado como resultado de un cambio de volumen durante una reacción cuando las moléculas que constituyen el aire son empujadas hacia los lados del recipiente de reacción. El trabajo efectuado por un gas en expansión está dado por la ecuación $w = P\Delta V$, donde P es la presión contra la que el sistema debe empujar y ΔV es el cambio de volumen del sistema.

El cambio total de energía interna que tiene lugar durante una reacción es la suma del calor transferido (q) y el trabajo realizado ($-P\Delta V$). La ecuación

$$\Delta E = q + (-P\Delta V) \quad \text{o} \quad q = \Delta E + P\Delta V = \Delta H$$

donde ΔH es el **cambio de entalpía** del sistema, es fundamental en termoquímica. En general, el término $P\Delta V$ es mucho menor que ΔE, por lo que el cambio total de energía interna de un sistema en el que ocurre una reacción es aproximadamente igual a ΔH, también llamado **calor de reacción**. Las reacciones que tienen un ΔH negativo son **exotérmicas**, ya que el sistema libera energía calorífica, en tanto que las reacciones con ΔH positivo son **endotérmicas**, porque el sistema absorbe energía en forma de calor.

Como la entalpía es una función de estado, ΔH es el mismo, sin importar la trayectoria que hayan tomado reactivos y productos. Así, la suma de los cambios de entalpía para las etapas individuales en una reacción es igual al cambio total de entalpía de toda la reacción, relación que se conoce como **ley de Hess**, mediante la cual es posible calcular los cambios generales de entalpía para etapas individuales que no se pueden medir en forma directa. La ley de Hess también hace posible calcular el cambio de entalpía de cualquier reacción si se conocen los calores de estándar formación ($\Delta H°_f$) para reactivos y productos. El **calor estándar de formación** es el cambio de entalpía para la formación hipotética de un mol de sustancia en su **estado estándar** a partir de las formas más estables de los elementos constituyentes en sus estados estándar (presión de 1 atm y una temperatura específica, por lo general de 25 °C).

Además de la entalpía, la **entropía (S)** —la medición de la cantidad de aleatoriedad molecular del sistema— también es importante para determinar si un proceso dado ocurrirá de manera espontánea. Los cambios en la entalpía y la entropía definen juntos al **cambio de energía libre de Gibbs (ΔG)**, de acuerdo con la ecuación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Si ΔG es negativo, la reacción es **espontánea**; si ΔG es positivo, la reacción no es espontánea.

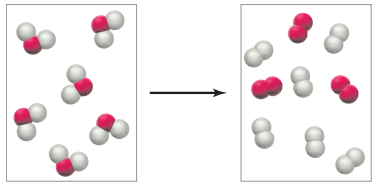
TÉRMINOS CLAVE

calor *275*
calor de combustión *296*
calor de reacción *281*
calor específico *287*
calor estándar de formación ($\Delta H°_f$) *292*
cambio de energía libre de Gibbs (ΔG) *301*
cambio de entalpía (ΔH) *281*
capacidad calorífica (C) *286*
capacidad calorífica molar (C_m) *287*
energía *273*
energía cinética (Ec) *273*
energía interna (E) *276*
energía potencial (E_p) *273*
entalpía (H) *281*
entalpía estándar de la reacción ($\Delta H°$) *282*
entropía (S) *298*
estado termodinámico estándar *282*
función de estado *277*
ley de Hess *289*
ley de la conservación de la energía *274*
primera ley de la termodinámica *276*
proceso espontáneo *298*
reacción endotérmica *284*
reacción exotérmica *284*
sublimación *283*
temperatura *275*
termoquímica *273*
trabajo (w) *278*

PROBLEMAS DE CONCEPTOS CLAVE

Los problemas 8.1 a 8.26 aparecen en el interior del capítulo.

8.27 La siguiente reacción es exotérmica

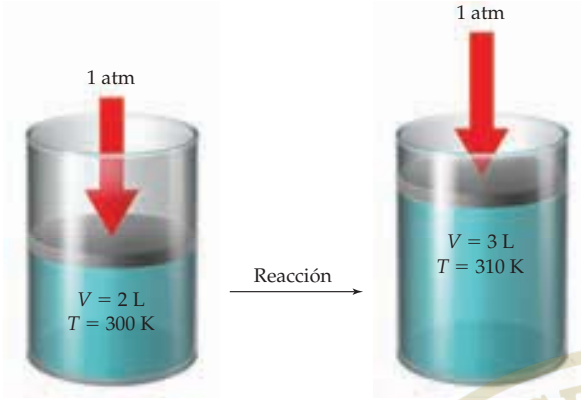


a) Escriba la ecuación balanceada para la reacción (las esferas rojas representan a los átomos A y las esferas de color marfil, a los átomos B).

b) ¿Cuáles son los signos (+ o −) de ΔH y ΔS para la reacción?

c) ¿Es probable que la reacción sea espontánea sólo a temperaturas bajas, sólo a temperaturas altas o a cualquier temperatura?

8.28 Imagine una reacción que da como resultado un cambio tanto en el volumen como en la temperatura.



a) ¿Se realizó algún trabajo? Si así fuera, ¿su signo es positivo o negativo?

b) ¿Hubo un cambio en la entalpía? Si así fuera, ¿cuál es el signo de ΔH? ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?

8.29 Vuelva a dibujar el siguiente diagrama para que represente la situación en que el sistema a) ganó trabajo y b) perdió trabajo.



8.30 El acetileno, C_2H_2, reacciona con el H_2 en dos etapas para producir etano, CH_3CH_3:

$$\begin{array}{lll} (1) & HC{\equiv}CH + H_2 \longrightarrow CH_2{=}CH_2 & \Delta H^\circ = -174.4 \text{ kJ} \\ (2) & CH_2{=}CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_3CH_3 & \Delta H^\circ = -137.0 \text{ kJ} \\ \text{Neta} & HC{\equiv}CH + 2\,H_2 \longrightarrow CH_3CH_3 & \Delta H^\circ = -311.4 \text{ kJ} \end{array}$$

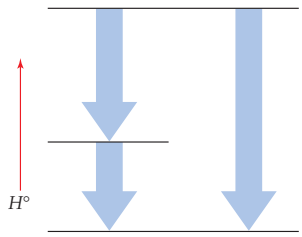


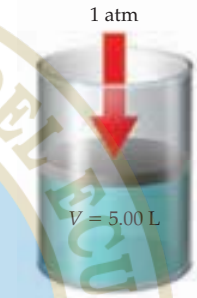
Diagrama de la ley de Hess

¿Cuál flecha del diagrama de la ley de Hess corresponde a qué etapa y cuál corresponde a la reacción neta? ¿Dónde se localizan los reactivos en el diagrama y dónde los productos?

8.31 Dibuje un diagrama de la ley de Hess similar al del problema 8.30 para la reacción del alcohol etílico (CH_3CH_2OH) con oxígeno para producir ácido acético (CH_3CO_2H).

$$\begin{array}{lll} (1) & CH_3CH_2OH(l) + 1/2\,O_2(g) \longrightarrow & \\ & \qquad CH_3CHO(g) + H_2O(l) & \Delta H^\circ = -174.2 \text{ kJ} \\ (2) & CH_3CHO(g) + 1/2\,O_2(g) \longrightarrow & \\ & \qquad CH_3CO_2H(l) & \Delta H^\circ = -318.4 \text{ kJ} \\ \text{Neta} & CH_3CH_2OH(l) + O_2(g) \longrightarrow & \\ & \qquad CH_3CO_2H(l) + H_2O(l) & \Delta H^\circ = -492.6 \text{ kJ} \end{array}$$

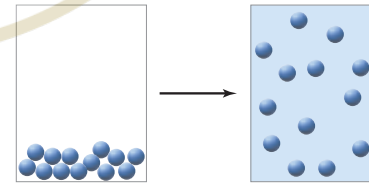
8.32 Se lleva a cabo una reacción en un cilindro cubierto por un pistón movible, como se ilustra a continuación. El volumen inicial es de $V = 5.00$ L; además, el aparato se mantiene a temperatura y presión constantes. Si se supone que $\Delta H = -35.0$ kJ y $\Delta E = -34.8$ kJ, vuelva a dibujar el pistón para mostrar su posición después de la reacción. ¿V se incrementa, disminuye o permanece igual?



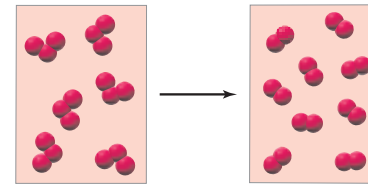
8.33 El siguiente dibujo ilustra una reacción del tipo $A \rightarrow B + C$, donde las esferas de distinto color representan diferentes estructuras moleculares. Suponga que la reacción tiene $\Delta H^\circ = +55$ kJ. ¿Es probable que la reacción sea espontánea en todas las temperaturas, no espontánea a cualquier temperatura o espontánea a algunas y no espontánea a otras? Explique su respuesta.



8.34 ¿Cuáles son los signos de ΔH, ΔS y ΔG para el siguiente cambio espontáneo? Justifique su respuesta.



8.35 La siguiente reacción de moléculas A_3 es espontánea:



a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción.

b) ¿Cuáles son los signos de ΔH, ΔS y ΔG para la reacción? Explique su respuesta.

PROBLEMAS POR SECCIONES

Calor, trabajo y energía (secciones 8.1 a 8.4)

8.36 ¿Cuál es la diferencia entre calor y temperatura? ¿Entre trabajo y energía? ¿Entre energía cinética y energía potencial?

8.37 ¿Qué es la *energía interna*?

8.38 ¿Cuál tiene más energía cinética, un automóvil de 1400 kg que se desplaza a 115 km/h, o un camión de 12,000 kg que se desplaza a 38 km/h?

8.39 Suponga que la energía cinética de un vehículo de 1400 kg que se desplaza a 115 km/h (problema 8.38) pudiera convertirse por completo en calor. ¿Qué cantidad de agua se calentaría de 20 °C a 50 °C con la energía del vehículo?

8.40 Calcule el trabajo realizado (en joules) por una reacción química si el volumen se incrementara de 3.2 L a 3.4 L, contra una presión externa constante de 3.6 atm. ¿Cuál es el signo del cambio de energía?

8.41 La adición de H_2 a enlaces dobles C=C es una reacción importante usada en la preparación de margarina a partir de aceites vegetales. Si reaccionan 50.0 mL de H_2 y 50.0 mL de etileno (C_2H_4) a 1.5 atm, el producto etano (C_2H_6) tiene un volumen de 50.0 mL. Calcule el trabajo PV realizado e indique la dirección del flujo de energía.

$$C_2H_4(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$$

Energía y entalpía (secciones 8.5 a 8.7)

8.42 ¿Cuál es la diferencia entre el cambio en la energía interna, ΔE, y el cambio en la entalpía, ΔH? ¿Cuál de los dos se mide a presión constante y cuál a volumen constante?

8.43 ¿Cuál es el signo de ΔH para una reacción exotérmica? ¿Y para una reacción endotérmica?

8.44 ¿En qué circunstancias son ΔE y ΔH esencialmente iguales?

8.45 ¿Cuál de los siguientes tiene la mayor entalpía y cuál la menor a una temperatura dada: $H_2O(s)$, $H_2O(l)$ o $H_2O(g)$? Explique su respuesta.

8.46 El cambio en la entalpía para la reacción de 50.0 mL de etileno con 50.0 mL de H_2 a una presión de 1.5 atm (problema 8.41) es $\Delta H = -0.31$ kJ. ¿Cuál es el valor de ΔE?

8.47 Suponga que una reacción particular implica 244 kJ de calor, y 35 kJ de trabajo PV son ganados por el sistema. ¿Cuáles son los valores de ΔE y ΔH para el sistema? ¿Y para los alrededores?

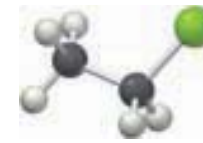
8.48 La reacción del acetileno con el oxígeno, que se utiliza para soldar metales, tiene un $\Delta H° = -1255.5$ kJ:

$$C_2H_2(g) + 5/2\ O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) + 2\ CO_2(g) \qquad \Delta H° = -1255.5 \text{ kJ}$$

¿Cuánto trabajo PV se realiza (en kilojoules) y cuál es el valor de ΔE (en kilojoules) para la reacción de 6.50 g de acetileno a presión atmosférica, si el cambio de volumen es de −2.80 L?

8.49 El cloruro de etilo (C_2H_5Cl), una sustancia usada como anestésico tópico, se prepara mediante la reacción del etileno con el cloruro de hidrógeno:

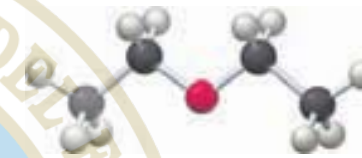
$$C_2H_4(g) + HCl(g) \longrightarrow C_2H_5Cl(g) \qquad \Delta H° = -72.3 \text{ kJ}$$



Cloruro de etilo

¿Cuánto trabajo PV se realiza (en kilojoules) y cuál es el valor de ΔE (en kilojoules) si se permite que reaccionen 89.5 g de etileno y 125 g de HCl a presión atmosférica, y el cambio de volumen es de −71.5 L?

8.50 El "éter" usado como agente anestésico, es el dietil éter, $C_4H_{10}O$. Su calor de vaporización es +26.5 kJ/mol en su punto de ebullición. ¿Cuánta energía (en kilojoules) se requiere para convertir de líquido a vapor 100 mL de dietil éter en su punto de ebullición si su densidad es de 0.7138 g/mL?



Dietil éter

8.51 ¿Cuánta energía (en kilojoules) se requiere para convertir de líquido a vapor 100 mL de agua en su punto de ebullición y cómo se compara esto con el resultado calculado en el problema 8.50 para el dietil éter? [$\Delta H_{vap}(H_2O) = +40.7$ kJ/mol]

8.52 El aluminio metálico reacciona con el cloro con una emisión espectacular de chispas:

$$2\ Al(s) + 3\ Cl_2(g) \longrightarrow 2\ AlCl_3(s) \qquad \Delta H° = -1408.4 \text{ kJ}$$

¿Cuánto calor (en kilojoules) se libera con la reacción de 5.00 g de Al?

8.53 ¿Cuánto calor (en kilojoules) se libera o absorbe en la reacción de 1.00 g de Na con H_2O? ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?

$$2\ Na(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ NaOH(ac) + H_2(g) \qquad \Delta H° = -368.4 \text{ kJ}$$

8.54 ¿Cuánto calor (en kilojoules) se libera o absorbe en la reacción de 2.50 g de Fe_2O_3 con suficiente monóxido de carbono para producir hierro metálico? ¿El proceso es exotérmico o endotérmico?

$$Fe_2O_3(s) + 3\ CO(g) \longrightarrow 2\ Fe(s) + 3\ CO_2(g) \qquad \Delta H° = -24.8 \text{ kJ}$$

8.55 ¿Cuánto calor (en kilojoules) se libera o absorbe en la reacción de 233.0 g de óxido de calcio con suficiente carbono para producir carburo de calcio? ¿El proceso es exotérmico o endotérmico?

$$CaO(s) + 3\ C(s) \longrightarrow CaC_2(s) + CO(g) \qquad \Delta H° = 464.8 \text{ kJ}$$

Calorimetría y capacidad calorífica (sección 8.8)

8.56 ¿Cuál es la diferencia entre capacidad calorífica y calor específico?

8.57 ¿Una medición efectuada en una bomba calorimétrica da un valor de ΔH o de ΔE? Explique su respuesta.

8.58 El sodio metálico en ocasiones se utiliza como agente enfriador en unidades de intercambio de calor en virtud de su relativamente alta capacidad calorífica molar de 28.2 J/(mol · °C). ¿Cuál es el calor específico del sodio en J/(g . °C)?

8.59 El titanio metálico se usa como material estructural en muchas aplicaciones de alta tecnología, como en los motores a reacción. ¿Cuál es el calor específico del titanio en J/(g · °C) si se requieren 89.7 J para elevar en 5.20 °C la temperatura de un bloque de 33.0 g? ¿Cuál es la capacidad calorífica molar del titanio en J/(mol · °C)?

8.60 Cuando se agregan 1.045 g de CaO a 50.0 mL de agua a 25.0 °C en un calorímetro, la temperatura del agua se incrementa a 32.3 °C. Si se supone que el calor específico de la disolución es de 4.18 J/(g · °C) y que el calorímetro absorbe una cantidad despreciable de calor, calcule ΔH (en kilojoules) para la reacción

$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(ac)$$

8.61 Cuando se queman 0.187 g de benceno, C_6H_6, en una bomba calorimétrica, el agua circundante eleva su temperatura 7.48 °C. Si se supone que hay 250.0 g de agua y que el calorímetro absorbe una cantidad despreciable de calor, calcule las energías de combustión (ΔE) para el benceno, tanto en kilojoules por gramo como en kilojoules por mol.



Benceno

8.62 Cuando se agrega una disolución que contiene 8.00 g de NaOH en 50.0 g de agua a 25.0 °C a otra de 8.00 g de HCl en 250.0 g de agua a 25 °C en un calorímetro, la temperatura de la disolución se incrementa a 33.5 °C. Si se supone que el calor específico de la disolución es de 4.18 J/(g · °C) y que el calorímetro absorbe una cantidad despreciable de calor, calcule el ΔH (en kilojoules) para la reacción

$$NaOH(ac) + HCl(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(l)$$

Cuando se repite el experimento utilizando una disolución de 10.00 g de HCl en 248.0 g de agua, se observa el mismo incremento de temperatura. Explique su respuesta.

8.63 Las compresas frías instantáneas, que se emplean para tratar lesiones de los deportistas, contienen NH_4NO_3 sólido y una bolsa de agua. Cuando el paquete se comprime, la bolsa se rompe y el sólido se disuelve, con lo que disminuye la temperatura gracias a la reacción endotérmica

$$NH_4NO_3(s) + H_2O(l) \longrightarrow NH_4NO_3(ac) \qquad \Delta H = +25.7 \text{ kJ}$$

¿Cuál es la temperatura final en una de esas compresas frías que se comprimen, la cual contiene 50.0 g de NH_4NO_3 disuelto en 125 mL de agua? Suponga un calor específico de 4.18 J/(g · °C) para la disolución, una temperatura inicial de 25.0 °C y ninguna transferencia de calor entre la compresa fría y el ambiente.

La ley de Hess y los calores de formación (secciones 8.9 y 8.10)

8.64 ¿Cómo se define el estado estándar de un elemento?

8.65 ¿Qué es el calor estándar de formación de un compuesto?

8.66 ¿Qué es la ley de Hess y por qué "funciona"?

8.67 ¿Por qué los elementos siempre tienen $\Delta H°_f = 0$?

8.68 El ácido sulfúrico (H_2SO_4), el producto químico que más se fabrica en el mundo, se produce en dos etapas de oxidación de azufre a trióxido de azufre, SO_3, seguidas por una reacción con agua. Calcule el $\Delta H°_f$ para el SO_3 (en kilojoules por mol), con los siguientes datos:

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad \Delta H° = -296.8 \text{ kJ}$$
$$SO_2(g) + 1/2\ O_2(g) \longrightarrow SO_3(g) \qquad \Delta H° = -98.9 \text{ kJ}$$

8.69 Calcule el $\Delta H°_f$ (en kilojoules por mol) para el benceno, C_6H_6, a partir de los siguientes datos:

$$2\ C_6H_6(l) + 15\ O_2(g) \longrightarrow 12\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = -6534 \text{ kJ}$$

$\Delta H°_f\,(CO_2) = -393.5$ kJ/mol $\quad \Delta H°_f\,(H_2O) = -285.8$ kJ/mol

8.70 El cambio en la entalpía estándar para la reacción del $SO_3(g)$ con $H_2O(l)$ para producir H_2SO_4 (ac) es $\Delta H° = -227.8$kJ. Use la información del problema 8.68 para calcular $\Delta H°_f$ para el H_2SO_4 (ac) (en kilojoules por mol). [Para $H_2O(l)$, $\Delta H°_f = -285.8$ kJ/mol].

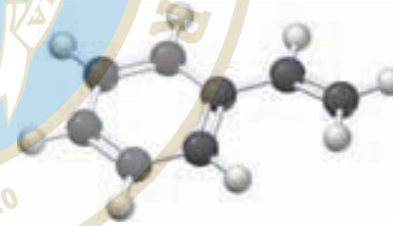
8.71 El ácido acético (CH_3CO_2H), cuyas disoluciones acuosas se conocen como *vinagre*, se prepara por reacción de alcohol etílico (CH_3CH_2OH) con oxígeno:

$$CH_3CH_2OH(l) + O_2(g) \longrightarrow CH_3CO_2H(l) + H_2O(l)$$

Use los siguientes datos para calcular el $\Delta H°$ (en kilojoules) para esa reacción:

$\Delta H°_f\,(CH_3CH_2OH) = -277.7$ kJ/mol
$\Delta H°_f\,(CH_3CO_2H) = -484.5$ kJ/mol
$\Delta H°_f\,(H_2O) = -285.8$ kJ/mol

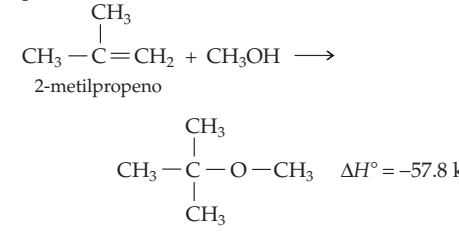
8.72 El estireno (C_8H_8), precursor de los polímeros de poliestireno, tiene un calor de combustión estándar de −4395.2 kJ/mol. Escriba una ecuación balanceada para la reacción de combustión y calcule $\Delta H°_f$ para el estireno (en kilojoules por mol). [$\Delta H°_f\,(CO_2) = -393.5$ kJ/mol; $\Delta H°_f\,(H_2O) = -285.8$ kJ/mol]



Estireno

8.73 El metil *tert*-butil éter (MTBE), $C_5H_{12}O$, un aditivo para la gasolina que se usa para elevar el índice de octano, tiene $\Delta H°_f = -313.6$ kJ/mol. Escriba una ecuación balanceada para su reacción de combustión y calcule su calor de combustión estándar en kilojoules.

8.74 El metil *tert*-butil éter (problema 8.73) se prepara por reacción del metanol ($\Delta H°_f = -238.7$ kJ/mol) con 2-metilpropeno, de acuerdo con la ecuación:



Calcule el $\Delta H°_f$ (en kilojoules por mol) para el 2-metilpropeno.

8.75 Un uso posible para la grasa que sobra después de freír papas es ocuparla como combustible. Escriba una ecuación balanceada y use los siguientes datos para calcular la energía liberada (en kilojoules por mililitro) en la combustión de esa grasa:

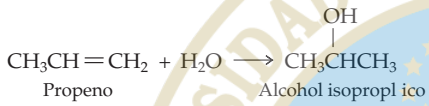
Fórmula = $C_{51}H_{88}O_6$
Densidad = 0.94 g/mL $\quad \Delta H°_f = -1310$ kJ/mol

Energías de disociación del enlace (sección 8.11)

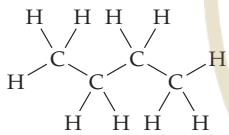
8.76 Utilice las energías de disociación del enlace de la tabla 7.1 para calcular un $\Delta H°$ aproximado (en kilojoules) para la reacción del etileno con el hidrógeno para obtener etano.

$$H_2C{=}CH_2(g) + H_2(g) \longrightarrow CH_3CH_3(g)$$

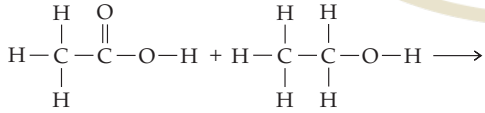
8.77 Use las energías de disociación del enlace de la tabla 7.1 para calcular un $\Delta H°$ aproximado (en kilojoules) para la síntesis industrial del alcohol isopropílico (alcohol para frotar) por medio de la reacción del agua con el propeno.

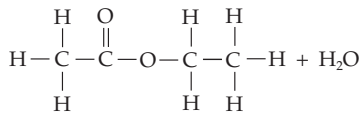


8.78 Calcule un calor de combustión aproximado para el butano (en kilojoules) por medio del uso de las energías de disociación del enlace de la tabla 7.1. (La fuerza del enlace O=O es de 498 kJ/mol y la del enlace C=O en el CO_2 es de 804 kJ/mol.)


Butano

8.79 Utilice las energías de disociación del enlace de la tabla 7.1 para calcular un calor de reacción aproximado, $\Delta H°$ (en kilojoules), para la reacción industrial del etanol con ácido acético para producir acetato de etilo (que se usa como removedor de barniz para las uñas) y agua.




Acetato de etilo

Energía libre y entropía (secciones 8.13 y 8.14)

8.80 ¿Qué mide la entropía?

8.81 ¿Cuáles son los dos términos que constituyen el cambio de la energía libre para una reacción, ΔG, y cuál de los dos es generalmente el más importante?

8.82 ¿Cómo es posible que una reacción sea espontánea y endotérmica?

8.83 ¿Es posible que una reacción no sea espontánea, pero sí exotérmica? Explique su respuesta.

8.84 Diga si es probable que los cambios en la entropía para los siguientes procesos sean positivos o negativos:
a) El burbujeo de una lata recién abierta de bebida refrescante
b) El crecimiento de una planta a partir de una semilla

8.85 Diga si es probable que los cambios en la energía libre, ΔS, para los siguientes procesos sean positivos o negativos:
a) La conversión de agua líquida en vapor de agua a 100 °C
b) El congelamiento de agua líquida a hielo a 0 °C
c) La erosión de una montaña por la acción de un glaciar

8.86 Diga si es probable que los cambios de energía libre, ΔG, para los procesos mencionados en el problema 8.85 sean positivos, negativos o cero.

8.87 Cuando se abre una botella de perfume, las moléculas responsables del aroma se mezclan con el aire y se difunden con lentitud por toda la habitación. El ΔG para el proceso de difusión ¿es positivo, negativo o cero? ¿Y el ΔH y ΔS para la difusión?

8.88 Una de las etapas en la transformación del petróleo en gasolina implica el rompimiento térmico de moléculas grandes de hidrocarburos en otras más pequeñas. Por ejemplo, puede ocurrir la siguiente reacción:

$$C_{11}H_{24} \longrightarrow C_4H_{10} + C_4H_8 + C_3H_6$$

¿Es probable que el ΔS para esta reacción sea positivo o negativo? Explique su respuesta.

8.89 La producción comercial de 1,2-dicloroetano, un disolvente usado en el lavado en seco, implica la reacción del etileno con el cloro:

$$C_2H_4(g) + Cl_2(g) \longrightarrow C_2H_4Cl_2(l)$$

¿Es probable que el ΔS para esta reacción sea positivo o negativo? Explique su respuesta.

8.90 Diga si las reacciones con los siguientes valores de ΔH y ΔS son espontáneas o no espontáneas, y si son exotérmicas o endotérmicas:
a) $\Delta H = -48$ kJ; $\Delta S = +135$ J/K a 400 K
b) $\Delta H = -48$ kJ; $\Delta S = -135$ J/K a 400 K
c) $\Delta H = +48$ kJ; $\Delta S = +135$ J/K a 400 K
d) $\Delta H = +48$ kJ; $\Delta S = -135$ J/K a 400 K

8.91 Diga si las reacciones con los siguientes valores de ΔH y ΔS son espontáneas o no espontáneas, y si son exotérmicas o endotérmicas:
a) $\Delta H = -128$ kJ; $\Delta S = 35$ J/K a 500 K
b) $\Delta H = +67$ kJ; $\Delta S = -140$ J/K a 250 K
c) $\Delta H = +75$ kJ; $\Delta S = 95$ J/K a 800 K

8.92 Suponga que una reacción tiene $\Delta H = -33$ kJ y $\Delta S = -58$ J/K. ¿A qué temperatura cambiará de espontánea a no espontánea?

8.93 Suponga que una reacción tiene $\Delta H = +41$ kJ y $\Delta S = -27$ J/K. ¿A qué temperatura, si la hubiera, cambiará de espontánea a no espontánea?

8.94 ¿Cuáles de las reacciones **a)** a **d)** del problema 8.90 son espontáneas a cualquier temperatura? ¿Cuáles son no espontáneas en todas las temperaturas? ¿Cuáles tienen una temperatura de equilibrio?

8.95 El cloruro de vinilo ($H_2C{=}CHCl$), el material de inicio que se usa en la preparación industrial del cloruro de polivinilo, se prepara con un proceso en dos etapas que comienza con la reacción de Cl_2 con etileno para producir 1,2-dicloroetano:

$$Cl_2(g) + H_2C{=}CH_2(g) \longrightarrow ClCH_2CH_2Cl(l)$$
$$\Delta H^\circ = -217.5 \text{ kJ/mol}$$
$$\Delta S^\circ = -233.9 \text{ J/(K·mol)}$$



Cloruro de polivinilo

a) Diga si la reacción es favorecida por la entropía, por la entalpía, por ambas o por ninguna, y después calcule ΔG° a 298 K.

b) Diga si la reacción tiene una temperatura de equilibrio entre el carácter espontáneo y no espontáneo. Si es así, calcule esa temperatura de equilibrio.

8.96 El alcohol etílico tiene $\Delta H_{\text{fusión}} = 5.02$ kJ/mol y se funde a −114.1 °C. ¿Cuál es el valor de $\Delta S_{\text{fusión}}$ para el alcohol etílico?

8.97 El cloroformo tiene $\Delta H_{\text{vaporización}} = 29.2$ kJ/mol y entra en ebullición a 61.2 °C. ¿Cuál es el valor de $\Delta S_{\text{vaporización}}$ para el cloroformo?

PROBLEMAS DEL CAPÍTULO

8.98 Cuando reaccionan 1.50 g de magnesio metálico con 200 mL de HCl acuoso 6.00 M, la temperatura aumenta de 25.0 °C a 42.9 °C. Calcule ΔH (en kilojoules) para la reacción, si se supone que la capacidad calorífica del calorímetro es de 776 J/°C, que el calor específico de la disolución final es la misma que la del agua [(4.18 J/g . °C)] y que la densidad de la disolución es 1.00 g/mL.

8.99 Use los datos del apéndice B para encontrar las entalpías estándar de reacción (en kilojoules) para los siguientes procesos:

a) $C(s) + CO_2(g) \rightarrow 2\,CO(g)$

b) $2\,H_2O_2(ac) \rightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$

c) $Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \rightarrow 2\,Fe(s) + 3\,CO_2(g)$

8.100 Encuentre ΔH° (en kilojoules) para la reacción del óxido nítrico con el oxígeno, $2\,NO(g) + O_2(g) \rightarrow N_2O_4(g)$, con los siguientes datos termoquímicos:

$$N_2O_4(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = 57.2 \text{ kJ}$$
$$NO(g) + 1/2\,O_2(g) \longrightarrow NO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -57.0 \text{ kJ}$$

8.101 El punto de ebullición de una sustancia se define como la temperatura a la que líquido y vapor coexisten en equilibrio. Use el calor de vaporización ($\Delta H_{\text{vap}} = 30.91$ kJ/mol) y la entropía de vaporización [$\Delta S_{\text{vap}} = 93.2$ J/(K . mol)] para calcular el punto de ebullición (°C) del bromo líquido.

8.102 ¿Cuál es el punto de ebullición del benceno (en kelvin) si $\Delta H_{\text{fusión}} = 9.95$ kJ/mol y $\Delta S_{\text{fusión}} = 35.7$ J/(K . mol)?

8.103 El mercurio metálico se obtiene al calentar el mineral cinabrio (HgS) en presencia de aire:

$$HgS(s) + O_2(g) \longrightarrow Hg(l) + SO_2(g)$$

a) Utilice los datos del apéndice B para calcular ΔH° (en kilojoules) para tal reacción.

b) El cambio de entropía para la reacción es $\Delta S^\circ = +36.7$ J/K. ¿La reacción es espontánea a 25 °C?

c) ¿En qué condiciones, si las hay, la reacción no es espontánea? Explique su respuesta.

8.104 Utilice las energías promedio de disociación del enlace de la tabla 7.1 para calcular las entalpías de reacción aproximadas (en kilojoules) para los siguientes procesos:

a) $2\,CH_4(g) \rightarrow C_2H_6(g) + H_2(g)$

b) $C_2H_6(g) + F_2(g) \rightarrow C_2H_5F(g) + HF(g)$

c) $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g)$

8.105 El metanol (CH_3OH) se elabora en forma industrial en dos etapas a partir de CO y H_2. Es tan barata su fabricación que ya se considera su uso como precursor de hidrocarburos combustibles tales como el metano (CH_4):

Etapa 1. $CO(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(l)$
$$\Delta S^\circ = -332 \text{ J/K}$$

Etapa 2. $CH_3OH(l) \longrightarrow CH_4(g) + 1/2\,O_2(g)$
$$\Delta S^\circ = 162 \text{ J/K}$$

a) Calcule ΔH° (en kilojoules) para la etapa 1.

b) Calcule ΔG° (en kilojoules) para la etapa 1.

c) A 298 K, ¿es espontánea la etapa 1?

d) ¿Qué término es más importante, ΔH° o ΔS°?

e) ¿En qué intervalo de temperatura es espontánea la etapa 1?

f) Calcule ΔH° para la etapa 2.

g) Calcule ΔG° para la etapa 2.

h) A 298 K, ¿la etapa 2 es espontánea?

i) ¿Qué término es más importante, ΔH° o ΔS°?

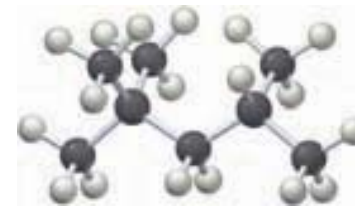
j) ¿En qué rango de temperatura es espontánea la etapa 2?

k) Calcule los ΔG°, ΔH° y ΔS° para la formación de CH_4 a partir de CO y H_2.

l) ¿La reacción general es espontánea?

m) Si usted fuera a diseñar instalaciones de producción, ¿planearía efectuar las reacciones en etapas separadas o juntas? Explique su respuesta.

8.106 El isooctano, C_8H_{18}, es el componente de la gasolina del que se deriva el término *índice de octano*.



Isooctano

a) Escriba una ecuación balanceada para la combustión del isooctano con O_2 para producir $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$.

b) El calor de combustión molar estándar para el isooctano es de −5456.6 kJ/mol. Calcule el ΔH°_f para el isooctano.

8.107 En la sección 8.2 se dijo que la energía potencial del agua en la parte superior de una presa o una cascada se convierte en calor cuando el líquido choca contra las rocas del fondo. La energía potencial del agua en la parte alta es igual a $E_P = mgh$, donde m es la masa del agua, g es la aceleración del líquido que cae debido a la gravedad ($g = 9.81\ m/s^2$) y h es la altura del agua. Suponiendo que toda la energía se convierte en calor, calcule el aumento de temperatura del agua (en grados Celsius) después de la caída de la cascada de Yosemite en California, a una distancia de 739 m. El calor específico del agua es de 4.18 J/(g · K).

8.108 Para que un proceso sea espontáneo, la entropía total del sistema *y sus alrededores* debe incrementarse. Es decir,

$$\Delta S°_{total} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{alrededores} > 0 \text{ Para un proceso espontáneo}$$

Además, el cambio de entropía en los alrededores, $\Delta S_{alrededores}$, se relaciona con el cambio en la entalpía para el proceso por medio de la ecuación $\Delta S_{alrededores} = -\Delta H/T$.

a) Como tanto ΔG como ΔS_{total} ofrecen criterios para la espontaneidad, deben estar relacionados. Obtenga una relación entre esos parámetros.

b) ¿Cuál es el valor de $\Delta S_{alrededores}$ para la fotosíntesis de la glucosa a partir del CO_2 a 298 K?

$$6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g)$$
$$\Delta G° = 2879\ kJ/mol$$
$$\Delta S° = -210\ J/(K \cdot mol)$$

8.109 Plantee un ciclo de la ley de Hess y utilice la información siguiente para calcular $\Delta H°_f$ para el ácido nítrico acuoso, $HNO_3(ac)$. Para ciertas ecuaciones, necesitará usar coeficientes fraccionarios.

$$3\ NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ HNO_3(ac) + NO(g) \qquad \Delta H° = -138.4\ kJ$$
$$2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g) \qquad \Delta H° = -114.0\ kJ$$
$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = -1169.6\ kJ$$

$NH_3(g)$ $\quad \Delta H°_f = -46.1\ kJ/mol$
$H_2O(l)$ $\quad \Delta H°_f = -285.8\ kJ/mol$

8.110 La ley de Hess puede usarse para calcular entalpías de reacción para procesos hipotéticos que no se pueden llevar a cabo en un laboratorio. Plantee un ciclo de la ley de Hess que le permita calcular $\Delta H°$ para la conversión del metano en etileno.

$$2\ CH_4(g) \longrightarrow C_2H_4(g) + 2\ H_2(g)$$

Utilice la siguiente información:

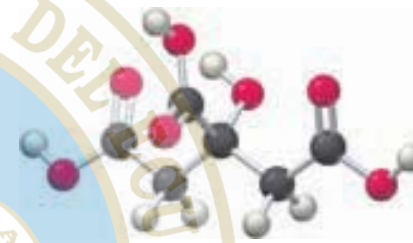
$$2\ C_2H_6(g) + 7\ O_2(g) \longrightarrow 4\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = -3119.4\ kJ$$
$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = -890.3\ kJ$$
$$C_2H_4(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g) \qquad \Delta H° = -137.0\ kJ$$

$H_2O(l)$ $\quad \Delta H°_f = -285.8\ kJ/mol$

8.111 Una pieza de 110.0 de molibdeno metálico se calienta a 100.0 °C y se coloca en un calorímetro que contiene 150.0 g de agua a 24.6 °C. El sistema alcanza su equilibro a una temperatura final de 28.0 °C. Calcule el calor específico del molibdeno metálico en J/(g · °C). El calor específico del agua es de 4.184 J/(g · °C).

8.112 Si se tienen 400.0 g de té caliente a 80.0 °C, ¿cuál es la masa de hielo a 0 °C que debe agregarse para obtener té helado a 10.0 °C? El calor específico del té es de 4.18 J/(g · °C) y el $\Delta H_{fusión}$ para el hielo es de +6.01 kJ/mol.

8.113 El ácido cítrico tiene tres hidrógenos disociables. Cuando reaccionan 5.00 mL de ácido cítrico 0.64 M y 45.00 mL de NaOH 0.77 M, a una temperatura inicial de 26.0 °C, la temperatura aumenta a 27.9 °C a medida que se neutraliza el ácido cítrico. La mezcla final tiene una masa de 51.6 g y un calor específico de 4.0 J/(g · °C). Si se supone que no se transfiere calor a los alrededores, calcule el cambio de entalpía para la reacción de 1.00 mol de ácido cítrico, en kJ. ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?



Ácido cítrico

8.114 Suponga que se hacen reaccionar 100.0 mL de CsOH 0.200 M y 50.0 mL de HCl 0.400 M en un calorímetro. Las disoluciones comienzan a 22.50 °C y la temperatura final, después de la reacción, es de 24.28 °C. Las densidades de las disoluciones son todas de 1.00 g/mL y el calor específico de la mezcla es de 4.2 J/(g · °C). ¿Cuál es el cambio de entalpía para la reacción de neutralización de 1.00 mol de CsOH, en kJ?

8.115 Imagine que disuelve 10.0 g de una mezcla de $NaNO_3$ y KF en 100.0 g de agua y encuentra que la temperatura aumenta 2.22 °C. Con los siguientes datos, calcule la masa de cada compuesto en la mezcla original. Suponga que el calor específico de la disolución es de 4.18 J/(g · °C).

$NaNO_3(s) \longrightarrow NaNO_3(ac)$ $\quad \Delta H = +20.5\ kJ/mol$
$KF(s) \longrightarrow KF(ac)$ $\quad \Delta H = -17.7\ kJ/mol$

8.116 Considere la ecuación: $4\ CO(g) + 2\ NO_2(g) \rightarrow 4\ CO_2(g) + N_2(g)$. Con la siguiente información, determine $\Delta H°$ para la reacción a 25 °C.

$NO(g)$ $\quad \Delta H°_f = +90.2\ kJ/mol$
$CO_2(g)$ $\quad \Delta H°_f = -393.5\ kJ/mol$
$2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$ $\quad \Delta H° = -114.0\ kJ/mol$
$2\ CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g)$ $\quad \Delta H° = -566.0\ kJ/mol$

PROBLEMAS DE CONCEPTOS MÚLTIPLES

8.117 Considere la ecuación $S_8(g) \rightarrow 4\,S_2(g)$, para la que $\Delta H° = +99$ kJ.

a) La molécula S_8 tiene ocho átomos de azufre acomodados en forma de anillo. ¿Cuál es la hibridación y cuál la geometría alrededor de cada átomo de azufre en el S_8?

b) El promedio de energía de disociación del enlace S–S es de 225 kJ/mol. Empleando el valor de $\Delta H°$ indicado arriba, diga cuál es la energía del doble enlace S=S en $S_2(g)$.

c) Suponiendo que el enlace en S_2 es similar al enlace en O_2, dé una descripción del orbital molecular del enlace en S_2. ¿Es probable que el S_2 sea paramagnético o diamagnético?

8.118 El fosgeno, $COCl_2(g)$, es un gas tóxico usado como arma en la Primera Guerra Mundial.

a) Dibuje una estructura de Lewis para el fosgeno.

b) Utilizando la tabla de energías de disociación del enlace (tabla 7.1) y el valor $\Delta H°_f = 716$ kJ/mol para $C(g)$, estime $\Delta H°_f$ para $COCl_2(g)$ a 25 °C. Compare su respuesta con el $\Delta H°_f$ real dado en el apéndice B y explique por qué su cálculo sólo es una aproximación.

8.119 Es frecuente que los derrames de ácido se neutralicen con carbonato de sodio o carbonato ácido de sodio. Para la neutralización del ácido acético, las ecuaciones sin balancear son las siguientes:

$$(1)\ CH_3CO_2H(l) + Na_2CO_3(s) \longrightarrow CH_3CO_2Na(ac) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

$$(2)\ CH_3CO_2H(l) + NaHCO_3(s) \longrightarrow CH_3CO_2Na(ac) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

a) Balancee ambas ecuaciones.

b) ¿Cuántos kilogramos de cada sustancia se necesitan para neutralizar un derrame de 1.000 galón de ácido acético puro (densidad = 1.049 g/mL)?

c) ¿Cuánto calor (en kilojoules) se absorbe o se libera en cada reacción? Consulte el apéndice B para conocer los calores estándar de formación; $\Delta H°_f = -726.1$ kJ/mol para $CH_3CO_2Na(ac)$.

8.120 **a)** Escriba una ecuación balanceada para la reacción del potasio metálico con el agua.

b) Use los datos del apéndice B para calcular $\Delta H°$ para la reacción del potasio metálico con agua.

c) Suponga que se deja caer un trozo de potasio que pesa 7.55 g en 400.0 g de agua a 25.0 °C. ¿Cuál es la temperatura final del agua si todo el calor liberado se utiliza para calentar el líquido?

d) ¿Cuál es la molaridad de la disolución de KOH preparada en el inciso **c)** y cuántos mililitros de H_2SO_4 0.554 M se requieren para neutralizarla?

8.121 La hidracina, componente del combustible para cohetes, entra en combustión y produce N_2 y H_2O:

$$N_2H_4(l) + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(l)$$

a) Dibuje una estructura electrónica de puntos para la hidracina, pronostique la geometría de cada átomo de nitrógeno e indique la hibridación de cada uno.

b) Use la siguiente información para plantear un ciclo de la ley de Hess y después calcule $\Delta H°$ para la reacción de combustión. Para ciertas ecuaciones necesitará coeficientes fraccionarios.

$$2\,NH_3(g) + 3\,N_2O(g) \longrightarrow 4\,N_2(g) + 3\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -1011.2\ \text{kJ}$$

$$N_2O(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow N_2H_4(l) + H_2O(l) \qquad \Delta H° = -317\ \text{kJ}$$

$$4\,NH_3(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,N_2H_4(l) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -286\ \text{kJ}$$

$H_2O(l)$ $\quad \Delta H°_f = -285.8$ kJ/mol

c) ¿Cuánto calor se libera en la combustión de 100.0 g de hidracina?

8.122 La reacción del flúor gaseoso con el compuesto X genera un solo producto Y, cuya composición porcentual en masa es 61.7% F y 38.3% Cl.

a) ¿Cuál es una fórmula molecular probable para el producto Y? ¿Cuál para X?

b) Dibuje una estructura electrónica de puntos para Y, luego pronostique la geometría alrededor del átomo central.

c) Calcule $\Delta H°$ para la síntesis de Y empleando la siguiente información:

$$2\,ClF(g) + O_2(g) \longrightarrow Cl_2O(g) + OF_2(g) \qquad \Delta H° = +205.6\ \text{kJ}$$

$$2\,ClF_3(l) + 2\,O_2(g) \longrightarrow Cl_2O(g) + 3\,OF_2(g) \qquad \Delta H° = +533.4\ \text{kJ}$$

$OF_2(g)$ $\quad \Delta H°_f = +24.7$ kJ/mol

d) ¿Cuánto calor se libera o se absorbe en la reacción de 25.0 g de X con una cantidad estequiométrica de F_2, si se supone un rendimiento del 87.5% para la reacción?

CAPÍTULO

9

Gases: Propiedades y comportamiento



▲ Sin el manto invisible de aire que nos rodea, globos como éste no podrían flotar.

CONTENIDO

9.1 Los gases y su presión
9.2 Las leyes de los gases
9.3 Ley de los gases ideales
9.4 Relaciones estequiométricas de los gases
9.5 Presión parcial y ley de Dalton
9.6 Teoría cinética molecular de los gases
9.7 Ley de Graham: Difusión y efusión de los gases
9.8 El comportamiento de los gases reales
9.9 La atmósfera de la Tierra
Interludio: Anestésicos inhalables

Una mirada rápida a nuestro alrededor nos indica que la materia adopta diferentes formas. La mayoría de las cosas que nos rodean son *sólidos*, es decir, sustancias cuyos átomos, moléculas o iones constituyentes los mantienen unidos en una forma definida, lo que les proporciona un volumen y una forma definidos. Otras sustancias son *líquidos*, en los que los átomos o las moléculas que los forman están unidos con menos fuerza, lo que les da un volumen definido, pero forma cambiante e indefinida. Otras sustancias son *gases*, cuyos átomos o moléculas tienen poca atracción entre sí, por lo cual son libres de moverse en todo el volumen de que dispongan.

Aunque los gases son poco numerosos —sólo alrededor de unas 100 sustancias son gaseosas a temperatura ambiente—, su estudio tuvo enorme importancia en el desarrollo histórico de las teorías químicas. En este capítulo veremos brevemente ese desarrollo y el modo en que se describe el comportamiento de los gases.

9.1 | LOS GASES Y SU PRESIÓN

Vivimos rodeados de un manto de aire, una mezcla de gases que forman la atmósfera de la Tierra. Como se observa en la tabla 9.1, el nitrógeno y el oxígeno constituyen el 99% del volumen del aire seco. El 1% restante es, sobre todo, argón, con trazas de otras sustancias. El dióxido de carbono, sobre el que hay mucha preocupación en la actualidad por su relación con el calentamiento global, está presente en el aire sólo en alrededor del 0.038%, o 380 partes por millón (ppm). Aunque pequeño, este valor se ha incrementado en los últimos 155 años a medida que han aumentado la quema de combustibles fósiles y la deforestación de las selvas húmedas tropicales. Se estima que en 1850 ese valor alcanzaba unas 290 ppm.

El aire es representativo de los gases en muchos aspectos, en tanto que su comportamiento ilustra varios puntos importantes sobre los mismos. Por ejemplo, las mezclas de gases siempre son *homogéneas*, ya que los gases siempre se mezclan por completo, a diferencia de los líquidos, los cuales con frecuencia se separan en distintas capas al mezclarse, como sucede con el agua y el aceite. Además, los gases son *compresibles*. Cuando se aplica presión, el volumen de un gas se contrae

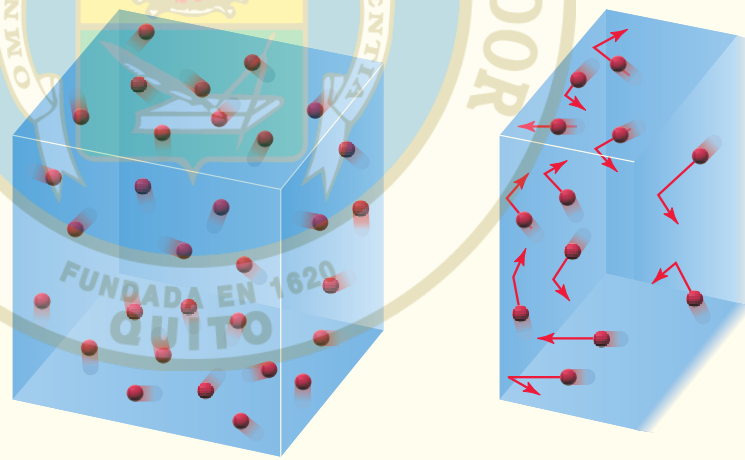
UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

TABLA 9.1 Composición del aire seco a nivel del mar

Constituyente	% del volumen	% de la masa
N_2	78.08	75.52
O_2	20.95	23.14
Ar	0.93	1.29
CO_2	0.038	0.05
Ne	1.82×10^{-3}	1.27×10^{-3}
He	5.24×10^{-4}	7.24×10^{-5}
CH_4	1.7×10^{-4}	9.4×10^{-5}
Kr	1.14×10^{-4}	3.3×10^{-4}

de manera proporcional. Por el contrario, sólidos y líquidos son casi incompresibles; incluso, la aplicación de una presión muy grande cambia muy poco su volumen.

El mezclado homogéneo y la compresibilidad ocurren porque las moléculas de los gases están muy separadas (figura 9.1). La mezcla se produce porque las moléculas individuales del gas tienen poca interacción con sus vecinas, por lo que las identidades químicas de éstas son irrelevantes. En contraste, en los sólidos y en los líquidos las moléculas están empaquetadas de manera estrecha, por lo que se ven afectadas por varias fuerzas de atracción y repulsión que inhiben su mezcla. La compresibilidad de los gases es posible porque, en circunstancias normales, menos del 0.1% del volumen de un gas es ocupado por las moléculas en sí; el 99.99% restante es espacio vacío. En contraste, aproximadamente el 70% del volumen de un sólido o de un líquido está ocupado por sus moléculas.



Un gas es una gran colección de partículas que se mueven al azar a través de un volumen que es, sobre todo, espacio vacío.

El movimiento al azar de las partc ulas provoca colisiones con las paredes del recipiente y ejerce una fuerza por unidad de área que percibimos como la presión del gas.

FIGURA 9.1
Vista molecular de un gas.

Una de las características más obvias de los gases es que ejercen una *presión* mensurable sobre las paredes del recipiente que los contiene (figura 9.1). Todos estamos familiarizados con el hecho de inflar un globo o inyectar aire en los neumáticos de una bicicleta y sentir lo difícil que resulta vencer la presión interior. En términos científicos, la **presión**

(*P*) se define como una fuerza (F) ejercida por unidad de área (A). A la vez, la fuerza se define como la masa (m) multiplicada por la aceleración (a), que en la Tierra por lo general se debe a la gravedad, $a = 9.81\ \text{m/s}^2$.

$$\text{Presión } (P) = \frac{F}{A} = \frac{m \times a}{A}$$

La unidad del SI para la fuerza es el **newton (N)**, donde $1\ \text{N} = 1\ (\text{kg}\cdot\text{m})/\text{s}^2$, y la unidad para la presión es el **pascal (Pa)**, donde $1\ \text{Pa} = 1\ \text{N/m}^2 = 1\ \text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s}^2)$. Si se expresa en unidades más conocidas, un pascal en realidad es una cantidad muy pequeña, pues es la presión que ejerce una masa de 10.2 mg que reposa sobre una área de 1.00 cm^2. En términos aproximados, una moneda de 10 centavos sostenida en la punta de un dedo ejerce una presión cercana a los 250 Pa.

$$P = \frac{m \times a}{A} = \frac{(10.2\ \text{mg})\left(\frac{1\ \text{kg}}{10^6\ \text{mg}}\right)\left(9.81\ \frac{\text{m}}{\text{s}^2}\right)}{(1.00\ \text{cm}^2)\left(\frac{1\ \text{m}^2}{10^4\ \text{cm}^2}\right)} = \frac{1.00 \times 10^{-4}\ \frac{\text{kg}\cdot\text{m}}{\text{s}^2}}{1.00 \times 10^{-4}\ \text{m}^2} = 1.00\ \text{Pa}$$

Así como el aire en un neumático y la moneda en el dedo ejercen una presión, la masa de aire de la atmósfera que presiona hacia abajo contra la superficie terrestre ejerce lo que se denomina *presión atmosférica*. En realidad, una columna de aire de 1 m^2 de base que se extienda desde la superficie de la Tierra hasta la atmósfera superior tiene una masa cercana a los 10,300 kg, y produce una presión atmosférica de aproximadamente 101,000 Pa o 101 kPa (figura 9.2).

$$P = \frac{m \times a}{A} = \frac{10{,}300\ \text{kg} \times 9.81\ \frac{\text{m}}{\text{s}^2}}{1.00\ \text{m}^2} = 101{,}000\ \text{Pa} = 101\ \text{kPa}$$

Al igual que sucede con otras unidades del SI, que deben servir a muchas disciplinas, el pascal es un tamaño inconveniente para la mayoría de mediciones de la química. Por ello, es más usual utilizar las unidades de presión alternativas de **milímetro de mercurio (mm Hg)** y **atmósfera (atm)**.

El milímetro de mercurio, también llamado *torr* en honor del científico italiano Evangelista Torricelli (1608-1647), se basa en mediciones de la presión atmosférica utilizando un *barómetro* de mercurio. Como se aprecia en la figura 9.3, un barómetro consiste en un tubo largo y delgado sellado en un extremo, lleno de mercurio, que se invierte en un recipiente con mercurio. Algo de esta sustancia pasa del tubo al recipiente hasta que la presión inferior del mercurio dentro de la columna se equilibra por la presión atmosférica exterior,

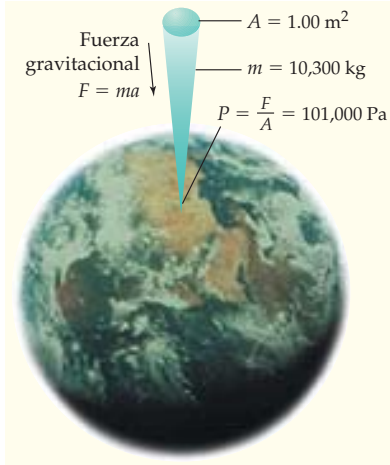


FIGURA 9.2
Una columna de aire de 1 m^2 en su área transversal que se extiende desde la superficie terrestre hasta la parte superior de la atmósfera tiene una masa aproximada de 10,300 kg y produce una presión atmosférica de 101,000 Pa.

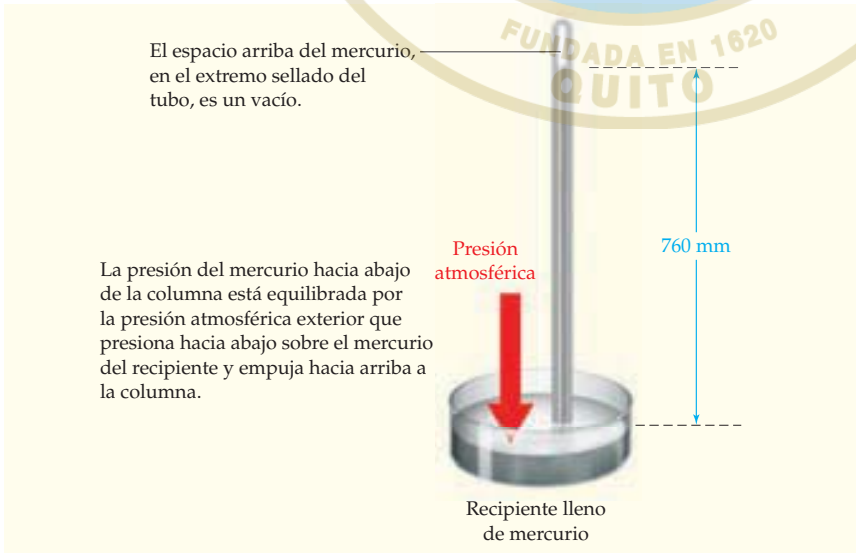


FIGURA 9.3
Un barómetro de mercurio mide la presión atmosférica determinando la altura de una columna de mercurio apoyada en un tubo sellado de vidrio.

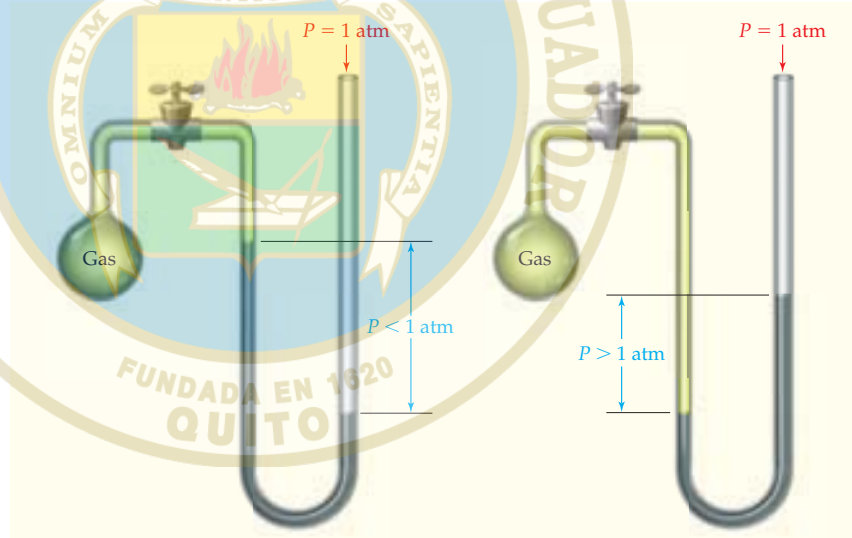
que hace presión sobre el mercurio en el recipiente y empuja hacia arriba la columna. La altura de la columna de mercurio varía un poco de un día a otro en función de las condiciones de altitud y clima, pero la presión atmosférica estándar en el nivel del mar es exactamente de 760 mm Hg.

Si se conoce la densidad del mercurio ($1.359\ 51 \times 10^4\ kg/m^3$ a 0 °C) y la aceleración debida a la gravedad ($9.806\ 65\ m/s^2$) es posible calcular la presión que ejerce la columna de mercurio de 760 mm de altura (0.760 m). Entonces, una presión de una atmósfera estándar es igual a 101,325 Pa:

$$P = (0.760\ \text{m})\left(1.359\ 51 \times 10^4\ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right)\left(9.806\ 65\ \frac{\text{m}}{\text{s}^2}\right) = 101{,}325\ \text{Pa}$$

1 atm = 760 mm Hg = 101,325 Pa

Es frecuente que se mida la presión de un gas dentro de un recipiente con un **manómetro** de extremo abierto, un instrumento sencillo cuyo principio es similar al del barómetro de mercurio. Como se aprecia en la figura 9.4, un manómetro de extremo abierto consiste en un tubo en forma de U lleno de mercurio, con un extremo conectado a un recipiente lleno de gas y el otro extremo abierto a la atmósfera. La diferencia entre la presión del gas y la de la atmósfera es igual a la diferencia entre las alturas de los niveles de mercurio en los dos brazos del tubo en forma de U. Si la presión del gas dentro del recipiente es menor que la atmosférica, el nivel de mercurio es más alto en el brazo conectado al recipiente (figura 9.4a). Si la presión del gas en el recipiente es mayor que la atmosférica, el nivel de mercurio es mayor en el brazo abierto a la atmósfera (figura 9.4b).



a) El nivel del mercurio está más arriba en el brazo del bulbo porque la presión en éste es menor que la atmosférica.

b) El nivel del mercurio está más arriba en el brazo abierto a la atmósfera porque la presión en el bulbo es mayor que la atmosférica.

FIGURA 9.4
Manómetros de extremo abierto para medir la presión en un bulbo lleno de gas.

EJEMPLO RESUELTO 9.1

CONVERSIÓN ENTRE DIFERENTES UNIDADES DE PRESIÓN

La presión atmosférica en la cima del monte Everest (8,852 m) es de 265 mm Hg. Convierta este valor a pascales y a atmósferas.

continúa en la siguiente página

ESTRATEGIA

Utilice los factores de conversión de 1 atm/760 mm Hg y 101,325 Pa/760 mm Hg para efectuar los cálculos necesarios.

SOLUCIÓN

$$265 \text{ mm Hg} \times \frac{101{,}325 \text{ Pa}}{760 \text{ mm Hg}} = 3.53 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$265 \text{ mm Hg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} = 0.349 \text{ atm}$$

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Una atmósfera es igual a 760 mm Hg de presión. Como 265 mm Hg son alrededor de 1/3 de 760 mm Hg, la presión del aire en el monte Everest es de cerca de 1/3 de la presión atmosférica estándar, esto es, aproximadamente 30,000 Pa, o 0.3 atm.



▲ La presión atmosférica disminuye conforme aumenta la altitud. En la cima del monte Everest, la presión atmosférica típica es de 265 mm Hg.

EJEMPLO RESUELTO 9.2

USO DE UN MANÓMETRO DE EXTREMO ABIERTO

Suponga que está utilizando un manómetro de extremo abierto (figura 9.4) lleno de aceite mineral en vez de mercurio. ¿Cuál es la presión del gas en el bulbo (en milímetros de mercurio) si el nivel del aceite mineral, en el brazo conectado al bulbo, está 237 mm más arriba que el nivel en el brazo conectado a la atmósfera, en tanto la presión atmosférica es de 746 mm Hg? La densidad del mercurio es de 13.6 g/mL y la del aceite mineral es de 0.822 g/mL.

ESTRATEGIA

La presión del gas en el bulbo es igual a la diferencia entre la presión exterior y la lectura del manómetro. La lectura indica que la presión del gas en el bulbo es menor que la atmosférica, porque el nivel del líquido es más alto en el lado conectado a la muestra. Como el mercurio es más denso que el aceite mineral en un factor de 13.6/0.822, o 16.5, una presión dada mantendrá una columna de mercurio sólo 1/16.5 veces la altura de la columna de aceite mineral.

SOLUCIÓN

$$P_{\text{manómetro}} = 237 \text{ mm de aceite mineral} \times \frac{0.822 \text{ mm Hg}}{13.6 \text{ mm aceite mineral}} = 14.3 \text{ mm Hg}$$

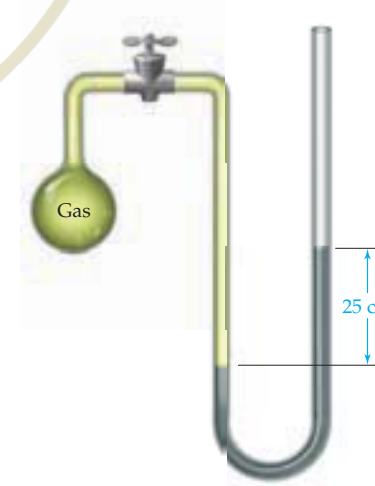
$$P_{\text{bulbo}} = P_{\text{exterior}} - P_{\text{manómetro}} = 746 \text{ mm Hg} - 14.3 \text{ mm Hg} = 732 \text{ mm Hg}$$

PROBLEMA 9.1 En algunos países es frecuente que las presiones se expresen en unidades de libras por pulgada cuadrada (psi). ¿Cuántas libras por pulgada cuadrada corresponden a 1.00 atm? ¿Y cuántas a 1.00 mm Hg?

PROBLEMA 9.2 Si la densidad del agua es de 1.00 g/mL y la del mercurio es de 13.6 g/mL, ¿qué tan alta (en metros) será una columna de agua que puede ser soportada por la presión atmosférica estándar?

PROBLEMA 9.3 ¿Cuál es la presión (en atmósferas) en un recipiente de gas conectado a un manómetro de extremo abierto, lleno de mercurio, si el nivel en el brazo conectado al recipiente está 24.7 cm más arriba que el nivel en el brazo abierto a la atmósfera, y la presión atmosférica es de 0.975 atm?

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 9.4 ¿Cuál es la presión del gas en el interior del aparato que se muestra a la derecha (en mm Hg), si la presión en el exterior es de 750 mm Hg?



9.2 | LAS LEYES DE LOS GASES

A diferencia de los sólidos y los líquidos, gases diferentes tienen un comportamiento físico muy similar, sin que importe su constitución química. Por ejemplo, el helio y el flúor, aunque con propiedades químicas muy distintas, son casi idénticos en cuanto a su com-

portamiento físico. Numerosas observaciones realizadas hacia finales del siglo XVII mostraron que las propiedades físicas de cualquier gas quedaban definidas por cuatro variables: presión (P), temperatura (T), volumen (V) y moles (n). Las relaciones específicas entre estas cuatro variables se denominan **leyes de los gases**, mientras que un gas cuyo comportamiento las siga con exactitud recibe el nombre de **gas ideal**.

Ley de Boyle: Relación entre el volumen y la presión de un gas

Imagine que tiene una muestra de gas dentro de un cilindro con un pistón movible colocado en un extremo (figura 9.5). ¿Qué pasaría si disminuyera el volumen del gas porque se empujara el pistón hacia abajo? Es probable que la experiencia le diga que sentiría una resistencia al avance del pistón porque se incrementaría la presión del gas en el cilindro. De acuerdo con la **ley de Boyle**, el volumen de una cantidad fija de gas a temperatura constante varía de manera inversa con su presión. Si ésta se reduce a la mitad, el volumen se duplica; si la presión se duplica, el volumen baja a la mitad.

Ley de Boyle El volumen de un gas ideal varía inversamente con la presión. Es decir, el producto de P por V es constante cuando n y T se mantienen constantes. (El símbolo $\propto$ significa "es proporcional a" y k denota una constante).

$V \propto 1/P$, o bien, $PV = k$, con n y T constantes

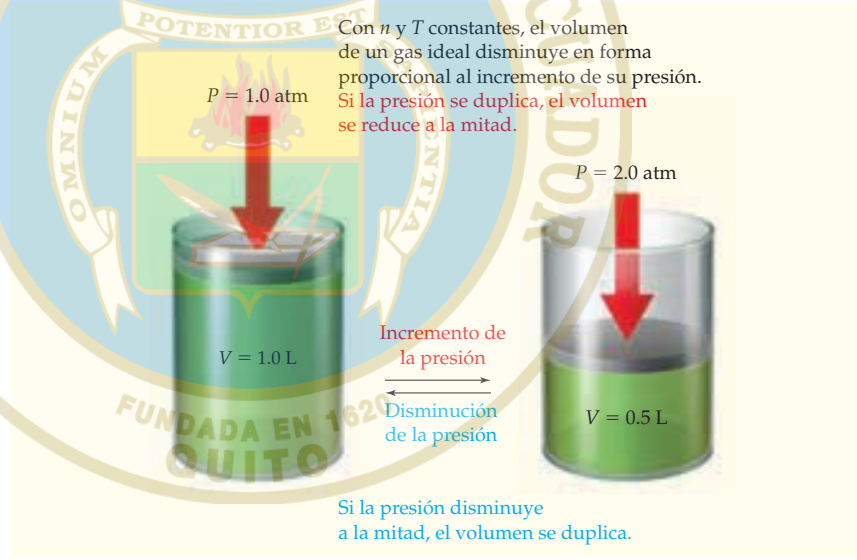
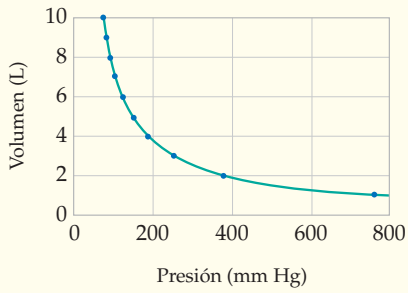


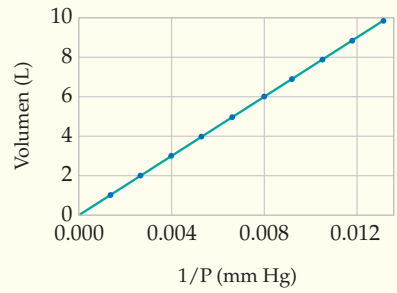
FIGURA 9.5
Ley de Boyle.

La validez de la ley de Boyle se demuestra si se realizan y grafican (como se ilustra en la figura 9.6) una serie de mediciones sencillas de la presión y el volumen de una muestra de gas (tabla 9.2). La gráfica de V contra P es una curva en forma de hipérbola. Sin embargo, al graficar V contra $1/P$ el resultado es una línea recta. Ese comportamiento gráfico es característico de ecuaciones matemáticas de la forma $y = mx + b$. En este caso, $y = V$, $m =$ pendiente de la recta (en este caso, la constante k), $x = 1/P$ y $b =$ intersección con el eje vertical y (una constante; en este caso, 0). (Véase el apéndice A.3 para un repaso de las ecuaciones lineales.)

$$\begin{array}{ccccccc} V & = & k\left(\dfrac{1}{P}\right) & + & 0 & \text{(o } PV = k\text{)} \\ \uparrow & & \uparrow \ \uparrow & & \uparrow & & \\ y & = & m \ x & + & b & & \end{array}$$



La gráfica de V contra P para una muestra de gas es una hipérbola.

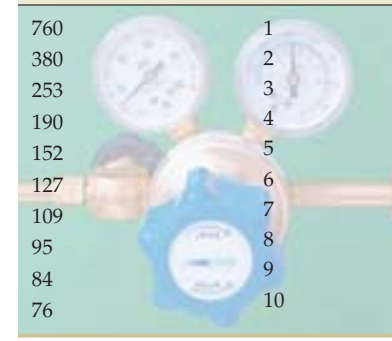


La gráfica de V contra $1/P$ es una línea recta. Esta gráfica es característica de ecuaciones que tienen la forma $y = mx + b$.

FIGURA 9.6
Gráfica de la ley de Boyle.

TABLA 9.2 Mediciones presión-volumen de una muestra de gas

Presión (mm de Hg)	Volumen (L)
760	1
380	2
253	3
190	4
152	5
127	6
109	7
95	8
84	9
76	10



Ley de Charles: Relación entre el volumen y la temperatura de un gas

Imagine que tiene de nuevo una muestra de gas en un cilindro con un pistón movible en un extremo (figura 9.7). ¿Qué pasaría si subiera la temperatura de la muestra al mismo tiempo que permitiera que el pistón se moviera con libertad, con la finalidad de mantener la presión constante? La experiencia dice que el pistón se movería porque el volumen del gas en el cilindro se expandiría. De acuerdo con la **ley de Charles**, el volumen de una cantidad fija de un gas ideal a presión constante varía directamente con su temperatura absoluta. Si se duplicara la temperatura del gas en kelvin, el volumen se duplicaría; si se redujera a la mitad, el volumen también lo haría.

Ley de Charles El volumen de un gas ideal varía directamente con la temperatura absoluta. Es decir, V dividido entre T es constante cuando n y P se mantienen constantes.

$$V \propto T \quad \text{o bien} \quad V/T = k \text{ con } n \text{ y } P \text{ constantes}$$

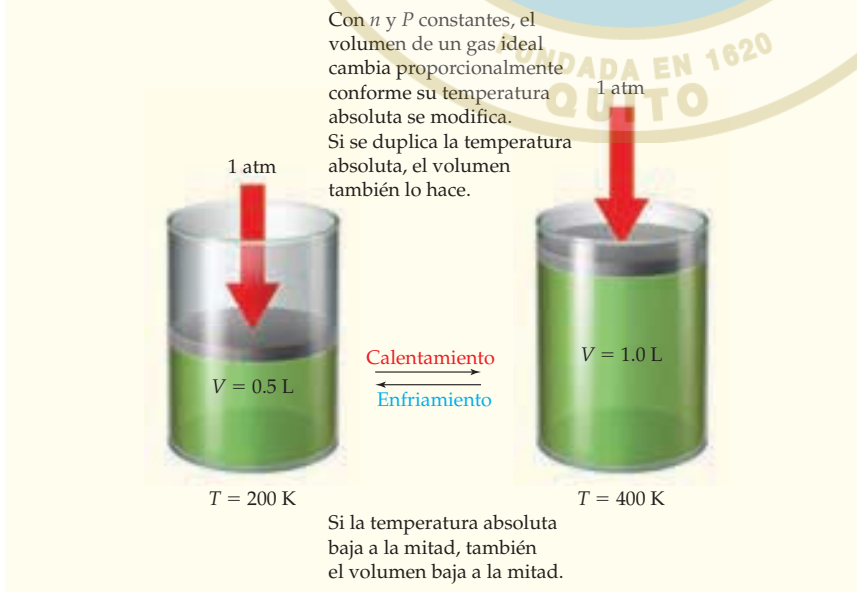


FIGURA 9.7
Ley de Charles.

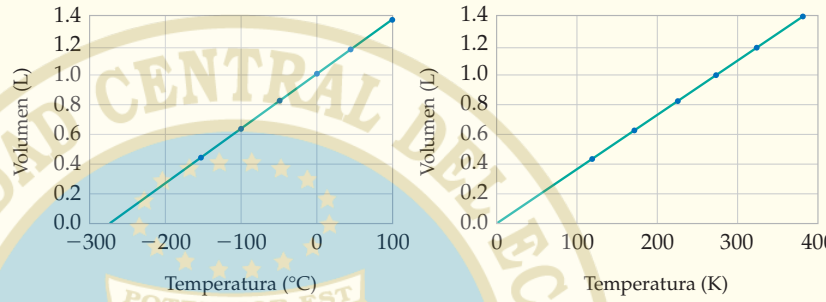
UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

La validez de la ley de Charles se demuestra al hacer una serie de mediciones de la temperatura y el volumen de una muestra de gas, lo que da los resultados que se listan en la tabla 9.3. Igual que ocurre con la ley de Boyle, la ley de Charles tiene la forma matemática $y = mx + b$, donde $y = V$, $m =$ pendiente de la recta (en este caso, la constante k), $x = T$ y $b =$ intersección con el eje vertical y (0, en este caso). Por lo tanto, la gráfica de V contra T es una línea recta cuya pendiente es la constante k (figura 9.8).

$$\begin{array}{ccccccc} V & = & kT & + & 0 \\ \uparrow & & \uparrow\uparrow & & \uparrow \\ y & = & mx & + & b \end{array} \qquad (\text{o} \quad \frac{V}{T} = k)$$

TABLA 9.3 Mediciones de la temperatura y el volumen en una muestra de gas con n y P constantes

Temperatura (K)	Volumen (L)
123	0.45
173	0.63
223	0.82
273	1.00
323	1.18
373	1.37



La gráfica de V contra T para una muestra de gas es una línea recta susceptible de extrapolarse hasta el cero absoluto, 0 K = −273 °C.

FIGURA 9.8
Gráfica de la ley de Charles.

Las gráficas de volumen contra temperatura que se presentan en la figura 9.8 demuestran algo interesante. Cuando se grafica la temperatura en la escala Celsius, la línea recta se extrapola de $V = 0$ a $T = -273$ °C. Pero como la materia no puede tener un volumen negativo, tal extrapolación sugiere que −273 °C debe ser la temperatura más baja posible, o *cero absoluto*, en la escala Kelvin. De hecho, el valor aproximado del cero absoluto primero se determinó utilizando este método simple.

Ley de Avogadro: Relación entre el volumen y la cantidad de sustancia

Imagine que tiene dos muestras de gas dentro de cilindros con pistones movibles (figura 9.9). Uno de ellos contiene un mol de gas y el otro dos moles a la misma temperatura y presión que el primero. El sentido común indica que el volumen del gas del segundo cilindro será el doble del volumen del primero. De acuerdo con la **ley de Avogadro**, el volumen de un gas ideal a presión y temperatura fijas depende de su cantidad de sustancia (que se expresa en moles). Si la cantidad del gas se reduce a la mitad, el volumen del gas también lo hace; si la cantidad de sustancia se duplica, lo mismo ocurre con el volumen.

Ley de Avogadro El volumen de un gas ideal varía directamente con su cantidad de sustancia n, Es decir, V dividido entre n es constante cuando T y P se mantienen constantes.

$$V \propto n \qquad \text{o bien} \qquad V/n = k \text{ a } T \text{ y } P \text{ constantes}$$

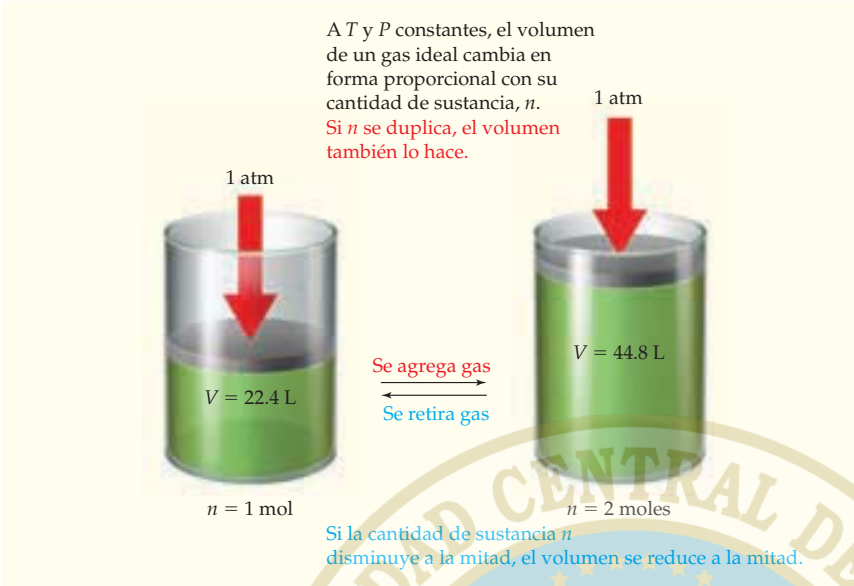


FIGURA 9.9
Ley de Avogadro.

Dicho de otro modo, la ley de Avogadro también indica que volúmenes iguales de gases diferentes, a igual temperatura y presión, contienen los mismos moles. Un recipiente de 1 L de oxígeno tiene los mismos moles que uno de 1 L de helio, flúor, argón u otro gas a las mismas T y P. Los experimentos demuestran que un mol de un gas ideal ocupa un volumen, llamado **volumen molar estándar**, de 22.414 L a 0 °C y una presión de 1.000 atm. (Para efectos de comparación, piense que el volumen molar estándar es casi idéntico al volumen de tres balones para baloncesto.)

EJEMPLO DE CONCEPTO CLAVE 9.3

REPRESENTACIONES VISUALES DE LAS LEYES DE LOS GASES

Muestre el nivel aproximado que alcanza el pistón movible en las ilustraciones **a)** y **b)** después de hacer los cambios indicados a la muestra inicial de gas.



(inicial)
T = 250 K
n = 0.140 moles
P = 1.0 atm

a)
T = 375 K
n = 0.140 moles
P = 1.0 atm

b)
T = 250 K
n = 0.070 moles
P = 0.50 atm

ESTRATEGIA

Identifique cuáles de las variables P, n y T han cambiado; luego, calcule el efecto que cada cambio tiene sobre el volumen de acuerdo con la ley apropiada de los gases.

continúa en la siguiente página

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

SOLUCIÓN

a) La temperatura T se ha incrementado en un factor de 375/250 = 1.5, mientras que n y la presión P permanecen sin cambio. De acuerdo con la ley de Charles, el volumen aumentará en un factor de 1.5

b) La temperatura T permanece sin cambio, mientras que n y P se han reducido a la mitad. De acuerdo con la ley de Avogadro, al disminuir los moles a la mitad también lo hará el volumen; además, de acuerdo con la ley de Boyle, cuando la presión se reduce a la mitad, el volumen se duplica. Los dos cambios se cancelan, por lo que el volumen no se modifica.



(inicial)
T = 250 K
n = 0.140 moles
P = 1.0 atm

a)
T = 375 K
n = 0.140 moles
P = 1.0 atm

b)
T = 250 K
n = 0.070 moles
P = 0.50 atm

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 9.5 Muestre el nivel aproximado del pistón movible en las ilustraciones **a)** y **b)**, después de que se han hecho los cambios indicados en la muestra inicial de gas.



(inicial)
T = 300 K
n = 0.3 moles

a)
T = 400 K
n = 0.225 moles

b)
T = 200 K
n = 0.225 moles

9.3 | LEY DE LOS GASES IDEALES

Las tres leyes de los gases analizadas en la sección anterior se combinan en un solo enunciado, que se denomina **ley de los gases ideales**, el cual describe la forma en que el volumen de un gas es afectado por cambios en la presión, la temperatura y la cantidad de sustancia. Cuando se conocen tres valores cualesquiera de las variables P, V, T y n, el valor de la cuarta se calcula utilizando esa ley. A la constante de proporcionalidad R en la ecuación se le llama **constante de los gases** y tiene el mismo valor para todos los gases.

LEY DE LOS GASES IDEALES $V = \dfrac{nRT}{P}$ o bien, $PV = nRT$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIBUS SCIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

La ley de los gases ideales se reacomoda de diversos modos para que tome la forma la ley de Boyle, la de Charles o la de Avogadro.

Ley de Boyle: $PV = nRT = k$ (Cuando n y T son constantes)

Ley de Charles: $\frac{V}{T} = \frac{nR}{P} = k$ (Cuando n y P son constantes)

Ley de Avogadro: $\frac{V}{n} = \frac{RT}{P} = k$ (Cuando T y P son constantes)

El valor de la constante de los gases, R, se calcula a partir del conocimiento del volumen molar estándar de un gas. Como un mol de un gas ocupa un volumen de 22.414 L a 0 °C (273.15 K) y una presión de una atm, la constante R de los gases es igual a 0.082 058 (L · atm)/(K · mol) u 8.3145 J/(K · mol) en unidades del SI:

$$R = \frac{P \cdot V}{n \cdot T} = \frac{(1\text{ atm})(22.414\text{ L})}{(1\text{ mol})(273.15\text{ K})} = 0.082\,058\ \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$= 8.3145\ \text{J/(K} \cdot \text{mol)} \qquad \text{(Donde } P \text{ está en pascales y } V \text{ en metros cúbicos)}$$

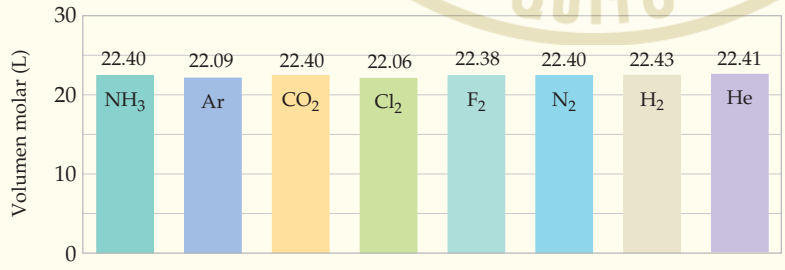
Se dice que las condiciones específicas utilizadas en el cálculo —presión de 1 atm y temperatura de 0 °C (273.15 K)— representan la **temperatura y la presión estándares**, lo cual se abrevia como **TPE**. Tales condiciones estándar son las que por lo general se utilizan cuando se reportan mediciones en los gases. Observe que la temperatura estándar para las mediciones (0 °C o 273.15 K) es diferente de la que se adopta por lo general para las mediciones termodinámicas (25 °C o 298.15 K; sección 8.6).

Temperatura y presión estándar (TPE) de los gases $T = 0$ °C $P = 1$ atm

También debemos señalar que la presión estándar para mediciones de los gases, que en este libro y la mayoría de los demás se toma como una atm (101,325 Pa), actualmente se ha redefinido como 1 *bar* (100,000 Pa). La nueva presión estándar ahora es de 0.986 923 atm, lo que hace que el nuevo volumen molar estándar se defina como 22.711 L, y no como 22.414 L.

Al hablar de la ley de los gases *ideales* implica que debe haber algunos gases cuyo comportamiento *no es ideal*. En realidad, no hay ningún gas que sea un ideal, esto es, que obedezca perfectamente la ecuación en todas las circunstancias; todos los gases reales son no ideales hasta cierto grado y se desvían un poco del comportamiento que predice la ley. Como se observa en la tabla 9.4, por ejemplo, el volumen molar de un gas real con frecuencia difiere algo del valor ideal de 22.414 L. No obstante, en la mayoría de las condiciones, las desviaciones del comportamiento ideal son tan pequeñas que no hacen ninguna diferencia. En la sección 9.8 analizaremos las circunstancias en las que las desviaciones son mayores.

TABLA 9.4 Volúmenes molares de algunos gases reales a TPE



EJEMPLO RESUELTO 9.4

CÁLCULOS CON LAS LEYES DE LOS GASES

¿Cuántos moles de gas (aire) hay en los pulmones de un adulto promedio con capacidad pulmonar de 3.8 L? Suponga que la persona está a 1.00 atm de presión y tiene una temperatura corporal normal de 37 °C.

continúa en la siguiente página

ESTRATEGIA

Este problema pregunta por un valor de n cuando se dan V, P y T. Hay que reacomodar la ley de los gases ideales con la forma $n = PV/RT$, convertir la temperatura de grados Celsius a Kelvin y sustituir en la ecuación los valores dados de P, V y T.

SOLUCIÓN

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.00\ \text{atm})(3.8\ \text{L})}{\left(0.082\,06\ \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right)(310\ \text{K})} = 0.15\ \text{mol}$$

Los pulmones de un adulto promedio contienen 0.15 moles de aire.

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

El volumen de 4 L que tiene un pulmón es de alrededor de 1/6 de 22.4 L, el volumen molar estándar de un gas ideal. Por ello, los pulmones tienen una capacidad cercana a 1/6 de mol, o 0.17 moles.

EJEMPLO RESUELTO 9.5

CÁLCULOS CON LA LEY DE LOS GASES

En un motor normal de automóvil, la mezcla de gasolina y aire en un cilindro se comprime de 1.0 atm a 9.5 atm antes de la ignición. Si el volumen sin comprimir del cilindro es de 410 mL, ¿cuál es el volumen (en mililitros) cuando la mezcla está comprimida por completo?

ESTRATEGIA

Éste es un problema de la ley de Boyle porque sólo cambian P y V, en tanto que n y T permanecen fijas. Entonces, se plantea la siguiente ecuación y se resuelve para V_{final}.

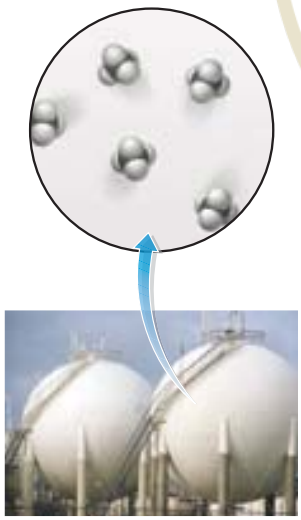
$$(PV)_{\text{inicial}} = (PV)_{\text{final}} = nRT$$

SOLUCIÓN

$$V_{\text{final}} = \frac{(PV)_{\text{inicial}}}{P_{\text{final}}} = \frac{(1.0\ \text{atm})(410\ \text{mL})}{9.5\ \text{atm}} = 43\ \text{mL}$$

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Puesto que la presión en el cilindro se incrementa alrededor de 10 veces, el volumen debe disminuir cerca de 10 veces, de acuerdo con la ley de Boyle, de aproximadamente 400 mL a 40 mL.



▲ ¿Cuántos moles de metano hay en estos tanques?

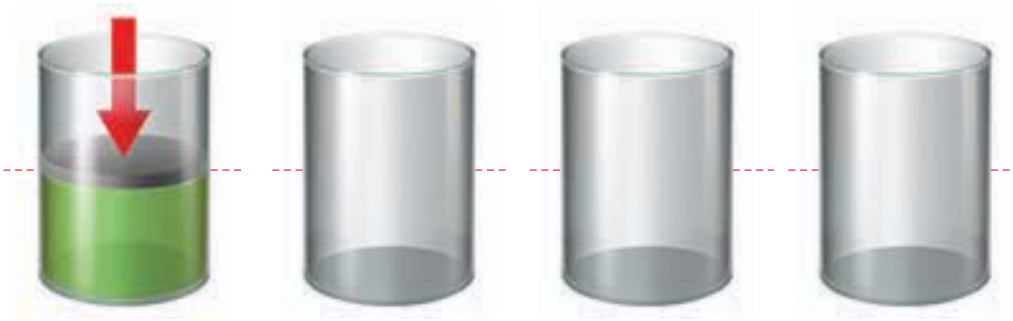
PROBLEMA 9.6 ¿Cuántos moles de gas metano, CH_4, hay en un tanque de almacenamiento cuyo volumen es de 1.000×10^5 L, a TPE? ¿Cuántos gramos hay?

PROBLEMA 9.7 Una lata de aerosol con un volumen de 350 mL contiene 3.2 g de gas propano (C_3H_8) como propelente. ¿Cuál es la presión (en atmósferas) del gas en la lata a 20 °C?

PROBLEMA 9.8 Un cilindro de gas helio, del tipo que se emplea para llenar globos, tiene un volumen de 43.8 L y una presión de 1.51×10^4 kPa a 25.0 °C. ¿Cuántos moles de helio hay en el tanque?

PROBLEMA 9.9 ¿Cuál es la temperatura final (°C) que se requiere para que la presión en el interior de un neumático de automóvil se incremente de 2.15 atm a 0 °C a 2.37 atm, si se supone que el volumen permanece constante?

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 9.10 Muestre el nivel aproximado del pistón movible en las ilustraciones **a)**, **b)** y **c)**, una vez que han ocurrido en el gas los cambios que se indican.



(inicial)
$T = 25$ °C
$n = 0.075$ moles
$P = 0.92$ atm

a)
$T = 50$ °C
$n = 0.075$ moles
$P = 0.92$ atm

b)
$T = 175$ °C
$n = 0.075$ moles
$P = 2.7$ atm

c)
$T = 25$ °C
$n = 0.22$ moles
$P = 2.7$ atm

9.4 RELACIONES ESTEQUIOMÉTRICAS DE LOS GASES

En muchas reacciones químicas, incluidos algunos de los procesos más importantes de la industria química, participan gases. En Estados Unidos se manufacturan, cada año, 12 millones de toneladas de amoniaco, por ejemplo, con la reacción de hidrógeno con nitrógeno según la ecuación $3\,H_2 + N_2 \rightarrow 2\,NH_3$. De esta manera, es necesario calcular cantidades de reactivos gaseosos del mismo modo que lo es calcular cantidades de sólidos, líquidos y disoluciones (secciones 3.4 a 3.9).

La mayoría de los cálculos con gases sólo son aplicaciones de la ley de los gases ideales, en la que se conocen tres de las variables P, V, T y n, pero debe calcularse la cuarta. Por ejemplo, la reacción que se usa en el despliegue de las bolsas de aire de los automóviles es la descomposición a alta temperatura de la azida de sodio, NaN_3, para producir N_2 gaseoso. (El sodio se elimina con una reacción posterior.) ¿Cuántos litros de N_2 a 1.15 atm y 30 °C se producen con la descomposición de 45.0 g de NaN_3?



▲ Las bolsas de aire para automóviles se inflan con N_2 gaseoso producido por la descomposición de azida de sodio.

$$2\,NaN_3(s) \longrightarrow 2\,Na(s) + 3\,N_2(g)$$

Los valores de P y T están dados, el valor de n se puede calcular y la ley de los gases ideales permitirá encontrar V. Para obtener n, los moles de N_2 gaseoso que se producen, primero necesitamos encontrar cuántos moles de NaN_3 hay en 45.0 g:

$$\text{Masa molar del } NaN_3 = 65.0 \text{ g/mol}$$

$$\text{Moles de } NaN_3 = (45.0 \text{ g } NaN_3)\left(\frac{1 \text{ mol } NaN_3}{65.0 \text{ g } NaN_3}\right) = 0.692 \text{ mol } NaN_3$$

A continuación, se calculan los moles de N_2 que se producen en la reacción de descomposición. De acuerdo con la ecuación balanceada, dos moles de NaN_3 producen tres moles de N_2, por lo que 0.692 moles de NaN_3 producen 1.04 moles de N_2:

$$\text{Moles de } N_2 = (0.692 \text{ moles } NaN_3)\left(\frac{3 \text{ mol } N_2}{2 \text{ mol } NaN_3}\right) = 1.04 \text{ mol } N_2$$

Por último, se utiliza la ley de los gases ideales para calcular el volumen de N_2. Recuerde emplear en el cálculo la temperatura Kelvin (303 K) y no la Celsius (30 °C).

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1.04 \text{ moles } N_2)\left(0.082\,06 \dfrac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right)(303 \text{ K})}{1.15 \text{ atm}} = 22.5 \text{ L}$$

El ejemplo resuelto 9.6 ilustra otro cálculo estequiométrico con gases.

Otras aplicaciones de la ley de los gases ideales hacen posible calcular propiedades tales como la densidad y la masa molar. Las densidades se calculan pesando un volumen conocido de gas a temperatura y presión conocidas, como se ilustra en la figura 9.10. Se emplea la ley de los gases ideales para encontrar el volumen a TPE y luego se divide la masa medida entre el volumen, para obtener la densidad a TPE. En el ejemplo resuelto 9.7 se presenta un cálculo modelo.

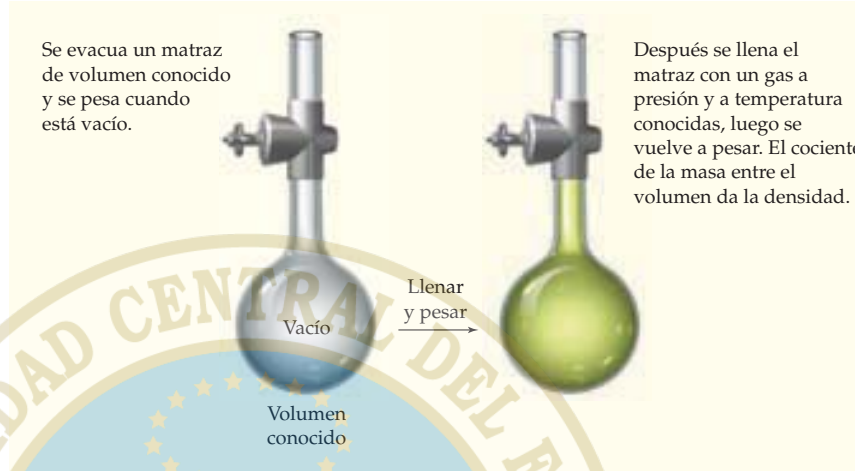


FIGURA 9.10
Determinación de la densidad de un gas desconocido.

Las masas molares y, por lo tanto, las masas moleculares, también se calculan usando la ley de los gases ideales. Imagine, por ejemplo, que se obtiene un gas desconocido que burbujea en un pantano, se coloca en un matraz y se determina que tiene una densidad de 0.714 g/L a TPE. ¿Cuál es la masa molar del gas?

Supongamos que contamos con una muestra de 1.00 L, cuya masa es de 0.714 g. Como la densidad se midió a TPE, conocemos T, P y V, pero necesitamos encontrar n, la cantidad de sustancia del gas que tiene una masa de 0.714 g:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.00\text{ atm})(1.00\text{ L})}{\left(0.082\,06\ \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right)(273\text{ K})} = 0.0446\text{ moles}$$

Al dividir la masa de la muestra entre los moles se obtiene la masa molar:

$$\text{Masa molar} = \frac{0.714\text{ g}}{0.0446\text{ moles}} = 16.0\text{ g/mol}$$

Entonces, la masa molar del gas desconocido (en realidad, metano, CH_4) es de 16.0 g/mol y la masa molecular es de 16.0 uma.

En química, en particular en los cálculos con las leyes de los gases, a menudo sucede que un problema se puede resolver en más de una forma. Como método alternativo para calcular la masa molar del gas desconocido proveniente del pantano, quizá reconozca que un mol de un gas ideal tiene un volumen de 22.4 L a TPE. Como 1 L del gas desconocido tiene una masa de 0.714 g, 22.4 L del gas (un mol) tienen una masa de 16.0 g:

$$\text{Masa molar} = \left(0.714\ \frac{\text{g}}{\text{L}}\right)\left(22.4\ \frac{\text{L}}{\text{mol}}\right) = 16.0\text{ g/mol}$$

El ejemplo resuelto 9.8 ilustra otra manera de calcular la masa molar de un gas desconocido.

EJEMPLO RESUELTO 9.6

CÁLCULO DE LA MASA USANDO LAS LEYES DE LOS GASES

Un neumático normal de alta presión para una bicicleta de carreras tiene un volumen de 365 mL y una presión de 7.80 atm a 25 °C. Suponga que el corredor llenó el neumático con helio con la finalidad de minimizar el peso. ¿Cuál es la masa del helio dentro de la llanta?

continúa en la siguiente página

ESTRATEGIA

Se dan V, P y T, por lo que necesitamos recurrir a la ley de los gases ideales para calcular n, que son los moles de helio en el neumático. Una vez conocida n, se hará una conversión de moles a masa.

SOLUCIÓN

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(7.80 \text{ atm})(0.365 \text{ L})}{\left(0.082\,06 \dfrac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right)(298 \text{ K})} = 0.116 \text{ moles}$$

$$\text{Gramos de helio} = 0.116 \text{ moles de He} \times \frac{4.00 \text{ g He}}{1 \text{ mol de He}} = 0.464 \text{ g}$$

EJEMPLO RESUELTO 9.7

CÁLCULO DE LA DENSIDAD USANDO LAS LEYES DE LOS GASES

¿Cuál es la densidad (en gramos por litro) del amoniaco a TPE si el gas en un matraz de 1.000 L pesa 0.672 g a 25 °C y una presión de 733.4 mm Hg?

ESTRATEGIA

La densidad de cualquier sustancia es su masa dividida entre el volumen que ocupa. Para la muestra de amoniaco, la masa es de 0.672 g, pero el volumen del gas se da en condiciones que no son las estándar, por lo que primero se deben convertir a TPE. Como la cantidad de sustancia n es constante, se puede hacer la cantidad PV/RT medida en condiciones no estándares igual a PV/RT a TPE, para después despejar V a TPE.

SOLUCIÓN

$$n = \left(\frac{PV}{RT}\right)_{\text{medida}} = \left(\frac{PV}{RT}\right)_{\text{TPE}} \qquad \text{o bien,} \qquad V_{\text{TPE}} = \left(\frac{PV}{RT}\right)_{\text{medida}} \times \left(\frac{RT}{P}\right)_{\text{TPE}}$$

$$V_{\text{TPE}} = \left(\frac{733.4 \text{ mm Hg} \times 1.000 \text{ L}}{298 \text{ K}}\right)\left(\frac{273 \text{ K}}{760 \text{ mm Hg}}\right) = 0.884 \text{ L}$$

La cantidad de gas en el matraz de 1.000 L, en las condiciones no estándar medidas, tendría un volumen de sólo 0.884 L a TPE. Al dividir la masa dada entre este volumen se obtiene la densidad del amoniaco a TPE:

$$\text{Densidad} = \frac{\text{Masa}}{\text{Volumen}} = \frac{0.672 \text{ g}}{0.884 \text{ L}} = 0.760 \text{ g/L}$$

EJEMPLO RESUELTO 9.8

IDENTIFICACIÓN DEL CONTENIDO DE UN RECIPIENTE USANDO LAS LEYES DE LOS GASES

Para identificar el contenido de un cilindro de gas sin etiqueta que nos permita saber cuál es, se tomó una muestra del gas y se determinó que su densidad es de 5.380 g/L a 15 °C y 736 mm Hg de presión. ¿Cuál es la masa molar del gas?

ESTRATEGIA

Supongamos que se tiene una muestra de 1.000 L del gas, que pesa 5.380 g. Se conocen la temperatura, el volumen y la presión, por lo que se puede usar la ley de los gases ideales para encontrar n, o los moles en la muestra. La masa molar se obtiene dividiendo la masa entre el número de moles.

Continúa en la siguiente página

SOLUCIÓN

$$PV = nRT \qquad \text{o bien} \qquad n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{\left(736 \text{ mm Hg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}\right)(1.000 \text{ L})}{\left(0.082\,06 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right)(288 \text{ K})} = 0.0410 \text{ moles}$$

$$\frac{5.380 \text{ g}}{0.410 \text{ moles}} = 131 \text{ g/mol}$$

Es probable que el gas sea xenón (masa atómica = 131.3 uma).



▲ Las rocas ricas en carbonato, como la piedra caliza ($CaCO_3$), reaccionan con los ácidos diluidos, como el HCl, y producen burbujas de dióxido de carbono.

PROBLEMA 9.11 Las rocas ricas en carbonato, como la piedra caliza ($CaCO_3$), reaccionan con los ácidos diluidos, como el HCl, y producen burbujas de dióxido de carbono, de acuerdo con la ecuación

$$CaCO_3(s) + 2\,HCl(ac) \longrightarrow CaCl_2(ac) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

¿Cuántos gramos de CO_2 se forman con la reacción de 33.7 g de piedra caliza? ¿Cuál es el volumen (en litros) de este CO_2 a TPE?

PROBLEMA 9.12 El gas propano (C_3H_8) se utiliza como combustible. ¿Cuántos litros de CO_2 se forman a TPE en la combustión del propano de un recipiente cuyo volumen es de 15.0 L con una presión de 4.5 atm a 25 °C? La ecuación sin balancear es la siguiente:

$$C_3H_8(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$$

PROBLEMA 9.13 Se tomó una muestra de 1.000 L de un gas con olor pestilente producido por la reacción de HCl con Na_2S; se encontró que su masa era de 1.52 g a TPE. ¿Cuál es la masa molecular del gas? ¿Cuáles son su fórmula y su nombre probables?

9.5 PRESIÓN PARCIAL Y LEY DE DALTON

Del mismo modo que las leyes de los gases se aplican a todos los gases que son puros, sin importar su identidad química, también se aplican a *mezclas* de gases como el aire. La presión, el volumen, la temperatura y la cantidad de sustancia de una mezcla de gas están relacionados mediante la ley de los gases ideales.

¿Cuál gas es el responsable de la presión en una mezcla? Como la presión de un gas puro a temperatura y volumen constantes es proporcional a su cantidad de sustancia ($P = nRT/V$), la contribución de la presión de cada gas individual en una mezcla también es proporcional a *su* cantidad de sustancia en la mezcla. En otras palabras, la presión total que ejerce una mezcla de gases en un recipiente a V y T constantes es igual a la suma de las presiones de cada gas individual en el recipiente, enunciado que se conoce como **ley de Dalton de las presiones parciales**.

LEY DE DALTON DE LAS PRESIONES PARCIALES $P_{total} = P_1 + P_2 + P_3 + \ldots$ a V y T constantes, donde P_1, P_2,... se refieren a las presiones que tendría cada gas si se encontrara solo.

Las contribuciones individuales respecto de la presión de los distintos gases en la mezcla, P_1, P_2, etcétera, se llaman *presiones parciales* y se refieren a la presión que cada gas individual ejercería si estuviera solo en el recipiente. Es decir,

$$P_1 = n_1\left(\frac{RT}{V}\right) \qquad P_2 = n_2\left(\frac{RT}{V}\right) \qquad P_3 = n_3\left(\frac{RT}{V}\right) \qquad \ldots \text{ etcétera}$$

Pero como todos los gases en la mezcla tienen la misma temperatura y el mismo volumen, la ley de Dalton se escribe de tal modo que indique que la presión total sólo depende de los moles totales del gas presente y no de las identidades químicas de los gases individuales.

$$P_{total} = (n_1 + n_2 + n_3 + \cdots)\left(\frac{RT}{V}\right)$$

La concentración de cualquier componente individual en una mezcla de gases por lo general se expresa como **fracción molar (*X*)**, que se define como los moles del componente divididos entre los moles totales en la mezcla:

$$\text{Fracción molar } (X) = \frac{\text{Moles del componente}}{\text{Total de moles en la mezcla}}$$

La fracción molar del componente 1, por ejemplo, es

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \cdots} = \frac{n_1}{n_{\text{total}}}$$

Pero como $n = PV/RT$, también se escribe

$$X_1 = \frac{P_1\left(\frac{V}{RT}\right)}{P_{\text{total}}\left(\frac{V}{RT}\right)} = \frac{P_1}{P_{\text{total}}}$$

que se reacomoda para despejar P_1, la presión parcial del componente 1:

$$P_1 = X_1 \cdot P_{\text{total}}$$

Esta ecuación indica que la presión parcial que ejerce cada componente en una mezcla de gases es igual a la fracción molar de ese componente multiplicada por la presión total. Por ejemplo, en el aire las fracciones molares del N_2, el O_2, el Ar y el CO_2 son 0.7808, 0.2095, 0.0093 y 0.000 38, respectivamente (tabla 9.1), en tanto que la presión total del aire es la suma de las presiones parciales individuales:

$$P_{\text{aire}} = P_{N_2} + P_{O_2} + P_{\text{Ar}} + P_{CO_2} + \cdots$$

Entonces, a la presión total del aire de 1 atm (760 mm Hg), las presiones parciales de los componentes individuales son

P_{N_2}	= 0.780 8 atm N_2	= 593.4 mm Hg
P_{O_2}	= 0.209 5 atm O_2	= 159.2 mm Hg
P_{Ar}	= 0.009 3 atm Ar	= 7.1 mm Hg
P_{CO_2}	= 0.000 38 atm CO_2	= 0.3 mm Hg
P_{aire}	= 1.000 0 atm aire	= 760.0 mm Hg

Hay numerosas aplicaciones prácticas de la ley de Dalton, que van desde el uso de agentes anestésicos en quirófanos —los cuales requieren de la vigilancia constante de las presiones parciales tanto del oxígeno como del gas anestésico en los pulmones del paciente— hasta la composición de los gases que se utilizan en la exploración subacuática. El ejemplo resuelto 9.9 ilustra este último caso.

EJEMPLO RESUELTO 9.9

USO DE LAS PRESIONES PARCIALES Y LAS FRACCIONES MOLARES

A una profundidad subacuática de 250 pies, la presión es de 8.38 atm. ¿Cuál debe ser el porcentaje en moles del oxígeno en el gas que se emplea en el buceo para que la presión parcial del oxígeno sea de 0.21 atm, la misma que tiene en el aire a 1.0 atm?

ESTRATEGIA

La presión parcial de un gas en una mezcla es igual a la fracción molar del gas multiplicada por la presión total. El reacomodo de esta ecuación permite obtener la fracción molar del O_2.

SOLUCIÓN

$$\text{Como } P_{O_2} = X_{O_2} \cdot P_{\text{total}} \text{ entonces } X_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P_{\text{total}}}$$

$$X_{O_2} = \frac{0.21 \text{ atm}}{8.38 \text{ atm}} = 0.025$$

$$\text{Porcentaje } O_2 = 0.025 \times 100\% = 2.5\% \text{ } O_2$$

Este gas de buceo debe contener un 2.5% de O_2 para que la presión parcial del O_2 a 8.38 atm sea igual que aquella que tiene en el aire a 1.0 atm.



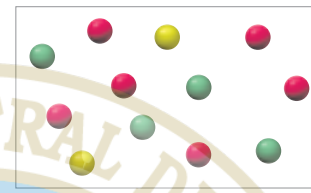
▲ La presión parcial del oxígeno en los tanques de buceo debe ser la misma bajo el agua que en el aire a presión atmosférica.

PROBLEMA 9.14 ¿Cuál es la fracción molar de cada componente en una mezcla de 12.45 g de H_2, 60.67 g de N_2 y 2.38 g de NH_3?

PROBLEMA 9.15 ¿Cuál es la presión total (en atmósferas) y cuál es la presión parcial de cada componente si la mezcla de gases del problema 9.14 está en un reactor de acero de 10.00 L a 90 °C?

PROBLEMA 9.16 En un día húmedo de verano, la fracción molar del gas H_2O (vapor de agua) en el aire a 25 °C llega a ser tan alta como 0.0287. Si se supone una presión total de 0.977 atm, ¿cuál es la presión parcial (en atmósferas) del H_2O en el aire?

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 9.17 ¿Cuál es la presión parcial de cada gas —rojo, amarillo y verde— si la presión total dentro del siguiente recipiente es de 600 mm Hg?



9.6 TEORÍA CINÉTICA MOLECULAR DE LOS GASES

Hasta aquí nos hemos concentrado sólo en describir el comportamiento de los gases, no en comprender las razones del mismo. Las razones en realidad están claras y se explicaron hace más de un siglo mediante un modelo llamado **teoría cinética molecular**. La teoría cinética molecular se basa en las siguientes suposiciones:

1. Un gas está constituido por partículas diminutas, ya sean átomos o moléculas, que se mueven al azar.
2. El volumen de las partículas en sí es despreciable, en comparación con el volumen total del gas; la mayor parte del volumen de un gas es espacio vacío.
3. Las partículas del gas actúan independientemente una de otra; no hay fuerzas de atracción o repulsión entre ellas.
4. Las colisiones de las partículas del gas entre sí o con las paredes del recipiente son elásticas, es decir, la energía cinética total de las partículas del gas es constante a T constante.
5. La energía cinética promedio de las partículas del gas es proporcional a la temperatura Kelvin de la muestra.

Si se parte de tales suposiciones, es posible no sólo entender el comportamiento de los gases, sino también obtener cuantitativamente la ley de los gases ideales (aunque no lo haremos). Por ejemplo, veamos cómo las leyes de los gases surgen de los cinco postulados de la teoría cinética molecular:

- **Ley de Boyle** ($P \propto 1/V$): La presión del gas es una medida del número y la fuerza de las colisiones entre las partículas del gas y las paredes del recipiente que lo contiene. Cuanto más pequeño sea el volumen a n y T constantes, más apretadas estarán las partículas y mayor será la frecuencia de sus choques. Por ello, la presión se incrementa a medida que el volumen disminuye (figura 9.11a).
- **Ley de Charles** ($V \propto T$) La temperatura es una medida de la energía cinética promedio de las partículas del gas. Cuanto más elevada sea la temperatura, a n y P constantes, más rápido se moverán las partículas del gas y más espacio necesitarán para circular, así como para evitar el incremento de sus colisiones con las paredes del recipiente. Por lo anterior, el volumen se incrementa a medida que la temperatura se incrementa (figura 9.11b).

- **Ley de Avogadro** ($V \propto n$): Cuanto mayor sea el número de partículas en una muestra de gas, más volumen necesitarán a P y T constantes para evitar el aumento de sus colisiones con las paredes del recipiente. Entonces, el volumen se incrementa conforme aumenta la cantidad de sustancia (figura 9.11c).
- **Ley de Dalton** ($P_{total} = P_1 + P_2 + \ldots$): La identidad química de las partículas en un gas es irrelevante. La presión total de un volumen fijo de gas sólo depende de la temperatura T y de los moles del gas, n. La presión que ejerce una clase específica de partícula depende, por ello, de la fracción molar que ese tipo de partícula tiene en la mezcla (figura 9.11d).

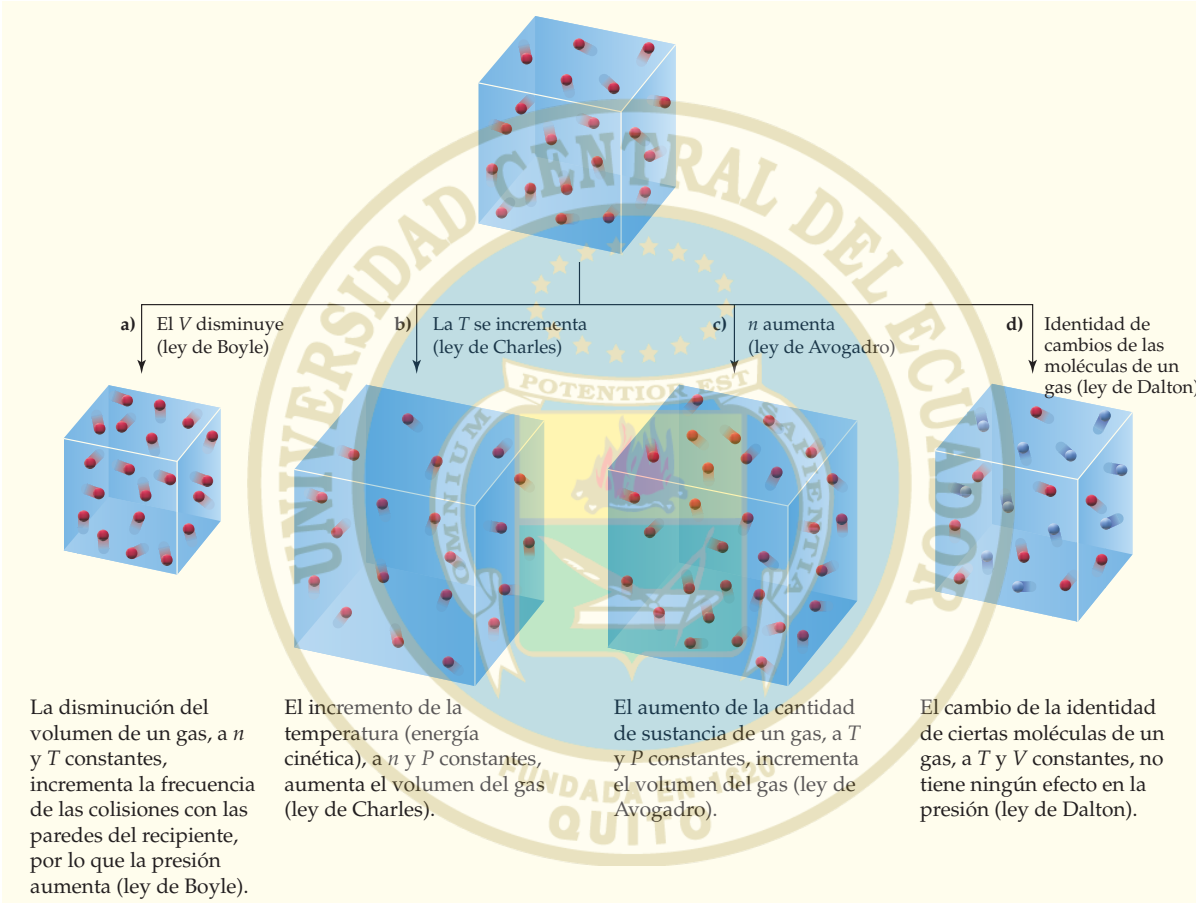


FIGURA 9.11
Visión cinético-molecular de las leyes de los gases.

Una de las conclusiones más importantes de la teoría cinética molecular proviene de la suposición 5, referente a la relación entre la temperatura y E_c, la energía cinética del movimiento molecular. Se puede demostrar que la energía cinética total de un mol de partículas de un gas es igual a $3RT/2$ y que la energía cinética promedio por partícula es, entonces, $3RT/2N_A$, donde N_A es el número de Avogadro. Si se conoce esa relación, es posible calcular la velocidad promedio u de una partícula del gas. Por ejemplo, si consideramos un átomo de helio a temperatura ambiente (298 K), tenemos que

$$E_K = \frac{3}{2}\frac{RT}{N_A} = \frac{1}{2}mu^2$$

se puede reacomodar para dar

$$u^2 = \frac{3RT}{mN_A}$$

$$\text{o bien,} \quad u = \sqrt{\frac{3RT}{mN_A}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \qquad \text{donde } M \text{ es la masa molar}$$

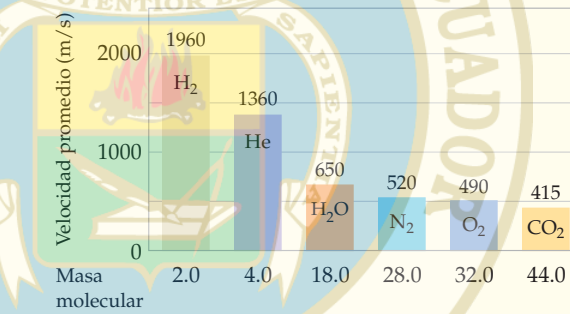
Al sustituir los valores apropiados para R [8.314J/(K·mol)] y para M, masa molar del helio (4.00×10^{-3} kg/mol), tenemos

$$u = \sqrt{\frac{(3)\left(8.314 \dfrac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right)(298\ \text{K})}{4.00 \times 10^{-3} \dfrac{\text{kg}}{\text{mol}}}} = \sqrt{1.86 \times 10^6 \frac{\text{J}}{\text{kg}}}$$

$$= \sqrt{1.86 \times 10^6 \frac{\dfrac{\text{kg}\cdot\text{m}^2}{\text{s}^2}}{\text{kg}}} = 1.36 \times 10^3\ \text{m/s}$$

Entonces, la velocidad promedio de un átomo de helio a temperatura ambiente es de más de 1.3 km/s, o ¡alrededor de 3000 mi/h! En la tabla 9.5 se indican las velocidades promedio de otras moléculas a 25 °C. Cuanto más pesada sea la molécula, menor será su velocidad promedio.

TABLA 9.5 Velocidades promedio (m/s) de algunas moléculas a 25 °C



El hecho de que la velocidad promedio de los átomos de helio a 298 K sea de 1.36 km/s no significa que todos los átomos del gas se muevan tan rápidamente o que un átomo dado viajará de Maine a California en una hora. Como se observa en la figura 9.12, hay una amplia distribución de las velocidades entre partículas de un gas, distribución que se

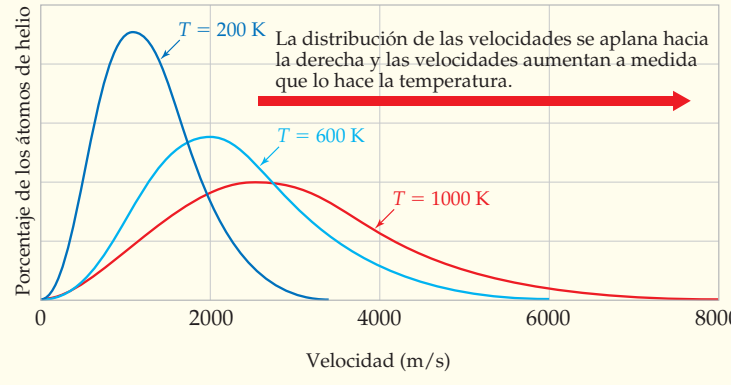


FIGURA 9.12
Distribución de velocidades para los átomos de helio a distintas temperaturas.

aplana hacia la derecha y en la que las velocidades aumentan a medida que lo hace la temperatura. Además, es probable que una partícula individual de un gas sólo viaje una distancia muy corta antes de que choque con otra y tome una dirección diferente. Entonces, la trayectoria real que sigue una partícula de un gas traza un zigzag al azar.

Para el helio a temperatura ambiente y presión de una atm, la distancia promedio entre colisiones, llamada *trayectoria libre media*, sólo es de 2×10^{-7} m, o 1000 diámetros atómicos, y hay aproximadamente 10^{10} choques por segundo. Para la molécula más grande de O_2, la trayectoria libre media es de alrededor de 6×10^{-8} m.

PROBLEMA 9.18 Calcule la velocidad promedio de una molécula de nitrógeno (en metros por segundo) en un día caluroso de verano (T = 37 °C) y en un frío día de invierno (T = −25 °C).

PROBLEMA 9.19 ¿A qué temperatura se iguala la velocidad promedio de una molécula de oxígeno con la de un avión que vuela a 580 millas por hora?

9.7 LEY DE GRAHAM: DIFUSIÓN Y EFUSIÓN DE LOS GASES

El movimiento constante y las altas velocidades de las partículas de un gas tienen ciertas consecuencias prácticas de importancia. Una de ellas es que los gases se mezclan con rapidez cuando entran en contacto. Por ejemplo, si se retira el tapón de una botella de perfume, su olor se esparcirá rápidamente por la habitación conforme las partículas de perfume se mezclen con las del aire. El movimiento molecular aleatorio de esta mezcla de gases con colisiones frecuentes se llama **difusión**. Un proceso similar en el que las moléculas de un gas escapan sin colisiones a través de un orificio diminuto hacia un vacío se conoce como **efusión** (figura 9.13).

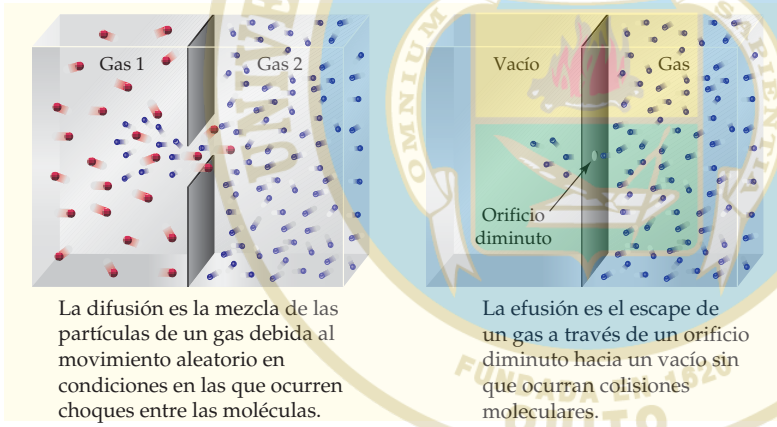


FIGURA 9.13
Difusión y efusión de los gases.

De acuerdo con la **ley de Graham**, formulada a mediados del siglo XIX por el químico escocés Thomas Graham (1805-1869), la velocidad de efusión de un gas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su masa. En otras palabras, cuanto más ligera sea una partícula, con mayor rapidez se difunde.

LEY DE GRAHAM La velocidad de efusión de un gas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su masa, m.

$$\text{Velocidad} \propto \frac{1}{\sqrt{m}}$$

Al comparar dos gases a la misma temperatura y presión, es posible establecer una ecuación que demuestre que la relación de las velocidades de efusión de dos gases es inversamente proporcional al cociente de las raíces cuadradas de sus masas:

$$\frac{\text{Velocidad}_1}{\text{Velocidad}_2} = \frac{\sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1}} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

La relación inversa entre la velocidad de efusión y la raíz cuadrada de la masa surge en forma directa de la relación que hay entre la temperatura y la energía cinética, según se

describió en la sección anterior. Debido a que la temperatura es una medida de la energía cinética promedio y es independiente de la identidad química del gas, gases diferentes a la misma temperatura tienen la misma energía cinética promedio:

$$\text{Como} \quad \frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}\frac{RT}{N_A} \quad \text{para cualquier gas}$$

$$\text{entonces} \quad \left(\frac{1}{2}mu^2\right)_{\text{gas 1}} = \left(\frac{1}{2}mu^2\right)_{\text{gas 2}} \quad \text{la misma } T$$

Al cancelar el factor 1/2 en ambos lados y reacomodar, se encuentra que las velocidades promedio de las moléculas de los dos gases varían con la relación inversa de las raíces cuadradas de sus masas:

$$\text{Como} \quad \left(\frac{1}{2}mu^2\right)_{\text{gas 1}} = \left(\frac{1}{2}mu^2\right)_{\text{gas 2}}$$

$$\text{entonces} \quad (mu^2)_{\text{gas 1}} = (mu^2)_{\text{gas 2}} \quad \text{y} \quad \frac{(u_{\text{gas 1}})^2}{(u_{\text{gas 2}})^2} = \frac{m_2}{m_1}$$

$$\text{por lo que} \quad \frac{u_{\text{gas 1}}}{u_{\text{gas 2}}} = \frac{\sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1}} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

Si, como parece razonable, la velocidad de efusión de un gas es proporcional a la velocidad promedio de las moléculas del gas, lo que resulta es la ley de Graham.

La difusión es más compleja que la efusión debido a las colisiones moleculares que ocurren, pero en general la ley de Graham es una buena aproximación. Una de las consecuencias prácticas más importantes es que es posible separar las mezclas de los gases en sus componentes puros si se aprovechan las diferentes velocidades de difusión de éstos. Por ejemplo, el uranio que existe en la naturaleza es una mezcla de isótopos, sobre todo ^{235}U (0.72%) y ^{238}U (99.28%). En las plantas de enriquecimiento de uranio se purifica el uranio-235 fisionable, que se usa como combustible en reactores nucleares, el uranio elemental se convierte en hexafluoruro de uranio volátil, con p eb de 56 °C, en tanto se permite que el UF_6 gaseoso se difunda de una cámara a otra a través de una membrana permeable. Las moléculas de $^{235}UF_6$ y $^{238}UF_6$ se difunden a través de la membrana a velocidades ligeramente distintas, de acuerdo con la raíz cuadrada de la relación de sus masas:



▲ El uranio-235 que se utiliza como combustible en los reactores nucleares se obtiene por medio de la difusión del gas UF_6 en estos cilindros.

$$\text{Para } ^{235}UF_6,\ m = 349.03 \text{ uma}$$

$$\text{Para } ^{238}UF_6,\ m = 352.04 \text{ uma}$$

$$\text{por lo tanto} \quad \frac{\text{Velocidad de difusión del } ^{235}UF_6}{\text{Velocidad de difusión del } ^{238}UF_6} = \sqrt{\frac{352.04 \text{ uma}}{349.03 \text{ uma}}} = 1.0043$$

El gas UF_6, que pasa a través de la membrana, está enriquecido ligeramente con el isótopo más ligero y de mayor movilidad. Después de repetir el proceso miles de veces, se logra la separación de los isótopos. Con este método de difusión se produce aproximadamente el 85% del combustible nuclear en los países occidentales, alrededor de 5000 toneladas por año.

EJEMPLO RESUELTO 9.10

USO DE LA LEY DE GRAHAM PARA CALCULAR VELOCIDADES DE DIFUSIÓN

Suponga que se tiene una muestra de hidrógeno gaseoso con H_2, HD y D_2, la cual se quiere separar en sus componentes puros (H = ^{1}H y D = ^{2}H). De acuerdo con la ley de Graham, ¿cuáles son las velocidades relativas de difusión de las tres moléculas?

ESTRATEGIA

En primer lugar, se calculan las masas de las tres moléculas: para el H_2, m = 2.0 uma; para el HD, m = 3.0 uma; para el D_2, m = 4.0 uma; Después se aplica la ley de Graham a pares diferentes de moléculas del gas.

continúa en la siguiente página

SOLUCIÓN

Como la D_2 es la más pesada de las tres moléculas, se difundirá con más lentitud, por lo que consideraremos su velocidad relativa como 1.00. Con ello, es posible comparar HD y H_2 con D_2:

Al comparar HD con D_2, se tiene que:

$$\frac{\text{Velocidad de difusión de HD}}{\text{Velocidad de difusión de } D_2} = \sqrt{\frac{\text{masa de } D_2}{\text{masa de HD}}} = \sqrt{\frac{4.0 \text{ uma}}{3.0 \text{ uma}}} = 1.15$$

Al comparar H_2 con D_2, se tiene que:

$$\frac{\text{Velocidad de difusión de } H_2}{\text{Velocidad de difusión de } D_2} = \sqrt{\frac{\text{masa de } D_2}{\text{masa de } H_2}} = \sqrt{\frac{4.0 \text{ uma}}{2.0 \text{ uma}}} = 1.41$$

Por lo anterior, las velocidades relativas de difusión son H_2 (1.41) > HD (1.15) > D_2 (1.000).

PROBLEMA 9.20 ¿Cuál gas en cada uno de los siguientes pares se difunde con mayor rapidez y cuáles son las velocidades relativas de difusión?

a) Kr y O_2 **b)** N_2 y acetileno (C_2H_2)

PROBLEMA 9.21 ¿Cuáles son las velocidades relativas de difusión de los tres isótopos del neón que existen de manera natural, ^{20}Ne, ^{21}Ne y ^{22}Ne?

9.8 EL COMPORTAMIENTO DE LOS GASES REALES

Antes de concluir el análisis de los gases, es conveniente analizar con mayor profundidad un aspecto antes mencionado. El comportamiento de un gas real con frecuencia es un tanto diferente del de un gas ideal. Por ejemplo, la teoría cinética molecular supone que el volumen que ocupan las partículas del gas es despreciable, en comparación con el volumen total del gas. La suposición es válida en condiciones de TPE, en las que el volumen que ocupan las moléculas de un gas típico sólo es de alrededor del 0.05% del volumen total, pero deja de ser válida a 500 atm y 0 °C, cuando el volumen que ocupan las moléculas es de cerca del 20% del volumen total (figura 9.14). Como resultado, el volumen de un gas real a alta presión es mayor que el pronosticado por la ley de los gases ideales.



A baja presión, el volumen de las partículas del gas es despreciable en comparación con el volumen total.

A presión elevada, el volumen que ocupan las partículas del gas es más significativo en comparación con el volumen total. Como resultado, el volumen de un gas real a alta presión es algo mayor que el valor ideal.

FIGURA 9.14
El volumen de un gas real.

Un segundo problema con los gases reales es la suposición de que no hay fuerzas de atracción entre las partículas. A presiones bajas, tal suposición es buena porque las partículas del gas están muy separadas. Sin embargo, a presiones altas las partículas están mucho más juntas y las fuerzas de atracción entre ellas se vuelven importantes. En

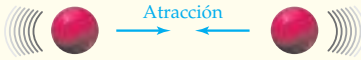


FIGURA 9.15
Las moléculas se atraen unas a otras a distancias de hasta 10 diámetros moleculares. El resultado es una disminución del volumen real de la mayoría de los gases reales, en comparación con los gases ideales a presiones de hasta 300 atm.

general, las atracciones intermoleculares se vuelven significativas a una distancia de alrededor de 10 diámetros moleculares y se incrementan con rapidez a medida que ésta aumenta (figura 9.15). El resultado es que las moléculas se acercan un poco, lo que reduce el volumen a una presión dada (o disminuye la presión para un volumen específico).

Observe que el efecto del volumen molecular (incrementar V) es opuesto al de las atracciones moleculares (disminuir V). Por lo tanto, los dos factores tienden a cancelarse a presiones intermedias, pero el efecto del volumen molecular es el que domina por arriba de las 350 atm.

Los dos problemas se resuelven matemáticamente con una modificación de la ley de los gases ideales llamada **ecuación de van der Waals**, que utiliza dos factores de corrección, los llamados a y b. El incremento de V, ocasionado por el efecto del volumen molecular, se corrige con la sustracción de una cantidad nb del volumen observado. Por razones que no se mencionarán, la disminución de V (o, de forma equivalente, la disminución en P), provocada por el efecto de las atracciones intermoleculares, se corrige mejor si se suma a la presión una cantidad an^2/V^2.

Corrección para las atracciones intermoleculares

Corrección para el volumen molecular

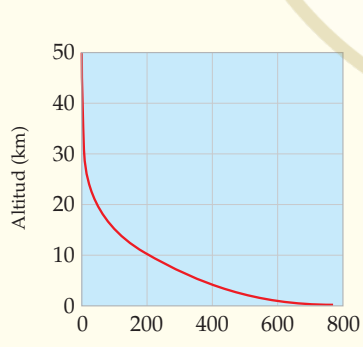
ecuación de van der Waals: $$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

o $$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

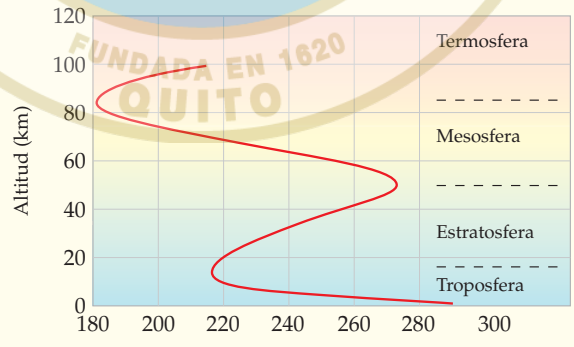
PROBLEMA 9.22 Suponga que se tienen 0.500 moles de N_2 en un volumen de 0.600 L a 300 K. Calcule la presión en atmósferas usando tanto la ley de los gases ideales como la ecuación de van der Waals. Para N_2, $a = 1.35(L^2 \cdot atm)/mol^2$, y $b = 0.0387$ L/mol.

9.9 LA ATMÓSFERA DE LA TIERRA

El manto de gases que rodea a la Tierra está lejos de ser la mezcla uniforme que se esperaría. Aunque la presión atmosférica disminuye en forma regular a altitudes elevadas, la relación de la temperatura contra la altitud es mucho más compleja (figura 9.16). Con base en esta curva de temperaturas, se han definido cuatro regiones en la atmósfera. La temperatura en la *troposfera*, la región más cercana a la superficie terrestre, disminuye de



La presión atmosférica disminuye a medida que la altitud se incrementa.



La temperatura promedio varía de manera irregular con la altitud.

Se han definido cuatro regiones de la atmósfera con base en las variaciones de temperatura.

FIGURA 9.16
Variaciones de la presión atmosférica y la temperatura promedio con la altitud.

manera regular hasta alrededor de los 12 km de altitud, donde alcanza su valor mínimo, y después se incrementa en la *estratosfera*, hasta cerca de los 50 km. Por arriba de la estratosfera, en la *mesosfera* (50 a 85 km) la temperatura desciende otra vez, para luego incrementarse en la *termosfera*. Para dar una idea de estas altitudes, los aviones de pasajeros normalmente vuelan cerca de la parte superior de la troposfera, a altitudes entre 10 y 12 km, en tanto que el récord mundial de altitud alcanzada en una aeronave es de 37.65 km, hacia la mitad de la estratosfera.

Química de la troposfera

No es sorprendente que la capa más cercana a la superficie terrestre —la troposfera— sea la que con más facilidad se perturbe con las actividades humanas y tenga el mayor efecto en las condiciones de la superficie de la Tierra. Entre tales efectos, tienen importancia particular la contaminación del aire, la lluvia ácida y el calentamiento global.

Contaminación del aire La contaminación del aire apareció en los dos últimos siglos como subproducto no deseado de las sociedades industrializadas. Sus causas están relativamente claras; pero su control es difícil. Las causas principales de la contaminación del aire son la liberación de moléculas de hidrocarburos sin quemar y la producción de óxido nítrico (NO) durante la combustión de productos del petróleo en plantas industriales antiguas y en los más de 500 millones de motores de automóviles que hay en el todo el mundo. El NO se oxida aún más por la reacción con el aire para producir dióxido de nitrógeno, NO_2, que en presencia de luz solar (simbolizada con $h\nu$) se descompone en NO y átomos libres de oxígeno. La reacción de los átomos de oxígeno con moléculas de O_2 produce ozono, O_3, una sustancia muy reactiva que se combina con los hidrocarburos que no hicieron combustión y están en el aire. El resultado final es el llamado esmog fotoquímico, una capa de niebla color café que cubre muchas ciudades.

$$NO_2(g) + h\nu \longrightarrow NO(g) + O(g)$$
$$O(g) + O_2(g) \longrightarrow O_3(g)$$



▲ El esmog fotoquímico sobre muchas ciudades es el resultado final de la contaminación proveniente de los escapes de los vehículos automotores.

Lluvia ácida La lluvia ácida, el segundo problema ambiental, es resultado sobre todo de la producción de dióxido de azufre, SO_2, que acompaña a la combustión de carbón con alto contenido de azufre en las plantas generadoras de energía. El dióxido de azufre se convierte lentamente en SO_3 por la reacción con el oxígeno del aire y su disolución en el agua de lluvia, lo que produce ácido sulfúrico diluido, H_2SO_4.

$$S(\text{en el carbón}) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$
$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g)$$
$$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(ac)$$



▲ Los detalles en esta estatua de mármol se han carcomido con el paso de los años a causa de la lluvia ácida.

Entre los muchos efectos graves de la lluvia ácida se encuentran la extinción de peces en los lagos acidificados en ciertas regiones del noreste de Estados Unidos, Canadá y Escandinavia; el daño a los bosques en gran parte de Europa Central y Europa Oriental, así como el deterioro de los edificios y las estatuas de mármol. El mármol es una forma de carbonato de calcio, $CaCO_3$, y, como todos los carbonatos de metales, reacciona con los ácidos para producir CO_2. El resultado es que la piedra se carcome con lentitud.

$$CaCO_3(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow CaSO_4(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

Calentamiento global El efecto invernadero y el calentamiento global son más complicados y menos comprendidos que la contaminación del aire o la lluvia ácida. La causa fundamental del problema es que las actividades humanas durante el siglo pasado parecen haber perturbado el delicado equilibrio térmico. Un componente de ese equilibrio es la energía radiante que la superficie terrestre recibe del Sol, parte de la cual regresa al espacio como radiación en forma de energía infrarroja. Aunque gran parte de esta radiación pasa a través de la atmósfera, otra parte es absorbida por los gases de la atmósfera, en particular por el vapor de agua, el dióxido de carbono y el metano. La radiación

absorbida calienta la atmósfera y actúa para mantener una temperatura relativamente estable en la superficie terrestre. Sin embargo, la absorción de cantidades crecientes de radiación dan como resultado un mayor calentamiento atmosférico, el cual origina el aumento de la temperatura global.

Mediciones cuidadosas indican que las concentraciones de dióxido de carbono atmosférico han aumentado en los últimos 155 años, sobre todo por el incremento en el uso de combustibles fósiles, de unas 290 partes por millón (ppm), estimadas en 1850, a 380 ppm, en 2005 (figura 9.17). Por lo anterior, los científicos de la atmósfera temen que lo que siga sea una mayor absorción de radiación infrarroja y el calentamiento global. En realidad, la mayoría de ellos creen que el calentamiento global ya comenzó, pues las mediciones señalan que en los últimos 25 años ha ocurrido un calentamiento de 0.4 °C de la troposfera media. Además, los modelos de computadora pronostican un calentamiento potencial de hasta 3 °C hacia el año 2050. Si esto sucediera, el resultado sería un incremento significativo de la fusión del hielo glacial, con el consecuente aumento del nivel de los océanos.

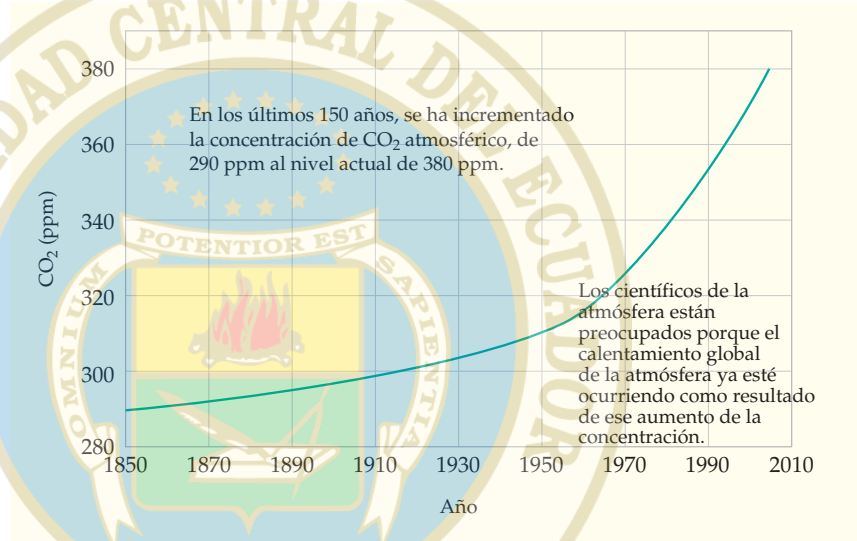


FIGURA 9.17
Concentración anual de CO_2 atmosférico desde 1850.

Química de la atmósfera superior

Sobre la troposfera hay una masa relativamente pequeña de la atmósfera; no obstante, la química que ahí ocurre es crucial para el mantenimiento de la vida en la Tierra. Tiene importancia particular lo que suceda en la *capa de ozono*, una banda atmosférica que se extiende de 20 a 40 km sobre la superficie del planeta. El ozono (O_3) es un contaminante severo en altitudes bajas, pero tiene importancia fundamental en la atmósfera superior porque absorbe la intensa radiación ultravioleta del Sol. Aunque está presente en cantidades muy pequeñas en la estratosfera, el ozono actúa como un escudo que impide que la radiación solar de alta energía alcance la superficie de la Tierra, donde ocasionaría problemas tales como cataratas en los ojos y cáncer de piel.

Alrededor de 1976, comenzó a detectarse una disminución alarmante del ozono presente sobre el Polo Sur (figura 9.18), en tanto que en una época más reciente se descubrió un fenómeno similar en el Polo Norte. Los niveles de ozono descienden más del 50% de lo normal en la primavera polar y vuelven casi a la normalidad en el otoño.

La causa principal de la desaparición del ozono es la presencia en la estratosfera de los *clorofluorocarbonos* (CFCs), como el CF_2Cl_2 y el $CFCl_3$. Como son baratos y estables, no son tóxicos, ni inflamables ni corrosivos, los CFCs son ideales como propelentes en las latas de aerosol, como refrigerantes, como disolventes y agentes extintores del fuego. Además, se usan para inflar burbujas en plásticos aislantes esponjosos. Por desgracia, la

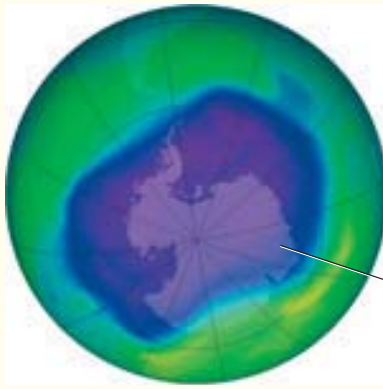


FIGURA 9.18
Imagen satelital en color falso del agujero en la capa de ozono sobre la Antártida, tomada el 24 de septiembre de 2006.

estabilidad química que los hace tan útiles también ocasiona que persistan en el ambiente. Las moléculas liberadas a nivel del suelo encuentran su camino hacia la estratosfera, donde pasan por una serie compleja de reacciones que dan como resultado la destrucción del ozono.

Hay varios mecanismos de destrucción del ozono que predominan en distintas condiciones de la estratosfera, los cuales son procesos de etapas múltiples que comienzan cuando la luz ultravioleta ($h\nu$) choca con una molécula de CFC, rompe un enlace carbono-cloro y genera un átomo de cloro.

$$CFCl_3 + h\nu \longrightarrow CFCl_2 + Cl$$

El átomo de cloro resultante reacciona con el ozono y produce O_2 y ClO, y dos moléculas de ClO dan Cl_2O_2. Cuando más luz ultravioleta toca al Cl_2O_2 ocurren otras reacciones que generan O_2 y dos átomos más de cloro

$$\begin{aligned}
&(1) \quad 2\,[Cl + O_3 \longrightarrow O_2 + ClO]\\
&(2) \quad 2\,ClO \longrightarrow Cl_2O_2\\
&(3) \quad Cl_2O_2 + h\nu \longrightarrow 2\,Cl + O_2\\
&\text{Neto:}\quad 2\,O_3 + h\nu \longrightarrow 3\,O_2
\end{aligned}$$

Observe el resultado de la secuencia anterior de reacciones. Los átomos de cloro se utilizan en la primera etapa, pero se regeneran en la tercera, de manera que no aparecen en la ecuación neta. Así, la secuencia neta es una *reacción en cadena* sin fin, en la que la generación de apenas unos cuantos átomos de cloro a partir de algunas moléculas de CFCs lleva a la destrucción de un gran número de moléculas de ozono.

El reconocimiento del problema llevó en 1980 al gobierno de Estados Unidos a prohibir el uso de CFCs como propelentes en aerosoles y, más recientemente, como refrigerantes. En septiembre de 1987 comenzó la acción mundial para reducir el empleo de los CFCs y en 1996 se dio paso a la prohibición internacional de su producción industrial y de su liberación a la atmósfera. Sin embargo, la prohibición no ha sido acatada por completo debido a la existencia del mercado negro importante que se originó, en particular en Rusia y China, donde se manufacturan CFCs ilegales hasta por 300 millones de dólares al año. Incluso con estos esfuerzos de restricción, se pronostica que aumenten las cantidades de CFCs en la estratosfera hasta alrededor de 2010 y que no regresen a los niveles anteriores de 1980 sino hasta mediados del siglo.

PROBLEMA 9.23 La capa de ozono tiene un espesor cercano a los 20 km, una presión total promedio de 10 mm Hg (1.3×10^{-2} atm) y una temperatura promedio de 230 K. La presión parcial del ozono en la capa es de 1.2×10^{-6} mm Hg (1.6×10^{-9} atm). ¿Cuántos metros de espesor tendría la capa si todo el ozono que contiene se comprimiera hasta formar una capa delgada de O_3 puro a TPE?

Anestésicos inhalables

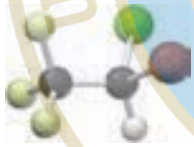


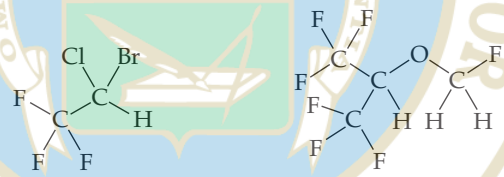
▲ El 7 de abril de 1853, la reina Victoria de Inglaterra dio a luz a su octavo hijo mientras estaba anestesiada con cloroformo, lo que cambió para siempre la práctica de la obstetricia.

La demostración que hizo William Morton en 1846 de la anestesia inducida con éter en el curso de una cirugía dental fue uno de los avances médicos más importantes de todos los tiempos. Antes de esa fecha, todas las cirugías se hacían con el paciente en estado de conciencia. Al trabajo de Morton pronto le siguió el uso del cloroformo como anestésico, que popularizó la reina Victoria de Inglaterra, quien en 1853 dio a luz mientras estaba anestesiada con cloroformo.

Además del éter y el cloroformo, se ha demostrado que literalmente cientos de sustancias actúan como anestésicos inhalables. Entre los agentes de uso más común en la actualidad se encuentran el halotano, el isoflurano, el sevoflurano y el desflurano. Los cuatro son potentes con dosis relativamente bajas, no son tóxicos ni inflamables, una característica de seguridad que resulta esencial.

A pesar de su importancia, es sorprendente que se sepa tan poco sobre la forma en que actúan los anestésicos inhalables en el cuerpo. Aun la definición de anestesia como un estado del comportamiento es imprecisa y se desconoce la naturaleza de los cambios en las funciones cerebrales que conducen a la anestesia. Es notable que la potencia de distintos anestésicos inhalables se correlacione bien con su solubilidad en aceite de olivo: cuanto más soluble sea un anestésico en aceite de olivo, más potente es. Esta observación inusual ha llevado a muchos científicos a pensar que los anestésicos actúan disolviendo las grasas de las membranas que rodean a las células cerebrales. Los cambios resultantes en la fluidez y la forma de las membranas en apariencia disminuye la capacidad de los iones de sodio para pasar hacia las células nerviosas, con lo que se bloquea el disparo de los impulsos nerviosos.



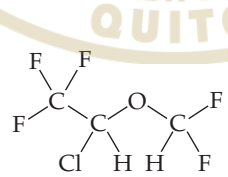


Halotano

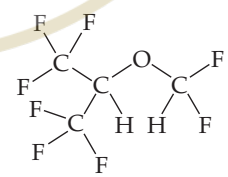


Sevoflurano





Isoflurano





Desflurano

El efecto de la anestesia está determinado por la concentración del agente que llega al cerebro. A la vez, la concentración en este órgano depende de la solubilidad y el transporte del agente anestésico en el torrente sanguíneo y de su presión parcial en el aire inhalado. La potencia anestésica por lo general se expresa como *concentración mínima alveolar (CMA)*, que se define como la concentración porcentual del anestésico en el aire que se inhala y provoca la anestesia en el 50% de los pacientes. Como se aprecia en la tabla 9.6, el óxido nitroso, N_2O, es el menos potente de los anestésicos comunes. Menos del 50% de los pacientes quedan inmovilizados por respirar una mezcla 80:20 de óxido nitroso y oxígeno. El halotano es el agente más potente, pues una presión parcial de sólo 5.7 mm Hg es suficiente para anestesiar al 50% de pacientes.

TABLA 9.6 Potencia relativa de anestésicos inhalables

Anestésico	CMA (%)	CMA (presión parcial, mm Hg)
Óxido nitroso	—	>760
Desflurano	6.2	47
Sevoflurano	2.5	19
Isoflurano	1.4	11
Halotano	0.75	5.7

PROBLEMA 9.24 Para el éter, una presión parcial de 15 mm Hg da como resultado la anestesia en el 50% de los pacientes. ¿Cuál es la CMA del éter?

PROBLEMA 9.25 El cloroformo tiene una CMA del 0.77%.

a) ¿Qué presión parcial del cloroformo se requiere para anestesiar al 50% de los pacientes?

b) ¿Qué masa de cloroformo en 10.0 L de aire a TPE producirá la CMA apropiada?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

RESUMEN

Un gas es un conjunto de átomos o moléculas que se mueven con independencia a través de un volumen que es, sobre todo, espacio vacío. Las colisiones de las partículas en movimiento al azar contra las paredes del recipiente ejercen una fuerza por unidad de área que percibimos como **presión**. La unidad del SI para la presión es el **pascal**, pero son de uso más común la **atmósfera** y el **milímetro de mercurio**. La condición física de cualquier gas está definida por cuatro variables: presión (P), temperatura (T), volumen (V) y cantidad de sustancia (n). Las relaciones específicas entre estas variables se conocen como **leyes de los gases.**

Ley de Boyle: El volumen de un gas varía inversamente con la presión. Es decir, $V \propto 1/P$ o $PV = k$, a n y T constantes.

Ley de Charles: El volumen de un gas varía directamente con su temperatura Kelvin. Es decir, $V \propto T$ o $V/T = k$, a n y P constantes.

Ley de Avogadro: El volumen de un gas varía directamente con su cantidad de sustancia. Es decir, $V \propto n$ o $V/n = k$, a T y P constantes.

Las tres leyes individuales de los gases se combinan en una sola **ley de los gases ideales**, $PV = nRT$. Si se conocen cualesquiera tres de las cuatro variables, P, V, T y n, es posible calcular la cuarta. La constante R en la ecuación se llama **constante de los gases** y tiene el mismo valor para todos ellos. El **volumen molar estándar** de un gas ideal es de 22.414 L, a **temperatura y presión estándares (TPE**; 1 atm y 0 °C).

Las leyes de los gases se aplican a mezclas de gases y a gases puros. De acuerdo con la **ley de Dalton de las presiones parciales**, la presión total que ejerce una mezcla de gases en un recipiente es igual a la suma de las presiones que ejercería cada gas individual por sí solo.

El comportamiento de los gases es descrito mediante un modelo llamado **teoría cinética molecular**, un conjunto de cinco postulados:

1. Un gas consiste en partículas diminutas que se mueven al azar.
2. El volumen de las partículas del gas es despreciable en comparación con el volumen total.
3. No hay fuerzas entre las partículas, ni de atracción ni de repulsión.
4. Las colisiones de las partículas del gas son elásticas.
5. La energía cinética promedio de las partículas del gas es proporcional a su temperatura absoluta.

La conexión entre la temperatura y la energía cinética, que se obtiene con la teoría cinética molecular, hace posible calcular la velocidad promedio de una partícula de un gas a cualquier temperatura. Una consecuencia práctica importante de esta relación es la **ley de Graham**, que establece que la velocidad de **efusión** de un gas o paso espontáneo a través de un agujero pequeño en una membrana depende inversamente de la raíz cuadrada de la masa del gas.

El comportamiento de los gases reales difiere del que pronostica la ley de los gases ideales, en particular a presiones elevadas, en las que las partículas del gas se ven forzadas a permanecer juntas, con lo que las atracciones intermoleculares se vuelven significativas.

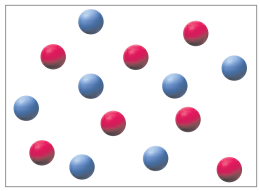
TÉRMINOS CLAVE

atmósfera (atm) *317*
constante de los gases (*R*) *324*
difusión *335*
ecuación de van der Waals *338*
efusión *335*
fracción molar (*X*) *331*
gas ideal *320*
ley de Avogadro *322*
ley de Boyle *320*
ley de Charles *321*
ley de Dalton de las presiones parciales *330*
ley de Graham *335*
leyes de los gases *320*
ley de los gases ideales *324*
manómetro *318*
milímetro de mercurio (mm Hg) *317*
newton (N) *317*
pascal (Pa) *317*
presión (*P*) *316*
temperatura y presión estándar (TPE) *325*
teoría cinética molecular *332*
volumen molar estándar *323*

PROBLEMAS DE CONCEPTOS CLAVE

Los problemas 9.1 a 9.25 se encuentran en el interior del capítulo.

9.26 A continuación, a la izquierda, se ilustra una mezcla 1:1 de helio (esferas rojas) y argón (esferas azules) a 300 K. Dibuje la misma mezcla cuando la temperatura baja a 150 K.

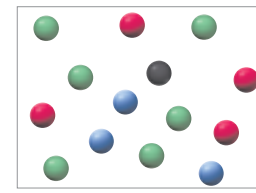


300 K



150 K

9.27 El dibujo que sigue representa un recipiente con una mezcla de cuatro gases, esferas en color rojo, azul, verde y negro. Si la presión total dentro del recipiente es de 420 mm Hg, ¿cuál es la presión parcial de cada componente individual?

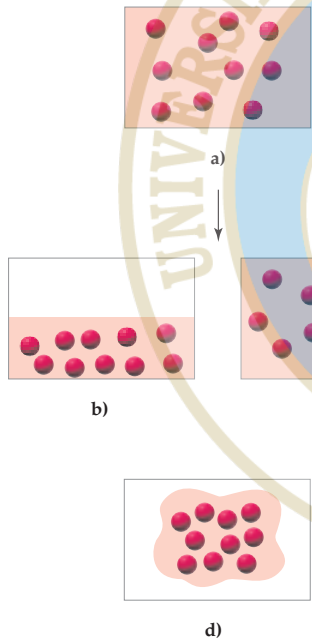


9.28 Suponga que tiene una muestra de gas en un cilindro con un pistón movible, como se ilustra en el siguiente dibujo:

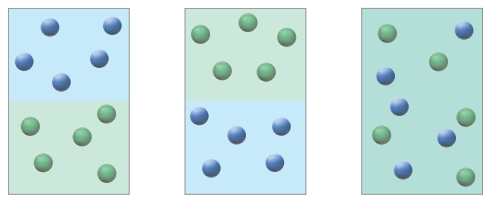


Vuelva a dibujar el aparato para mostrar cómo se vería la mezcla si **a)** la temperatura se incrementara de 300 K a 450 K a presión constante, **b)** la presión aumentara de 1 atm a 2 atm con la temperatura constante, y **c)** la temperatura disminuyera de 300 K a 200 K y la presión bajara de 3 atm a 2 atm.

9.29 Suponga que tiene una muestra de gas a 350 K en un recipiente sellado, como se representa en **a)**. ¿Cuál de los dibujos **b)** a **d)** representa al gas después de que la temperatura baja de 350 K a 150 K?



9.30 Suponga que tiene una mezcla de He (masa atómica = 4 uma) y Xe (masa atómica = 131 uma) a 300 K. ¿Cuál de los dibujos representa mejor la mezcla (esfera azul = He, esfera verde = Xe)?

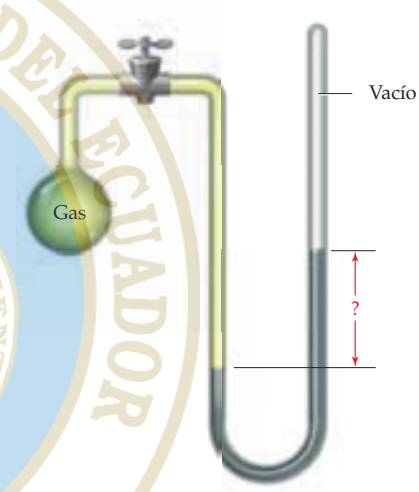


9.31 Se conectan tres matraces, dos de los cuales contienen gases diferentes y uno está vacío, como se ilustra en el siguiente dibujo:



Vuelva a dibujar el aparato para representar los gases después de que se abren las llaves de paso y se permite que el sistema llegue al equilibrio.

9.32 El aparato que se ilustra a continuación se llama manómetro de *extremo cerrado* porque el brazo que no está conectado a la muestra de gas está cerrado a la atmósfera y está al vacío. Explique cómo podría leerse la presión del gas en el bulbo.



9.33 Dibuje de nuevo el siguiente manómetro de extremo abierto para ilustrar cómo se vería cuando estuviera abierta la llave de paso A.

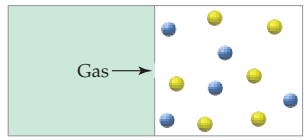


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

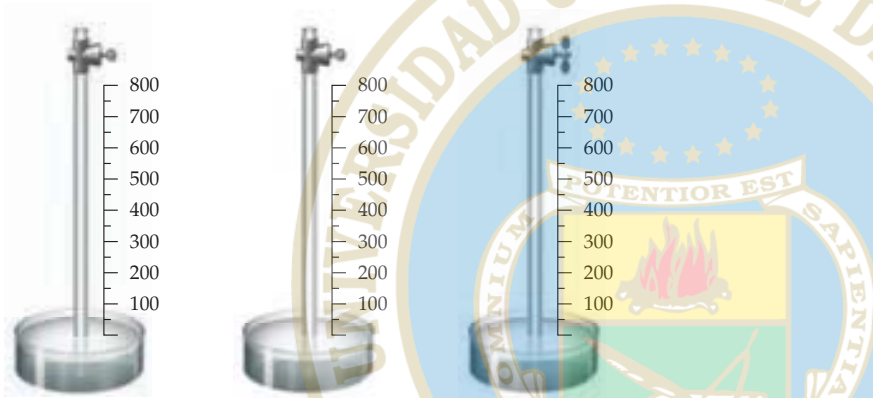
9.34 La efusión de una mezcla 1:1 de dos gases a través de un pequeño agujero produce los resultados que se presentan a continuación:

a) ¿Cuáles moléculas del gas (amarillas o azules) tienen mayor velocidad promedio?

b) Si las moléculas amarillas tienen una masa molecular de 25 uma, ¿cuál es la masa molecular de las moléculas azules?



9.35 Un tubo de vidrio tiene un extremo sumergido en un recipiente con mercurio y el otro cerrado por una llave. La distancia de la superficie del mercurio a la parte inferior de la llave de paso es de 850 mm. El aparato está a 25 °C y el nivel del mercurio en el tubo es el mismo que en el recipiente.



a) Muestre en el dibujo (1) cuál sería el nivel aproximado del mercurio en el tubo si la temperatura de todo el aparato disminuyera de +25 a −25 °C.

b) Muestre en el dibujo (2), cuál sería el nivel aproximado del mercurio en el tubo si se conectara una bomba de vacío a la parte superior del tubo, se abriera la llave, el tubo se evacuara, se cerrara la llave de paso y la bomba se eliminara.

c) Muestre en el dibujo (3) cuál sería el nivel aproximado del mercurio en el tubo si se abriera la llave de paso en el dibujo (2).

PROBLEMAS POR SECCIONES

Los gases y su presión (sección 9.1)

9.36 ¿Qué mide la temperatura?

9.37 ¿Por qué los gases son mucho más compresibles que los sólidos o los líquidos?

9.38 La presión atmosférica en la cima del monte Pikes en Colorado es aproximadamente de 480 mm Hg. Convierta este valor a atmósferas y a pascales.

9.39 Efectúe las siguientes conversiones:

a) 352 torr a kPa

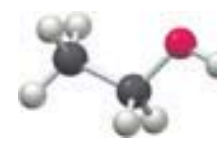
b) 0.255 atm a mm Hg

c) 0.0382 mm Hg a Pa

9.40 ¿Cuál es la presión (en milímetros de mercurio) dentro de un recipiente de gas conectado a un manómetro lleno de mercurio, de extremo abierto, del tipo que se ilustra en la figura 9.4, cuando el nivel en el brazo conectado al recipiente es 17.6 cm menor que el nivel en el brazo abierto a la atmósfera y la lectura de la presión atmosférica fuera del aparato es de 754.3 mm Hg?

9.41 ¿Cuál es la presión (en atmósferas) dentro de un recipiente de gas conectado a un manómetro lleno de mercurio, de extremo abierto, cuando el nivel en el brazo conectado al recipiente es 28.3 cm más alto que el nivel en el brazo abierto a la atmósfera y la lectura de la presión fuera del aparato es de 1.021 atm?

9.42 Suponga que tiene un manómetro de extremo abierto lleno con alcohol etílico (densidad = 0.7893 g/mL a 20 °C), en vez de mercurio (densidad = 13.546 g/mL a 20 °C). ¿Cuál es la presión (en pascales) si el nivel en el brazo abierto a la atmósfera es 55.1 cm más alto que el nivel en el brazo conectado a la muestra de gas y la lectura de la presión atmosférica es de 752.3 mm Hg?



Alcohol etílico

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM SUPERIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

9.43 Suponga que tiene un manómetro de extremo abierto lleno de cloroformo (densidad = 1.4832 g/mL a 20 °C) en vez de mercurio (densidad = 13.546 g/mL a 20 °C). ¿Cuál es la diferencia de alturas entre el líquido en los dos brazos si la presión en el brazo conectado a la muestra de gas es de 0.788 atm y la lectura de la presión atmosférica es de 0.849 atm? ¿En cuál brazo es más alto el nivel del cloroformo?



Cloroformo

9.44 Con los datos que se dan en la tabla 9.1, calcule la masa molecular promedio del aire.

9.45 ¿Cuál es la masa molecular promedio de una mezcla de gas de buceo que contiene 2.0% por volumen de O_2 y 98.0% por volumen de He?

Las leyes de los gases (secciones 9.2 y 9.3)

9.46 Suponga que tiene un cilindro con un pistón movible. ¿Qué pasaría con la presión del gas en el interior del cilindro si se hiciera lo siguiente?

a) Se triplicara la temperatura Kelvin mientras se mantuviera constante el volumen

b) Se redujera en 1/3 la cantidad de gas al tiempo que se mantienen constantes la temperatura y el volumen

c) Se disminuyera el volumen un 45% con T constante

d) Se redujera a la mitad la temperatura Kelvin y se triplicara el volumen

9.47 Suponga que tiene un cilindro con un pistón movible. ¿Qué pasaría al volumen del gas del cilindro si ocurriera lo siguiente?

a) La temperatura Kelvin bajara a la mitad mientras se mantiene constante la presión

b) La cantidad de gas aumentara en 1/4 al tiempo que se mantienen constantes la temperatura y la presión

c) La presión disminuyera en un 75% con T constante

d) La temperatura Kelvin y la presión se duplicaran

9.48 ¿Cuál muestra contiene más cantidad de moléculas, 1.00 L de O_2 a TPE, 1.00 L de aire a TPE o 1.00 L de H_2 a TPE?

9.49 ¿Cuál muestra contiene más moléculas, 2.50 L de aire a 50 °C y 750 mm Hg de presión, o 2.16 L de CO_2 a −10 °C y 765 mm Hg de presión?

9.50 Es común que el oxígeno gaseoso se venda en recipientes de acero de 49.0 L a 150 atm de presión. ¿Qué volumen (en litros) ocuparía el gas a una presión de 1.02 atm si su temperatura permaneciera sin cambio? ¿Y si su temperatura subiera de 20.0 °C a 35.0 °C con P constante de 150 atm?

9.51 Un tanque de aire comprimido, de los que usan los buzos, tiene un volumen de 8.0 L y una presión de 140 atm a 20 °C. ¿Cuál es el volumen de aire en el tanque (en litros) a TPE?

9.52 Si 15.0 g de CO_2 gaseoso tienen un volumen de 0.30 L a 300 K, ¿cuál es su presión en milímetros de mercurio?

9.53 Si 2.0 g de N_2 gaseoso tienen un volumen de 0.40 L y presión de 6.0 atm, ¿cuál es su temperatura Kelvin?

9.54 La materia en el espacio interestelar consiste casi por completo en átomos de hidrógeno a una temperatura de 100 K y una densidad de aproximadamente 1 átomo/cm^3. ¿Cuál es la presión del gas en milímetros de mercurio?

9.55 El gas metano, CH_4, se vende en cilindros de 43.8 L, que contienen 5.54 kg. ¿Cuál es la presión dentro del cilindro (en kilopascales) a 20 °C?

9.56 Muchos gases de laboratorio se venden en cilindros de acero con volumen de 43.8 L. ¿Qué masa (en gramos) de argón hay dentro de un cilindro cuya presión es de 17,180 kPa a 20 °C?

9.57 Un cilindro pequeño de gas helio, de los que se usan para inflar globos, tiene un volumen de 2.30 L y una presión de 13,800 kPa a 25 °C. ¿Cuántos globos se pueden inflar si cada uno tiene un volumen de 1.5 L y una presión de 1.25 atm a 25 °C?

Estequiometría de los gases (sección 9.4)

9.58 ¿Cuál muestra contiene más moléculas, 15.0 L de vapor (H_2O, en forma de gas) a 123.0 °C y 0.93 atm de presión, o un cubo de hielo de 10.5 g a −5.0 °C?

9.59 ¿Cuál muestra contiene más moléculas, 3.14 L de Ar a 85.0 °C y una presión de 1111 mm Hg, o 11.07 g de Cl_2?

9.60 Imagine que tiene dos matraces idénticos, uno contiene hidrógeno a TPE y el otro contiene oxígeno a TPE. ¿Cómo podría decir cuál es cuál sin abrir los matraces?

9.61 Suponga que tiene dos matraces idénticos, uno con gas cloro y el otro con argón. ¿Cómo saber cuál es cuál sin abrir los matraces?

9.62 ¿Cuál es la masa total (en gramos) del oxígeno en una habitación que mide 4.0 m por 5.0 m por 2.5 m? Suponga que el gas está a TPE y que el aire contiene 20.95% de oxígeno en volumen.

9.63 El contenido promedio de oxígeno en la sangre arterial es aproximadamente 0.25 g de O_2 por litro. Suponga una temperatura corporal de 37 °C. ¿Cuántos moles de oxígeno son transportados en cada litro de sangre arterial? ¿Cuántos mililitros?

9.64 Un mol de cualquier gas tiene un volumen de 22.414 L a TPE. ¿Cuáles son las densidades de los siguientes gases (en gramos por litro) a TPE?

a) CH_4 **b)** CO_2 **c)** O_2 **d)** UF_6

9.65 ¿Cuál es la densidad (en gramos por litro) de una mezcla de gases que contiene un 27.0% de F_2 y un 73.0% de He por volumen, a 714 mm Hg y 27.5 °C?

9.66 Se coloca un gas desconocido en un matraz de 1.500 L a presión de 356 mm Hg y temperatura de 22.5 °C, y se encuentra que pesa 0.9847 g. ¿Cuál es la masa molecular del gas?

9.67 ¿Cuáles son las masas moleculares de los gases con las siguientes densidades:

a) 1.342 g/L a TPE?

b) 1.053 g/L a 25 °C y 752 mm Hg?

9.68 El oxígeno puro gaseoso se preparó por primera vez por calentamiento del óxido de mercurio(II), HgO:

$$2\,HgO(s) \longrightarrow 2\,Hg(l) + O_2(g)$$

¿Qué volumen (en litros) de oxígeno a TPE se libera al calentar 10.57 g de HgO?

9.69 ¿Cuántos gramos de HgO se necesitarían calentar si se quisiera preparar 0.0155 moles de O_2 de acuerdo con la ecuación del problema 9.68?

9.70 El hidrógeno gaseoso se prepara por reacción del cinc metálico con HCl acuoso:

$$Zn(s) + 2\,HCl(ac) \longrightarrow ZnCl_2(ac) + H_2(g)$$

a) ¿Cuántos litros de H_2 se formarían a una presión de 742 mm Hg y 15 °C si reaccionaran 25.5 g de cinc?

b) ¿Con cuántos gramos de cinc se comenzaría si se quisieran preparar 5.00 L de H_2 a 350 mm Hg y 30.0 °C?

9.71 El nitrato de amonio se descompone en forma explosiva cuando se calienta, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$2\,NH_4NO_3(s) \longrightarrow 2\,N_2(g) + 4\,H_2O(g) + O_2(g)$$

¿Cuántos litros de gas se formarían a 450 °C y presión de 1.00 atm por la explosión de 450 g de NH_4NO_3?

9.72 La reacción del peróxido de sodio (Na_2O_2) con el CO_2 se utiliza en los vehículos espaciales para retirar el CO_2 del aire y generar O_2 para respirar:

$$2\,Na_2O_2(s) + 2\,CO_2(g) \longrightarrow 2\,Na_2CO_3(s) + O_2(g)$$

a) Suponga que se respira aire a una tasa promedio de 4.50 L/min (25 °C; 735 mm Hg) y que la concentración de CO_2 en el aire que se expele es 3.4% por volumen, ¿cuántos gramos de CO_2 se producen en 24 h?

b) ¿Cuántos días duraría un suministro de 3.65 kg de Na_2O_2?

9.73 El cloruro de titanio(III), una sustancia empleada en los catalizadores para preparar polietileno, se elabora por la reacción a alta temperatura del vapor de $TiCl_4$ con H_2:

$$2\,TiCl_4(g) + H_2(g) \longrightarrow 2\,TiCl_3(s) + 2\,HCl(g)$$

a) ¿Cuántos gramos de $TiCl_4$ se necesitan para una reacción completa con 155 L de H_2 a 435 °C y presión de 795 mm Hg?

b) ¿Cuántos litros de HCl gaseoso a TPE resultarían de la reacción descrita en el inciso a)?

Ley de Dalton y fracción molar (sección 9.5)

9.74 Use la información de la tabla 9.1 para calcular la presión parcial (en atmósferas) de cada gas en el aire seco a TPE.

9.75 El gas natural es una mezcla de muchas sustancias, sobre todo CH_4, C_2H_6, C_3H_8 y C_4H_{10}. Si se supone que la presión total de los gases es 1.48 atm y que su razón molar es 94:4.0:1.5:0.50, calcule la presión parcial (en atmósferas) de cada gas.

9.76 Una mezcla especial de gases que se usa en las cámaras de crecimiento bacteriano contiene 1.00% en peso de CO_2 y 99.0% de O_2. ¿Cuál es la presión parcial (en atmósferas) de cada gas a una presión total de 0.977 atm?

9.77 Una mezcla de gases que se usa en algunos láseres contiene 5.00% en peso de HCl, 1.00% de H_2 y 94% de Ne. La mezcla se vende en cilindros que tienen un volumen de 49.0 L y una presión de 13,800 kPa a 21.0 °C. ¿Cuál es la presión parcial (en kilopascales) de cada gas en la mezcla?

9.78 Cuál es la fracción molar de cada gas en la mezcla descrita en el problema 9.77?

9.79 Una mezcla de Ar y N_2 gaseosos tiene una densidad de 1.413 g/L a TPE. ¿Cuál es la fracción molar de cada gas?

9.80 El magnesio metálico reacciona con el HCl acuoso para producir H_2 gaseoso:

$$Mg(s) + 2\,HCl(ac) \longrightarrow MgCl_2(ac) + H_2(g)$$

El gas que se forma tiene un volumen de 3.557 L a 25 °C y una presión de 747 mm Hg. Suponga que el gas está saturado con vapor de agua a una presión parcial de 23.8 mm Hg. ¿Cuál es la presión parcial (en milímetros de mercurio) del H_2? ¿Cuántos gramos de magnesio metálico se utilizaron en la reacción?

9.81 El gas cloro se preparó por primera vez en 1774 mediante la oxidación de NaCl con MnO_2:

$$2\,NaCl(s) + 2\,H_2SO_4(l) + MnO_2(s) \longrightarrow Na_2SO_4(s) + MnSO_4(s) + 2\,H_2O(g) + Cl_2(g)$$

Suponga que el gas que se produce está saturado con vapor de agua a una presión parcial de 28.7 mm Hg y que tiene un volumen de 0.597 L a 27 °C y una presión de 755 mm Hg.

a) ¿Cuál es la fracción molar de Cl_2 en el gas?

b) ¿Cuántos gramos de NaCl se usaron en el experimento, si se supone una reacción completa?

La teoría cinética molecular y la ley de Graham (secciones 9.6 y 9.7)

9.82 ¿Cuáles son las suposiciones básicas de la teoría cinética molecular?

9.83 ¿Cuál es la diferencia entre efusión y difusión?

9.84 ¿Cuál es la diferencia entre calor y temperatura?

9.85 ¿Por qué un globo lleno de helio pierde presión más rápido que otro inflado con aire?

9.86 La temperatura promedio a una altitud de 20 km es 220 K. ¿Cuál es la velocidad promedio (en metros por segundo) de una molécula de N_2 a esa altitud?

9.87 ¿A qué temperatura (°C) los átomos del xenón tendrán la misma velocidad promedio que las moléculas de Br_2 tienen a 20 °C?

9.88 ¿Cuál tiene una velocidad promedio mayor, el H_2 a 150 K, o el He a 375 °C?

9.89 ¿Cuál tiene mayor velocidad promedio, un Ferrari a 145 mph, o una molécula UF_6 a 25 °C?

9.90 Se encuentra que un gas desconocido se difunde a través de una membrana porosa 2.92 veces más lento que el H_2. ¿Cuál es la masa molecular del gas?

9.91 ¿Cuál es la masa molecular de un gas que se difunde a través de una membrana porosa 1.86 veces más rápido que el Xe? ¿Cuál podría ser el gas?

9.92 Ordene los siguientes gases de acuerdo con su velocidad de difusión a través de una membrana y calcule la razón de sus tasas de difusión: HCl, F_2, Ar.

9.93 ¿Cuál se difundirá más rápido a través de una membrana, el CO o el N_2? Suponga que las muestras contienen sólo los isótopos más abundantes de cada elemento, ^{12}C, ^{16}O y ^{14}N.

9.94 Una bola rápida de las Grandes Ligas viaja aproximadamente a 45 m/s. ¿A qué temperatura (°C) los átomos de helio tienen esa misma velocidad promedio?

9.95 El tránsito en las autopistas de Alemania alcanza velocidades de hasta 230 km/h. ¿A qué temperatura (°C) las moléculas de oxígeno tienen la misma velocidad promedio?

PROBLEMAS DEL CAPÍTULO

9.96 El cloro existe como mezcla de dos isótopos, ^{35}Cl y ^{37}Cl. ¿Cuál es la razón de las tasas de difusión de las tres especies, $(^{35}Cl)_2$, $^{35}Cl^{37}Cl$ y $(^{37}Cl)_2$?

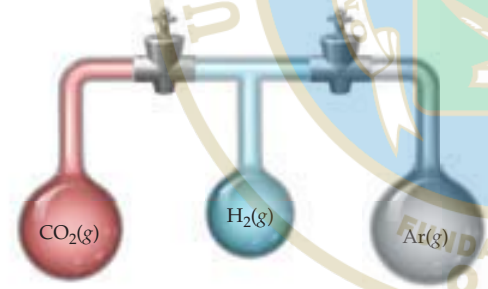
9.97 ¿Cuál sería la presión atmosférica (en milímetros de mercurio) si nuestra atmósfera estuviera compuesta de CO_2 gaseoso puro?

9.98 La temperatura promedio de la superficie de Venus es de alrededor de 1050 K y la presión es cercana a 75 atmósferas terrestres. Si se supone que estas condiciones representan las "TPE venusinas", ¿cuál es el volumen molar estándar (en litros) de un gas en Venus?

9.99 Cuando se mira directamente al cielo, en realidad se ve a través de una columna de aire muy alta y transparente que se extiende de la superficie de la Tierra hasta miles de kilómetros en el espacio. Si el aire de esta columna se licuara, ¿qué tan alta sería? La densidad del aire líquido es de 0.89 g/mL.

9.100 Suponga que toma un matraz, lo evacua para retirar todo el aire y encuentra que su masa es de 478.1 g. Después llena el matraz con argón a una presión de 2.15 atm y lo vuelve a pesar. ¿Cuál sería la lectura en la balanza (en gramos) si el matraz tuviera un volumen de 7.35 L y la temperatura fuera de 20.0 °C?

9.101 El aparato que se ilustra consiste en tres bulbos conectados por llaves de paso. ¿Cuál será la presión en el interior del sistema cuando se abran las llaves? Suponga que los tubos que conectan los matraces tienen un volumen igual a cero y que la temperatura permanece constante.

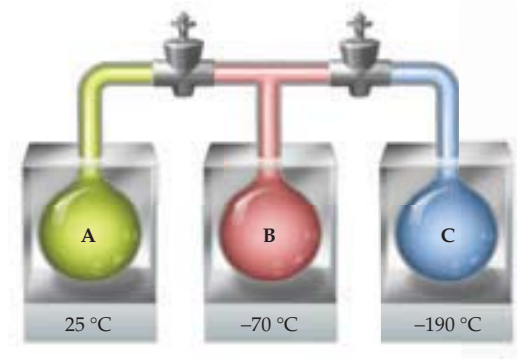


$P = 2.13$ atm, $V = 1.50$ L | $P = 0.861$ atm, $V = 1.00$ L | $P = 1.15$ atm, $V = 2.00$ L

9.102 El aparato que se ilustra consiste en tres matraces de 1.000 L con aislante de temperatura, conectados por llaves de paso. El matraz A contiene una mezcla de $H_2O(g)$, $CO_2(g)$ y $N_2(g)$ a 25 °C y una presión total de 564 mm Hg. El matraz B está vacío y se mantiene a una temperatura de −70 °C. El matraz C también está vacío y se conserva a una temperatura de −190 °C. Las llaves de paso están cerradas y el volumen de los tubos que conectan los matraces es igual a cero. El CO_2 se sublima a −78 °C y el N_2 hierve a −196 °C.

a) Se abre la llave de paso entre A y B, y se permite que el sistema alcance el equilibrio. La presión en A y B ahora es de 219 mm Hg. ¿Qué contienen los matraces A y B?

b) ¿Cuántos moles de H_2O hay en el sistema?



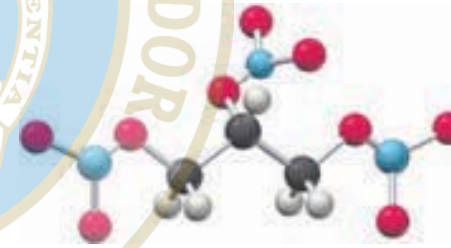
c) Se abren las dos llaves y se permite que el sistema alcance de nuevo el equilibrio. La presión a través del sistema es de 33.5 mm Hg. ¿Qué contienen los matraces A, B y C?

d) ¿Cuántos moles de N_2 hay en el sistema?

e) ¿Cuántos moles de CO_2 hay en el sistema?

9.103 Suponga que se tiene 1.00 g de nitroglicerina en un recipiente de acero de 500.0 mL a 20.0 °C y presión de 1.00 atm. Ocurre una explosión que eleva la temperatura del recipiente y su contenido a 425 °C. La ecuación balanceada es

$$4\ C_3H_5N_3O_9(l) \longrightarrow 12\ CO_2(g) + 10\ H_2O(g) + 6\ N_2(g) + O_2(g)$$



Nitroglicerina

a) ¿Cuántos moles de nitroglicerina y cuántos de gas (aire) había originalmente en el recipiente?

b) ¿Cuántos moles de gas hay en el recipiente después de la explosión?

c) ¿Cuál es la presión (en atmósferas) dentro del recipiente después de la explosión de acuerdo con la ley del gas ideal?

9.104 Use tanto la ley del gas ideal como la ecuación de van der Waals para calcular la presión (en atmósferas) de 45.0 g de NH_3 gaseoso en un recipiente de 1.000 L a 0 °C, 50 °C y 100 °C. Para NH_3, $a = 4.17(L^2 \cdot atm)/mol^2$ y $b = 0.0371$ L/mol.

9.105 Cuando se agrega carbonato de mercurio(I) sólido, Hg_2CO_3, a ácido nítrico, HNO_3, ocurre una reacción que da nitrato de mercurio(II), $Hg(NO_3)_2$, agua y dos gases A y B:

$$Hg_2CO_3(s) + HNO_3(ac) \longrightarrow Hg(NO_3)_2(ac) + H_2O(l) + A(g) + B(g)$$

a) Cuando los gases se colocan en un matraz de 500.0 mL a 20 °C, la presión es de 258 mm Hg. ¿Cuántos moles de gas están presentes?

b) Cuando se pasa la mezcla de gases por CaO(*s*), el gas A reacciona y se forma $CaCO_3(s)$:

$$CaO(s) + A(g) + B(g) \longrightarrow CaCO_3(s) + B(g)$$

El gas restante se colecta en un recipiente de 250.0 mL a 20 °C y se observa que tiene una presión de 344 mm Hg. ¿Cuántos moles de B están presentes?

c) La masa del gas B colectada en el inciso b) resultó ser de 0.218 g. ¿Cuál es la densidad de B (en gramos por litro)?

d) ¿Cuál es la masa molecular de B y cuál es su fórmula?

e) Escriba la ecuación balanceada para la reacción del carbonato de mercurio(I) con ácido nítrico.

9.106 El hielo seco (CO_2 sólido) se ha utilizado ocasionalmente como "explosivo" en la minería. Se perfora un agujero en el que se coloca hielo seco y una pequeña cantidad de pólvora, se agrega un detonador y se tapa el agujero. Cuando se enciende, la pólvora estalla y vaporiza con rapidez el hielo seco, lo que genera una presión inmensa. Suponga que se colocan 500.0 g de hielo seco en una cavidad con un volumen de 0.800 L y la pólvora en ignición calienta al CO_2 a 700 K. ¿Cuál es la presión final dentro del agujero?

9.107 Considere la reacción de combustión de 0.148 g de un hidrocarburo que tiene la fórmula C_nH_{2n+2} con un exceso de O_2, en un recipiente de acero de 400.0 mL. Antes de la reacción, la mezcla gaseosa tenía una temperatura de 25.0 °C y una presión de 2.000 atm. Después de la combustión completa y la pérdida considerable de calor, la mezcla de productos y el O_2 excedente tenían una temperatura de 125.0 °C y una presión de 2.983 atm.

a) ¿Cuáles son la fórmula y masa molar del hidrocarburo?

b) ¿Cuáles son las presiones parciales (en atmósferas) de los reactivos?

c) ¿Cuáles son las presiones parciales (en atmósferas) de los productos y el O_2 excedente?

9.108 El gas natural es una mezcla de hidrocarburos, sobre todo metano (CH_4) y etano (C_2H_6). Una mezcla típica tendría $X_{metano} = 0.915$ y $X_{etano} = 0.085$. Supongamos que se tiene una muestra de 15.50 g de gas natural en un volumen de 15.00 L a una temperatura de 20.00 °C.

a) ¿Cuántos moles de gas hay en total en la muestra?

b) ¿Cuál es la presión de la muestra (en atmósferas)?

c) ¿Cuál es la presión parcial de cada componente en la muestra (en atmósferas)?

d) Cuando la muestra se quema con oxígeno en exceso, ¿cuánto calor se libera (en kilojoules)?

9.109 Se coloca una mezcla de $CS_2(g)$ y $O_2(g)$ en exceso en un tanque de reacción de 10.0 L a 100.0 °C y una presión de 3.00 atm. Una chispa provoca la ignición del CS_2, el que se quema por completo de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$CS_2(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,SO_2(g)$$

Después de la reacción, la temperatura vuelve a ser de 100.0 °C; además, se observa que la mezcla de gases del producto (CO_2, SO_2 y el reactivo O_2) tiene una presión de 2.40 atm. ¿Cuál es la presión parcial de cada gas en la mezcla del producto?

9.110 Un compuesto gaseoso Q contiene sólo xenón y oxígeno. Cuando se colocan 0.100 g de Q en un recipiente de acero de 50.0 mL a 0 °C, la presión es de 0.229 atm.

a) ¿Cuál es la masa molar de Q y cuál es su fórmula probable?

b) Cuando el recipiente y su contenido se calientan a 100 °C, Q se descompone en los elementos que lo constituyen. ¿Cuál es la presión total y cuáles son las presiones parciales del xenón y el oxígeno en el recipiente?

9.111 Cuando se calienta una mezcla de 10.0 g de $Ca(ClO_3)_2$ y $Ca(ClO)_2$ a 700 °C en un recipiente de 10.0 L, los dos compuestos se descomponen y forman $O_2(g)$ y $CaCl_2(s)$. La presión final en el interior del recipiente es de 1.00 atm.

a) Escriba ecuaciones balanceadas para las reacciones de descomposición.

b) ¿Cuál es la masa de cada compuesto en la mezcla original?

9.112 Un recipiente de 5.00 L contiene 25.0 g de PCl_3 y 3.00 g de O_2 a 15 °C. Se calienta el recipiente a 200.0 °C y el contenido reacciona para dar $POCl_3$. ¿Cuál es la presión final en el recipiente si se supone que la reacción es completa, y que todos los reactivos y productos están en fase gaseosa?

9.113 Cuando se calientan 2.00 mol de NOCl(*g*) a 225 °C en un tanque de reacción de acero de 400.0 L, el NOCl se descompone parcialmente de acuerdo con la ecuación $2\,NOCl(g) \rightarrow 2\,NO(g) + Cl_2(g)$. La presión en el recipiente después de la reacción es de 0.246 atm.

a) ¿Cuál es la presión parcial de cada gas en el tanque tras la reacción?

b) ¿Cuál es el porcentaje del NOCl descompuesto?

9.114 El ozono (O_3) se prepara en el laboratorio pasando una descarga eléctrica a través del oxígeno gaseoso: $3\,O_2(g) \rightarrow 2\,O_3(g)$. Suponga que un recipiente de acero evacuado con un volumen de 10.0 L se llena con 32.00 atm de O_2 a 25 °C y se pasa una descarga eléctrica a través del tanque, lo que ocasiona que algo del oxígeno se convierta en ozono. Como resultado, la presión en el interior del recipiente se reduce a 30.64 atm a 25 °C. ¿Cuál es el porcentaje de masa final de ozono en el recipiente?

9.115 Un recipiente de acero con un volumen de 500.0 mL se evacúa y se agregan 25.0 g de $CaCO_3$. El recipiente y su contenido se calientan a 1500 K, lo que hace que el $CaCO_3$ se descomponga por completo de acuerdo con la ecuación $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$.

a) Usando la ley del gas ideal e ignorando el volumen de cualesquiera sólidos remanentes en el recipiente, calcule la presión en el interior de éste a 1500 K.

b) Ahora realice un cálculo más exacto de la presión en el interior del recipiente. Tome en cuenta el volumen del CaO sólido (densidad = 3.34 g/mL) en el recipiente y use la ecuación de van der Waals para calcular la presión. Las constantes de van der Waals para el $CO_2(g)$ son $a = 3.59\ (L^2 \cdot atm)/mol^2$ y $b = 0.0427$ L/mol.

PROBLEMAS DE CONCEPTOS MÚLTIPLES

9.116 Un recipiente de acero vacío de 4.00 L se llena con 1.00 atm de $CH_4(g)$ y 4.00 atm de $O_2(g)$ a 300 °C. Una chispa hace que el CH_4 se queme por completo, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g) \quad \Delta H° = -802\ kJ$$

a) ¿Qué masa de $CO_2(g)$ se produce en la reacción?

b) ¿Cuál es la temperatura final dentro del recipiente después de la combustión, suponiendo que el recipiente de acero tiene una masa de 14.500 kg, la mezcla de gases tiene una capacidad calorífica molar promedio de 21

J/(mol·°C) y la capacidad calorífica del acero es de 0.449 J/(g?°C)?

c) ¿Cuál es la presión parcial del $CO_2(g)$ en el recipiente después de la combustión?

9.117 Cuando un compuesto gaseoso X que contiene sólo C, H y O se quema en O_2, un volumen del gas desconocido reacciona con tres volúmenes de O_2 para dar dos volúmenes de CO_2 y tres volúmenes de H_2O en forma de gas. Suponga que todos los volúmenes se miden a igual presión y temperatura.

a) Calcule una fórmula para el gas desconocido y escriba una ecuación balanceada para la reacción de combustión.

b) La fórmula que calculó, ¿es empírica o molecular? Explique su respuesta.

c) Dibuje dos posibles estructuras electrónicas de puntos para el compuesto X.

d) La combustión de 5.000 g de X libera 144.2 kJ de calor. En el apéndice B busque valores $\Delta H°_f$ para el $CO_2(g)$ y el $H_2O(g)$, y calcule $\Delta H°_f$ para el compuesto X.

9.118 El isooctano, C_8H_{18} es el componente de la gasolina del que se deriva el término *octanaje*.

a) Escriba una ecuación balanceada para la combustión del isooctano para producir CO_2 y H_2O.

b) Suponga que la gasolina es 100% isooctano, que éste se quema para producir sólo CO_2 y H_2O, y que su densidad es de 0.792 g/mL. ¿Qué masa de CO_2 (en kilogramos) se produce cada año por el consumo anual de 4.6×10^{10} L de gasolina en Estados Unidos?

c) ¿Cuál es el volumen (en litros) de este CO_2 a TPE?

d) ¿Cuántos moles de aire se necesitan para la combustión de 1 mol de isooctano, si se supone que el aire es 21.0% O_2 en volumen? ¿Cuál es el volumen (en litros) de este aire a TPE?

9.119 La escala de temperatura *Rankine* (empleada en ingeniería) es a la escala Fahrenheit lo que la Kelvin es a la Celsius. Es decir, un grado Rankine es de la misma dimensión que un grado Fahrenheit y 0 °R = cero absoluto.

a) ¿Qué temperatura corresponde al punto de congelación del agua en la escala Rankine?

b) ¿Cuál es el valor de la constante de los gases R en la escala Rankine en (L·atm)/(°R·mol)?

c) Use la ecuación de van der Waals para determinar la presión en el interior de un recipiente de 400.0 mL que contiene 2.50 mol de CH_4 a una temperatura de 525 °R. Para el CH_4, $a = 2.253$ (L^2·atm)/mol^2; $b = 0.04278$ L/mol.

9.120 Las explosiones químicas se caracterizan por la liberación instantánea de grandes cantidades de gases calientes que generan una onda de choque de enorme presión (mayor a 700,000 atm) y velocidad (superior a 20,000 mi/h). Por ejemplo, la explosión de nitroglicerina ($C_3H_5N_3O_9$) libera cuatro gases, A, B, C y D:

$$n\ C_3H_5N_3O_9(l) \longrightarrow a\ A(g) + b\ B(g) + c\ C(g) + d\ D(g)$$

Suponga que la explosión de un mol (227 g) de nitroglicerina libera gases con temperatura de 1950 °C y volumen de 1323 L a 1.00 atm de presión.

a) ¿Cuántos moles de gas caliente se liberan por la explosión de 0.004 00 moles de nitroglicerina?

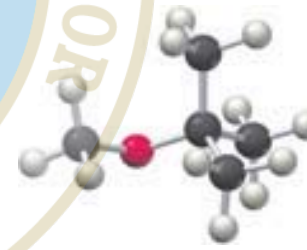
b) Cuando los productos liberados por la explosión de 0.00 400 moles de nitroglicerina se colocaron en un matraz de 500.0 mL y éste se enfrió a −10 °C, el producto A se solidificó y la presión en el interior del matraz fue de 623 mm Hg. ¿Cuántos moles de A estaban presentes y cuál es su identidad probable?

c) Cuando los gases B, C y D se pasaron a través de un tubo de Li_2O pulverizado, el gas B reaccionó para formar Li_2CO_3. Se capturaron los gases remanentes C y D en otro matraz de 500.0 mL y se encontró que tenían una presión de 260 mm Hg a 25 °C. ¿Cuántos moles de B estaban presentes y cuál es su identidad probable?

d) Cuando se pasaron los gases C y D a través de un tubo caliente de cobre pulverizado, el gas C reaccionó para formar CuO. El gas remanente, D, se capturó en un tercer matraz de 500.0 mL y se encontró que tenía una masa de 0.168 g y una presión de 223 mm Hg a 25 °C. ¿Cuántos moles de C y D estaban presentes y cuáles son sus identidades probables?

e) Escriba una ecuación balanceada para la explosión de la nitroglicerina.

9.121 El análisis de la combustión de 0.1500 g de metil *tert*-butil éter, utilizado para elevar el octanaje en la gasolina, dio 0.3744 g de CO_2 y 0.1838 g de H_2O. Cuando un matraz con volumen de 1.00 L se evacuó para llenarlo después con vapor de metil *tert*-butil éter a una presión de 100.0 kPa y una temperatura de 54.8 °C, la masa del matraz se incrementó a 3.233 g.



Metil *tert*-butil éter

a) ¿Cuál es la fórmula empírica del metil *tert*-butil éter?

b) ¿Cuáles son la masa molecular y la fórmula molecular del metil *tert*-butil éter?

c) Escriba la ecuación balanceada de la reacción de combustión.

d) La entalpía de combustión para el metil *tert*-butil éter es $\Delta H°_{combustión} = -3368.7$ kJ/mol. ¿Cuál es su entalpía de formación estándar, $\Delta H°_f$?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

CAPÍTULO

10

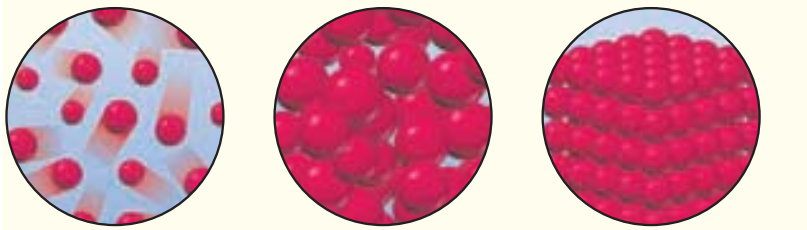
Líquidos, sólidos y cambios de fase



▲ Durante el invierno en el géiser Old Faithful, en el parque nacional Yellowstone, en Estados Unidos, están presentes las tres fases del agua: sólida, líquida y vapor.

La teoría cinética molecular, desarrollada en el capítulo anterior, toma en cuenta las propiedades de los gases suponiendo que las partículas de gas actúan en forma independiente una de otra. Puesto que las fuerzas de atracción entre ellas son muy débiles, las partículas de los gases tienen la libertad para moverse al azar y ocupar el espacio disponible. Sin embargo, no ocurre lo mismo con los líquidos ni con los sólidos, los cuales se diferencian de los gases por la presencia de fuerzas de atracción entre sus partículas. En los líquidos esas fuerzas de atracción son lo suficientemente intensas para mantener en contacto estrecho a las partículas, aun cuando permiten que fluyan y se deslicen una sobre otra. En los sólidos las fuerzas son tan intensas que mantienen a las partículas en su sitio e impiden su movimiento (figura 10.1).

En este capítulo estudiaremos la naturaleza de las fuerzas responsables de las propiedades de los líquidos y de los sólidos, con atención especial en el ordenamiento de las partículas en los sólidos y a las distintos tipos de éstos que resultan. Además veremos lo que pasa durante las transiciones entre los estados sólido, líquido y gaseoso, así como los efectos de la temperatura y la presión en tales transiciones.



En los gases hay poca atracción entre las partc ulas, por lo que tienen libertad para moverse al azar.

En los líquidos las partículas se mantienen unidas por las fuerzas de atracción, pero tienen libertad de moverse una sobre otra.

En los sólidos las partículas están en un arreglo ordenado que no permite su movimiento.

FIGURA 10.1
Comparación a nivel molecular de gases, líquidos y sólidos.

CONTENIDO

10.1 Enlaces covalentes polares y momentos dipolares
10.2 Fuerzas intermoleculares
10.3 Algunas propiedades de los líquidos
10.4 Cambios de fase
10.5 Evaporación, presión de vapor y punto de ebullición
10.6 Tipos de sólidos
10.7 Detección de la estructura de los sólidos: Cristalografía de rayos X
10.8 Las celdas unitarias y el empaquetamiento de esferas en sólidos cristalinos
10.9 Estructuras de algunos sólidos iónicos
10.10 Estructuras de algunos sólidos de red covalente
10.11 Diagramas de fases
■ *Interludio:* Líquidos iónicos

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN QUITO

10.1 ENLACES COVALENTES POLARES Y MOMENTOS DIPOLARES

Recuerde...

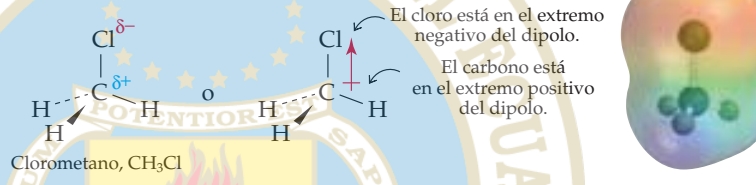
Enlaces covalentes polares son aquellos en que los electrones de enlace se comparten en forma desigual por dos átomos, pero no se transfieren por completo. Así, representan una situación intermedia entre los enlaces covalentes no polares y los enlaces iónicos. (Sección 7.4)

Recuerde...

Un **mapa de potencial electrostático** usa colores para ilustrar la distribución de electrones calculada en una molécula. Las regiones con densidad electrónica relativamente alta aparecen en color rojo; las que tienen menor densidad electrónica se representan en color azul. (Sección 7.4)

Antes de analizar las fuerzas entre las moléculas, primero es necesario desarrollar las ideas de *enlaces polares* y *momentos dipolares*. En la sección 7.4 se vio que los **enlaces covalentes polares** se forman entre átomos de electronegatividad diferente. El cloro es más electronegativo que el carbono, por ejemplo, y el átomo de cloro en el clorometano (CH_3Cl) atrae a los electrones en el enlace C–Cl. Por lo tanto, el enlace C–Cl está polarizado de manera que el átomo de cloro tiene una densidad electrónica relativamente alta ($\delta-$) y el del carbono tiene una densidad electrónica relativamente baja ($\delta+$).

Como el enlace polar C–Cl del clorometano tiene dos extremos polares —uno positivo y otro negativo— se dice que es un **dipolo**; además, con frecuencia se representa con una flecha con una cruz en un extremo (↦) para indicar la dirección del desplazamiento de la densidad electrónica. La punta de la flecha representa el extremo negativo del dipolo ($\delta-$) y el extremo cruzado (que parece un signo de más) representa el extremo positivo ($\delta+$). Tal polaridad se ve con claridad en un **mapa de potencial electrostático** (sección 7.4), que muestra en color rojo al átomo del cloro, con mayor densidad electrónica y en azul-verde al resto de la molécula con menor densidad electrónica.



Así como es frecuente que los enlaces individuales en las moléculas sean polares, las moléculas en conjunto también son polares con frecuencia debido a la suma neta de las polaridades de los enlaces individuales y las contribuciones de pares electrónicos no enlazados. Los *dipolos moleculares* que resultan se consideran del siguiente modo: suponga que hay un centro de masa de todas las cargas positivas (núcleos) en una molécula y un centro de masa de todas las cargas negativas (electrones). Si estos dos centros no coinciden, la molécula es polar.

La medida de la polaridad es el llamada **momento dipolar,** μ (letra griega mu), que se define como la magnitud de la carga Q en cualquier extremo del dipolo multiplicada por la distancia r que hay entre las cargas: $\mu = Q \times r$. Los momentos dipolares se expresan en *debyes* (D), donde 1 D = 3.336×10^{-30} coulombs metro (C·m), en unidades del SI. La carga de un electrón es 1.60×10^{-19} C. Así, si un protón y un electrón estuvieran separados por 100 pm (poco menos de la longitud de un enlace covalente común), entonces el momento dipolar sería 1.60×10^{-29} C·m, o 4.80 D:

$$\mu = Q \times r$$

$$\mu = (1.60 \times 10^{-19}\ \text{C})(100 \times 10^{-12}\ \text{m})\left(\frac{1\ \text{D}}{3.336 \times 10^{-30}\ \text{C}\cdot\text{m}}\right) = 4.80\ \text{D}$$

Es relativamente fácil medir momentos dipolares en forma experimental; en la tabla 10.1 se dan los valores para ciertas sustancias comunes. Una vez que se conoce el momento dipolar, es posible tener una idea de la separación de la carga en una molécula. En el clorometano, por ejemplo, el momento dipolar medido en forma experimental es μ = 1.87 D. Si se acepta que las contribuciones de los enlaces no polares C–H son pequeñas, entonces el momento dipolar del clorometano se debe al enlace C–Cl. Como la distancia de este enlace es de 178 pm, se calcula que el momento dipolar del clorometano sería 1.78 × 4.80 D = 8.54 D si el enlace C–Cl fuera iónico (es decir, si la carga negativa en el cloro se separara de la carga positiva en el carbono una distancia de 178 pm). Pero como el momento dipolar del clorometano es de sólo 1.87 D, se concluye que el enlace C–Cl es de

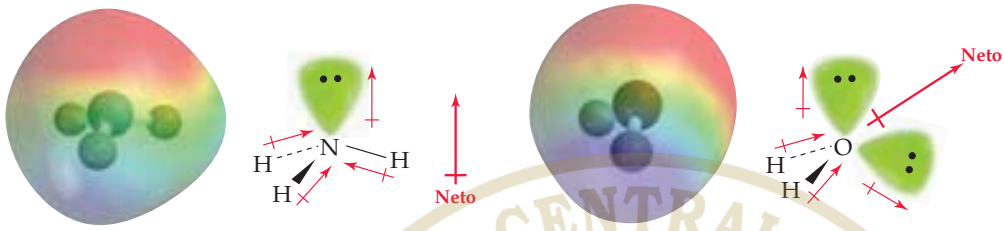
TABLA 10.1 Momentos dipolares de algunos compuestos comunes

Compuesto	Momento dipolar (D)
NaCl*	9.0
CH_3Cl	1.87
H_2O	1.85
NH_3	1.47
CO_2	0
CCl_4	0

*Medido en fase gaseosa

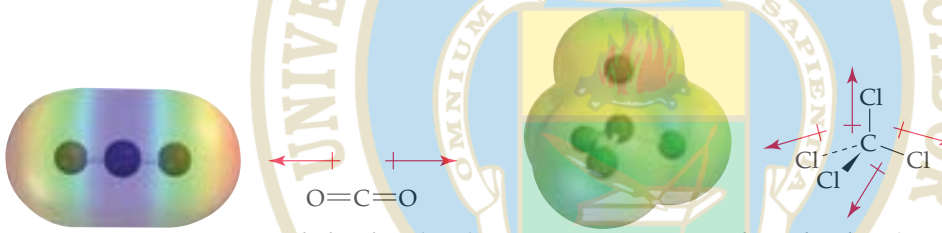
alrededor de (1.87/8.54)(100%) = 22% iónico. Es decir, el átomo del cloro en el clorometano tiene un excedente de cerca de 0.2 electrones y el del carbono un faltante de alrededor de 0.2 electrones.

No sorprende que el mayor momento dipolar de la lista en la tabla 10.1 pertenezca al compuesto iónico NaCl. El agua y el amoniaco también tienen momentos dipolares sustanciales, porque el oxígeno y el nitrógeno son electronegativos respecto del hidrógeno y porque tanto el O como el N tienen pares de electrones sin compartir que hacen contribuciones sustanciales a la polaridad de la molécula:



Amoniaco (μ = 1.47 D) Agua (μ = 1.85 D)

En contraste con el agua y el amoniaco, el dióxido de carbono y el tetracloruro de carbono (CCl_4) tienen momentos dipolares iguales a cero. Las moléculas de las dos sustancias tienen enlaces covalentes polares *individuales*; pero, en virtud de la simetría de sus estructuras, las polaridades de estos enlaces se cancelan.



Dióxido de carbono (μ = 0) Tetracloruro de carbono (μ = 0)

EJEMPLO RESUELTO 10.1

CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE CARÁCTER IÓNICO A PARTIR DEL MOMENTO DIPOLAR

El momento dipolar del HCl es de 1.03 D y la distancia entre los átomos es de 127 pm. ¿Cuál es el porcentaje de carácter iónico del enlace HCl?

ESTRATEGIA

Si el HCl fuera 100% iónico, una carga negativa (Cl^-) se separaría de una carga positiva (H^+) una distancia de 127 pm. Hay que calcular el momento dipolar y comparar ese valor calculado con el valor real.

SOLUCIÓN

El momento dipolar calculado es

$$\mu = Q \times r$$

$$\mu = (1.60 \times 10^{-19}\ \text{C})(127 \times 10^{-12}\ \text{m})\left(\frac{1\ \text{D}}{3.336 \times 10^{-30}\ \text{C} \cdot \text{m}}\right) = 6.09\ \text{D}$$

El momento dipolar observado del HCl (1.03 D) implica que el enlace H–Cl es aproximadamente un 17% iónico:

$$\frac{1.03\ \text{D}}{6.09\ \text{D}} \times 100\% = 16.9\%$$

EJEMPLO RESUELTO 10.2

PREDICCIÓN DE LA PRESENCIA DE UN MOMENTO DIPOLAR

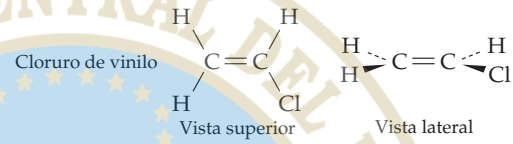
¿Esperaría usted que el cloruro de polivinilo ($H_2C{=}CHCl$), un material que se usa en la preparación del polímero cloruro de polivinilo, tuviera un momento dipolar? Si así fuera, indique la dirección.

ESTRATEGIA

En primer lugar, hay que usar el modelo RPECV, descrito en la sección 7.9 para predecir la forma molecular del cloruro de vinilo. Después, hay que asignar polaridades a los enlaces individuales de acuerdo con las diferencias en electronegatividad de los átomos enlazados (figura 7.4) y hacer una suposición razonable sobre la polaridad general que resultaría si se sumaran las contribuciones individuales.

SOLUCIÓN

Puesto que los dos átomos de carbono tienen tres nubes electrónicas, cada uno cuenta con geometría trigonal plana y la molécula como un todo es plana:



Sólo el enlace C–Cl tiene una polaridad sustancial, lo que da a la molécula una polaridad neta:



PROBLEMA 10.1 El momento dipolar del HF es μ = 1.82 D y la longitud de enlace es 92 pm. Calcule el porcentaje de carácter iónico del enlace H–F. El HF, ¿es más iónico o menos iónico que el HCl? (Véase el ejemplo resuelto 10.1.)

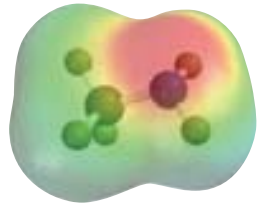
PROBLEMA 10.2 Diga cuál de los compuestos siguientes es probable que tenga un momento dipolar; además, muestre la dirección de cada dipolo en cada uno de ellos.

a) SF_6 **b)** $H_2C{=}CH_2$ **c)** $CHCl_3$ **d)** CH_2Cl_2

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 10.3 El momento dipolar del metanol es μ = 1.70 D. Utilice flechas para indicar la dirección en la que se desplazan los electrones.



PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 10.4 La metilamina, CH_3NH_2, es responsable del olor del pescado podrido. Observe el siguiente mapa de potencial electrostático de ese compuesto y explique la polaridad que hay en él.



10.2 FUERZAS INTERMOLECULARES

Ahora que sabemos un poco sobre polaridades moleculares, veamos cómo dan origen a algunas de las fuerzas que ocurren entre las moléculas. La existencia de tales fuerzas es fácil de demostrar. Tomemos al H_2O, por ejemplo. Cada molécula consiste en dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno unidos de manera específica por las fuerzas *intramoleculares* que llamamos enlaces covalentes. El agua existe como hielo, agua líquida o vapor, lo cual depende de su temperatura. Entonces, también debe haber ciertas **fuerzas *intermoleculares*** entre las moléculas que las mantienen juntas a cierta temperatura (figura 10.2). (En sentido estricto, el término *intermolecular* se refiere sólo a las sustancias moleculares, aunque lo usaremos en general para referirnos a las interacciones entre toda clase de partículas, inclusive moléculas, iones y átomos.)

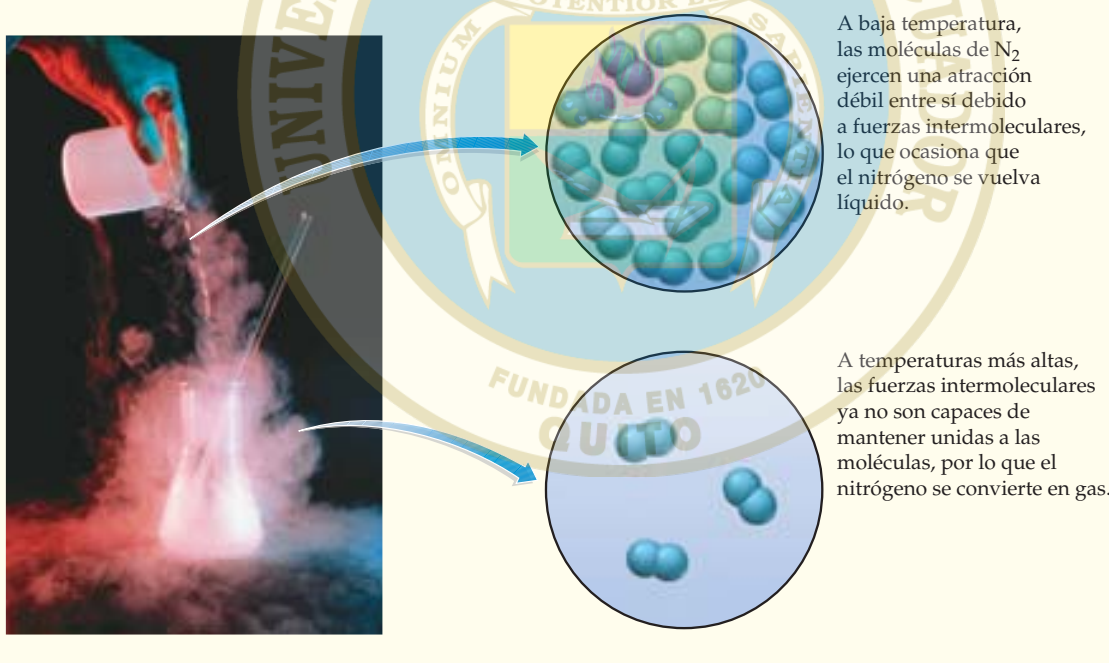


FIGURA 10.2
Fuerzas intermoleculares.

Por lo general, las fuerzas intermoleculares en su conjunto reciben el nombre de **fuerzas de van der Waals,** en honor del científico holandés Johannes van der Waals (1837-1923). Estas fuerzas son de varios tipos e incluyen *fuerzas dipolo-dipolo*, *fuerzas de dispersión de London* y *puentes de hidrógeno*. Además, las *fuerzas ion-dipolo* operan entre iones y moléculas. Todas estas fuerzas intermoleculares son de origen eléctrico y resultan de la

atracción mutua de cargas diferentes o de la repulsión mutua de cargas iguales. Si las partículas son iones, entonces están presentes cargas completas y las atracciones ion-ion son tan intensas (energías del orden de 500-1000 kJ/mol) que dan origen a lo que se conoce como **enlaces iónicos** (sección 6.6). Si las partículas son neutras, entonces en el mejor de los casos sólo están presentes cargas parciales, pero aun así las fuerzas de atracción son sustanciales.

Recuerde...

Los **enlaces iónicos** por lo general se forman entre el catión de un metal y el anión de un no metal reactivo. (Sección 6.6)

Fuerzas ion-dipolo

En la sección anterior vimos que una molécula tiene una polaridad neta y un momento dipolar general si la suma de sus momentos dipolares individuales es diferente de cero. Un lado de la molécula posee un densidad de carga relativamente mayor y, por lo tanto, una carga negativa parcial ($\delta-$), mientras que el otro lado cuenta con una deficiencia neta de electrones y como consecuencia tiene una carga positiva parcial ($\delta+$). Una **fuerza ion-dipolo** es el resultado de las interacciones eléctricas entre un ion y las cargas parciales en una molécula polar (figura 10.3).



Las moléculas polares se orientan hacia los iones, de manera que el extremo positivo del dipolo está cerca de un anión y...

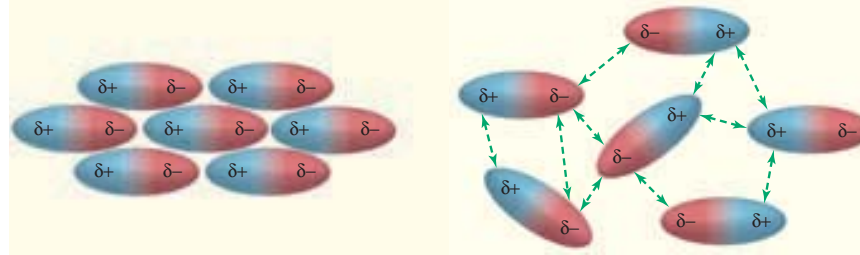
...el extremo negativo del dipolo está cerca de un catión.

FIGURA 10.3
Fuerzas ion-dipolo.

Como sería de esperar, la orientación de una molécula polar en la presencia de iones es aquélla en la que el extremo positivo del dipolo está cerca de un anión y el extremo negativo del dipolo queda cerca de un catión. La magnitud de la energía de interacción, E, depende de la carga en el ion z, de la intensidad del dipolo que se mide por su momento dipolar μ, así como del inverso del cuadrado de la distancia r entre el ion y el dipolo: $E = z\mu/r^2$. Las fuerzas ion-dipolo tienen importancia particular en las disoluciones acuosas de sustancias iónicas tales como el NaCl, en las que las moléculas polares de agua rodean a los iones. En el siguiente capítulo se estudiará este aspecto con más detalle.

Fuerzas dipolo-dipolo

Las moléculas neutras, pero polares, experimentan **fuerzas dipolo-dipolo** como resultado de las interacciones eléctricas entre dipolos en moléculas vecinas. Las fuerzas son de atracción o repulsión, lo que depende de la orientación de las moléculas (figura 10.4), en tanto que la fuerza neta en un conjunto grande de moléculas es la suma de muchas interacciones individuales de ambos tipos. Las fuerzas por lo general son débiles, con energías del orden de 3 a 4 kJ/mol, pero sólo son significativas cuando las moléculas están prácticamente en contacto.

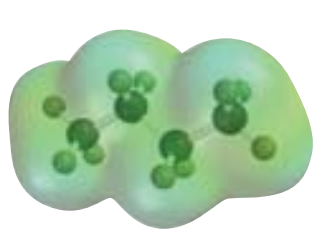


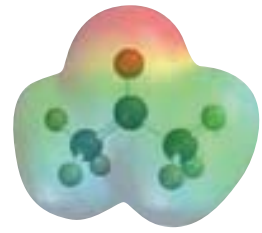
Las moléculas polares se orientan hacia los iones, de manera que el extremo positivo del dipolo está cerca de un anión y...

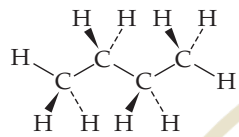
...el extremo negativo del dipolo está cerca de un catión.

FIGURA 10.4
Fuerzas dipolo-dipolo.

No sorprende que la intensidad de una interacción dipolo-dipolo dependa de los tamaños de los momentos dipolares implicados. Cuanto más polar sea la sustancia, mayor será la intensidad de sus interacciones dipolo-dipolo. Por ejemplo, el butano es una molécula no polar con masa molecular de 58 uma y un punto de ebullición de −0.5 °C, mientras que la acetona tiene la misma masa molecular, pero hierve a 57 °C más, porque es polar.

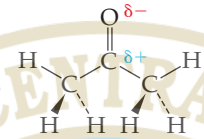






Butano (C_4H_{10})

Masa molecular = 58 uma
Punto de ebullición (p eb) = −0.5 °C



Acetona (C_3H_6O)

Masa molecular = 58 uma
Punto de ebullición (p eb) = 56.2 °C

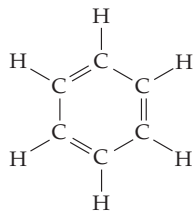
En la tabla 10.2 se presentan varias sustancias con masas moleculares similares, pero diferentes momentos dipolares; además, se muestra que hay una correlación aproximada entre el momento dipolar y el punto de ebullición. Cuanto más alto sea el momento dipolar, más intensas serán las fuerzas intermoleculares y mayor será la energía en forma de calor que debe agregarse para vencerlas. Así, las sustancias con momentos dipolares más altos por lo general tienen puntos de ebullición elevados.

TABLA 10.2 Comparación de masas moleculares, momentos dipolares y puntos de ebullición

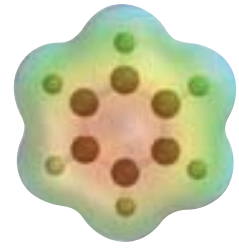
Sustancia	Masa molecular (uma)	Momento dipolar (D)	p eb (K)
$CH_3CH_2CH_3$	44.10	0.1	231
CH_3OCH_3	46.07	1.3	248
CH_3Cl	50.49	1.9	249
CH_3CN	41.05	3.9	355

Fuerzas de dispersión de London

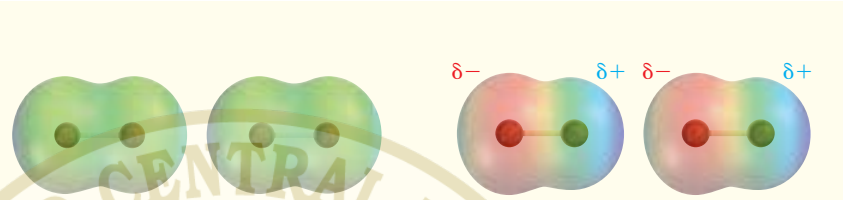
Las causas de las fuerzas entre partículas cargadas y partículas polares son fáciles de entender, pero es menos obvio el modo en que se originan las fuerzas de atracción entre moléculas no polares o entre los átomos individuales de un gas noble. Por ejemplo, el benceno (C_6H_6) tiene momento dipolar igual a cero, por lo que no experimenta fuerzas dipolo-dipolo. No obstante, debe haber *algunas* fuerzas intermoleculares presentes entre las moléculas del benceno porque a temperatura ambiente la sustancia es un líquido, y no un gas, con un punto de fusión de 5.5 °C y un punto de ebullición de 80.1 °C.



Benceno
μ = 0
pf = 5.5 °C
p eb = 80.1 °C



Todos los átomos y las moléculas experimentan las **fuerzas de dispersión de London**, que resultan del movimiento de los electrones. Tomemos una molécula simple no polar como el Br_2, por ejemplo. En promedio en el tiempo, la distribución de los electrones en la molécula es simétrica, pero en cualquier instante dado hay más electrones en uno de los extremos de la molécula que en el otro, lo que le da un momento dipolar de corta vida. Este dipolo instantáneo en una molécula afecta las distribuciones de los electrones en moléculas vecinas e *induce* dipolos temporales en éstas (figura 10.5). Como resultado, se desarrollan fuerzas de atracción débiles y el Br_2 es un líquido a temperatura ambiente y no un gas.



Si se promedia en el tiempo, la distribución de los electrones en una molécula de Br_2 es simétrica.

En cualquier instante dado, la distribución de electrones en una molécula no es simétrica, lo que da como resultado un dipolo temporal e induce en las moléculas vecinas un dipolo de atracción.

FIGURA 10.5
Fuerzas de dispersión de London.

Las fuerzas de dispersión por lo general son pequeñas, con energías en un intervalo de 1 a 10 kJ/mol, en tanto que su magnitud depende de la facilidad con la que una nube de electrones de la molécula es distorsionada por un campo eléctrico cercano, propiedad que se conoce como *polarizabilidad*. Una molécula más pequeña o un átomo más ligero es menos polarizable y posee menores fuerzas de dispersión porque sólo tiene unos cuantos electrones bien unidos. Sin embargo, una molécula mayor o un átomo más pesado son más polarizables y cuentan con mayores fuerzas de dispersión, ya que tienen muchos electrones, algunos de los cuales son atraídos con menos fuerza por el núcleo y se encuentran más lejos de él. Entre los halógenos, por ejemplo, la molécula de F_2 es pequeña y menos polarizable, en tanto que la de I_2 es más grande y más polarizable. Como resultado, el F_2 tiene fuerzas de dispersión menores y a temperatura ambiente es un gas, mientras que el I_2 tiene fuerzas de dispersión mayores y es un sólido (tabla 10.3).

TABLA 10.3 Puntos de fusión y de ebullición de los halógenos

Halógeno	pf (K)	p eb (K)
F_2	53.5	85.0
Cl_2	172.2	238.6
Br_2	265.9	331.9
I_2	386.7	457.5

También la forma es importante para determinar la magnitud de las fuerzas de dispersión que afectan a una molécula. Las formas más dispersas, que maximizan el área de la molécula, permiten un mayor contacto entre las moléculas y dan lugar a mayores fuerzas de dispersión que las formas compactas, en las que se minimiza el contacto molecular. Por ejemplo, el pentano hierve a 309.4 K, mientras que el 2,2-dimetilpropano hierve a 282.7 K. Ambas sustancias tienen la misma fórmula molecular, C_5H_{12}, pero el pentano es más largo y algo disperso, mientras que el 2,2-dimetilpropano es más esférico y compacto (figura 10.6).

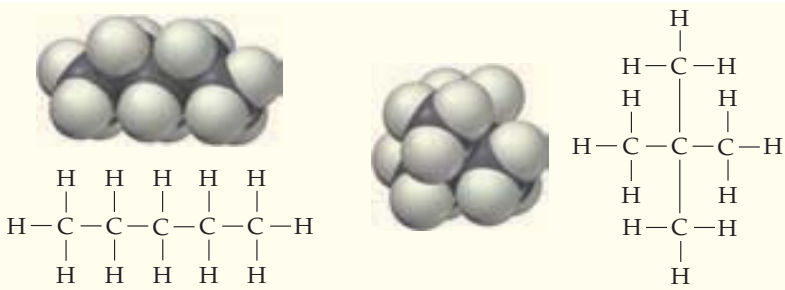
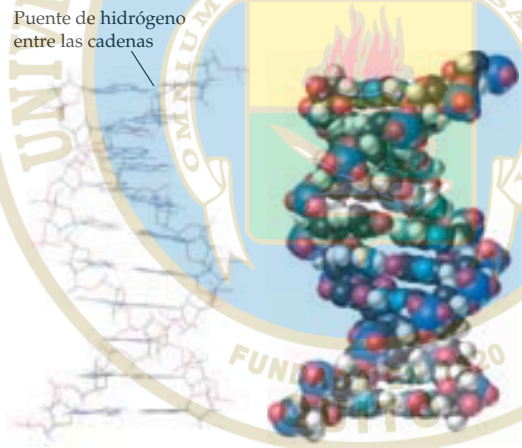


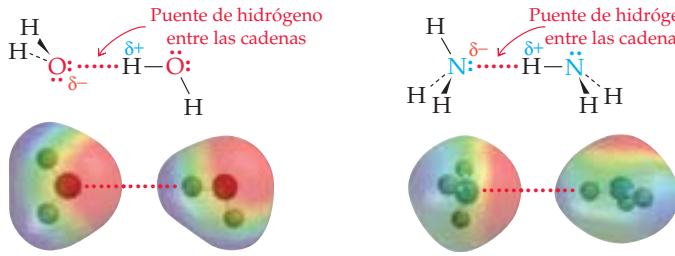
FIGURA 10.6
Efecto de la forma molecular sobre las fuerzas de dispersión de London.

Enlace por puente de hidrógeno

De muchas maneras, los enlaces por *puente de hidrógeno* o *puentes de hidrógeno* son responsables de la vida en la Tierra. Hacen que a temperaturas ordinarias el agua sea un líquido y no un gas; además, son la fuerza intermolecular principal que mantiene unidas a las biomoléculas en las formas que se necesitan para que desempeñen sus papeles esenciales en la bioquímica. Por ejemplo, el ácido desoxirribonucleico (ADN) contiene dos cadenas moleculares largas que se enrollan una alrededor de la otra y se mantienen juntas por puentes de hidrógeno.



Un **puente de hidrógeno** es una interacción de atracción entre un átomo de hidrógeno enlazado a un átomo electronegativo (O, N o F) y un par de electrones no compartido en otro átomo electronegativo. Por ejemplo, tanto en el agua como en el amoniaco existen puentes de hidrógeno:



Los puentes de hidrógeno surgen debido a que los enlaces O–H, N–H y F–H son muy polares, con carga parcialmente positiva en el hidrógeno y parcialmente negativa en el átomo electronegativo. Además, el átomo de hidrógeno no tiene electrones internos que

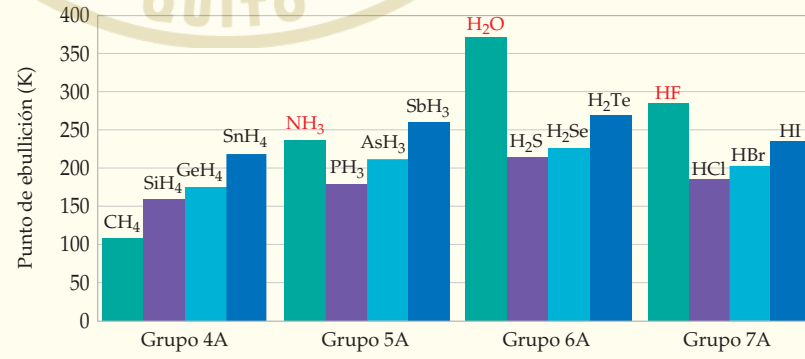
apantallen su núcleo, pero sí un tamaño pequeño, por lo que se le pueden acercar mucho otras moléculas. Como resultado, la atracción dipolo-dipolo entre el hidrógeno y un par de electrones no compartido en un átomo cercano es inusualmente fuerte, lo que da origen a un enlace por puente de hidrógeno. El agua, en particular, es capaz de formar una vasta red tridimensional de puentes de hidrógeno porque cada molécula de H_2O tiene dos hidrógenos y dos pares de electrones (figura 10.7).



FIGURA 10.7
Puentes de hidrógeno en el agua.

Los puentes de hidrógeno llegan a ser muy fuertes, con energías de hasta 40 kJ/mol. Para ver un efecto del puente de hidrógeno, observe la tabla 10.4, en la que aparece la gráfica de puntos de ebullición de los hidruros binarios covalentes para los elementos de los grupos 4A a 7A. Como era de esperarse, los puntos de ebullición en general se incrementan hacia abajo en un grupo de la tabla periódica con el aumento de la masa molecular como resultado de las mayores fuerzas de dispersión de London; por ejemplo, $CH_4 < SiH_4 < GeH_4 < SnH_4$. Sin embargo, hay tres sustancias que son claramente anómalas: NH_3, H_2O y HF. Las tres tienen puntos de ebullición más altos de lo esperado a causa de los puentes de hidrógeno presentes.

TABLA 10.4 Puntos de ebullición de los hidruros binarios covalentes de los grupos 4A, 5A, 6A y 7A



En general los puntos de ebullición se incrementan hacia abajo en un grupo de la tabla periódica al aumentar su masa molecular, pero los hidruros del nitrógeno (NH_3), oxígeno (H_2O), y flúor (HF) tienen puntos de ebullición anormalmente elevados, porque estas moléculas forman puentes de hidrógeno.

En la tabla 10.5 se presenta una comparación de las distintas clases de fuerzas intermoleculares que se estudiaron en esta sección.

TABLA 10.5 Comparación de fuerzas intermoleculares

Fuerza	Intensidad	Características
Ion–dipolo	Moderada (10–50 kJ/mol)	Ocurre entre iones y disolventes polares
Dipolo–dipolo	Débil (3–4 kJ/mol)	Se da entre moléculas polares
Dispersión de London	Débil (1–10 kJ/mol)	Sucede entre todas las moléculas; la intensidad depende del tamaño y la polarizabilidad
Puentes de hidrógeno	Moderada (10–40 kJ/mol)	Se presenta entre moléculas con enlaces O–H, N–H y F–H

EJEMPLO RESUELTO 10.3

IDENTIFICACIÓN DE FUERZAS INTERMOLECULARES

Identifique los tipos de fuerzas intermoleculares que es probable que haya en las siguientes sustancias:

a) HCl **b)** CH_3CH_3 **(c)** CH_3NH_2 **d)** Kr

ESTRATEGIA

Hay que observar la estructura de cada sustancia y decidir cuáles fuerzas intermoleculares están presentes. Todas las moléculas tienen fuerzas de dispersión; las moléculas polares, fuerzas dipolo-dipolo y las moléculas con enlaces O–H, N–H o F–H, puentes de hidrógeno.

SOLUCIÓN

a) El HCl es una molécula polar, pero no forma puentes de hidrógeno. Tiene fuerzas dipolo-dipolo y fuerzas de dispersión.

b) El CH_3CH_3 es una molécula no polar y sólo tiene fuerzas de dispersión.

c) El CH_3CH_2 es una molécula polar que puede formar puentes de hidrógeno. Además, tiene fuerzas dipolo-dipolo y de dispersión.

d) El Kr es no polar y sólo tiene fuerzas de dispersión.

PROBLEMA 10.5 De las sustancias Ar, Cl_2, CCl_4 y HNO_3, ¿cuál tiene el tipo de fuerzas que se indica a continuación?

a) ¿Las de mayor interacción dipolo-dipolo?

b) ¿La de mayor interacción por puente de hidrógeno?

c) ¿Las menores fuerzas de dispersión?

PROBLEMA 10.6 Considere los tipos de fuerzas intermoleculares presentes en los siguientes compuestos y ordene en forma creciente a las sustancias según su punto de ebullición probable: H_2S (34 uma), CH_3OH (32 uma), C_2H_6 (30 uma) y Ar (40 uma).

10.3 ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS LÍQUIDOS

Muchas propiedades familiares y observables de los líquidos encuentran su explicación en las fuerzas intermoleculares que se acaban de estudiar. Todos sabemos, por ejemplo, que líquidos como el agua o la gasolina fluyen con facilidad si se vierten, mientras que otros, como el aceite para motores o la miel de maple, fluyen con dificultad.

La medición de la resistencia a fluir que presenta un líquido se llama **viscosidad**. No sorprende que la viscosidad se relacione con la facilidad con que las moléculas individuales se mueven en el líquido y, por ello, con las fuerzas intermoleculares presentes. Las sustancias constituidas por moléculas pequeñas y no polares, como el pentano y el benceno, sólo experimentan fuerzas intermoleculares débiles y tienen viscosidades relativamente bajas, mientras que las sustancias más polares, como el glicerol [$C_3H_5(OH)_3$], experimentan fuerzas intermoleculares más intensas, por lo que sus viscosidades son mayores.



▲ La tensión superficial permite que una chinche semiacuática (*Hemiptera Gerridae*) camine sobre un estanque sin penetrar la superficie.

Otra propiedad familiar de los líquidos es la **tensión superficial**, que es la atracción intermolecular de cohesión que hace que un líquido reduzca al mínimo su área superficial. La tensión superficial es ocasionada por la diferencia de fuerzas intermoleculares que experimentan las moléculas de la superficie del líquido y las que experimentan las moléculas en el interior del mismo. Las moléculas de la superficie experimentan fuerzas de atracción provenientes de un solo lado, por lo que son atraídas hacia el seno del líquido, mientras que las del interior están rodeadas y son empujadas por igual en todas direcciones (figura 10.8). La capacidad de una chinche semiacuática (*Hemiptera Gerridae*) para caminar sobre la superficie del agua y la formación de gotas de este líquido en un auto recién encerado son dos fenómenos que se deben a la tensión superficial.

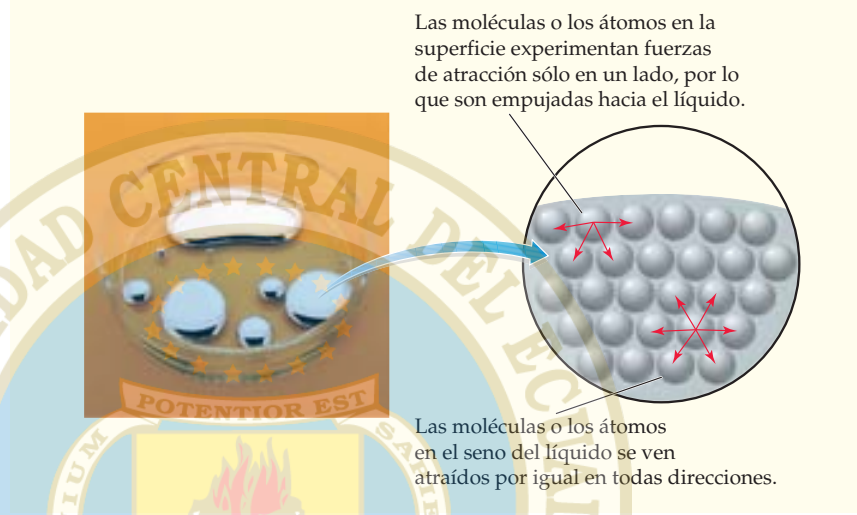


FIGURA 10.8
La tensión superficial —la atracción intermolecular de cohesión que hace que un líquido reduzca al mínimo su área superficial— ocasiona que el mercurio líquido forme gotas.

La tensión superficial, como la viscosidad, por lo general es mayor en líquidos con fuerzas intermoleculares más intensas. Ambas propiedades también dependen de la temperatura porque las moléculas a temperaturas elevadas tienen más energía cinética para contrarrestar las fuerzas de atracción que las mantiene unidas. En la tabla 10.6 se dan algunos datos de sustancias comunes. Observe que en el mercurio la tensión superficial es particularmente fuerte, lo que hace que las gotas formen agregados más grandes (figura 10.8) y den al extremo superior de la columna de mercurio de un barómetro un peculiar aspecto redondeado.

TABLA 10.6 Viscosidades y tensiones superficiales de algunas sustancias comunes a 20 °C

Nombre	Fórmula	Viscosidad ($N \cdot s/m^2$)	Tensión superficial (J/m^2)
Pentano	C_5H_{12}	2.4×10^{-4}	1.61×10^{-2}
Benceno	C_6H_6	6.5×10^{-4}	2.89×10^{-2}
Agua	H_2O	1.00×10^{-3}	7.29×10^{-2}
Etanol	C_2H_5OH	1.20×10^{-3}	2.23×10^{-2}
Mercurio	Hg	1.55×10^{-3}	4.6×10^{-1}
Glicerol	$C_3H_5(OH)_3$	1.49	6.34×10^{-2}

10.4 CAMBIOS DE FASE

El hielo se funde y pasa a líquido, el agua líquida se congela y forma hielo, o se evapora y se convierte en vapor que se condensa y se vuelve agua líquida. Estos procesos, en los que cambia la forma física, pero no la identidad química de una sustancia, se denominan

cambios de fase, o *cambios de estado*. La materia en cualquier estado, o **fase**, puede cambiar a alguno de los otros dos. Los sólidos incluso pueden tener un cambio directo a gases, como ocurre cuando el hielo seco (CO_2) se sublima. Los nombres de los distintos cambios de fase son:

Fusión	sólido → líquido
Congelamiento o solidificación	líquido → sólido
Vaporización	líquido → gas
Condensación	gas → líquido
Sublimación	sólido → gas
Deposición o depositación	gas → sólido

Como en todos los procesos que ocurren en la naturaleza, cada cambio de fase tiene asociado un **cambio de energía libre, ΔG.** Como se vio en la sección 8.14, ΔG está formado por dos contribuciones, una parte de entalpía (ΔH) y otra parte de entropía, que depende de la temperatura ($T\Delta S$), de acuerdo con la ecuación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. La parte de la entalpía corresponde al calor asociado con la formación o el rompimiento de atracciones intermoleculares que mantienen unidos a los líquidos y los sólidos, mientras que la parte de entropía se asocia al cambio en la aleatoriedad en el ordenamiento molecular entre las diferentes fases. Los gases son más aleatorios y tienen más entropía que los líquidos, los que a la vez son más aleatorios y cuentan con más entropía que los sólidos.

La fusión de un sólido a líquido, la sublimación de un sólido a gas y la vaporización de un líquido a gas son fenómenos que implican el cambio de una fase de menos aleatoriedad a otra más aleatoria, esto es, de más ordenada a otra menos ordenada, pero todas absorben energía calorífica para vencer las fuerzas intermoleculares que mantienen unidas a las partículas. Por ello, tanto ΔS como ΔH son positivas para estos cambios de fase. En contraste, el congelamiento de un líquido a un sólido, la deposición de un gas a sólido y la condensación de un gas a líquido implican el cambio de una fase más aleatoria a otra que lo es menos, y todas liberan energía calorífica a medida que las atracciones intermoleculares se incrementan para conservar más juntas a las partículas. En consecuencia, tanto ΔS como ΔH poseen valores negativos para esos cambios de fase. En la figura 10.9 se resumen tales situaciones.

Recuerde...

El valor del **cambio de energía libre (ΔG)** es un criterio general para la espontaneidad de un proceso químico o físico. Si $\Delta G < 0$, el proceso es espontáneo; si $\Delta G = 0$, el proceso se encuentra en equilibrio; y si $\Delta G > 0$, el proceso no es espontáneo.

(Sección 8.14)

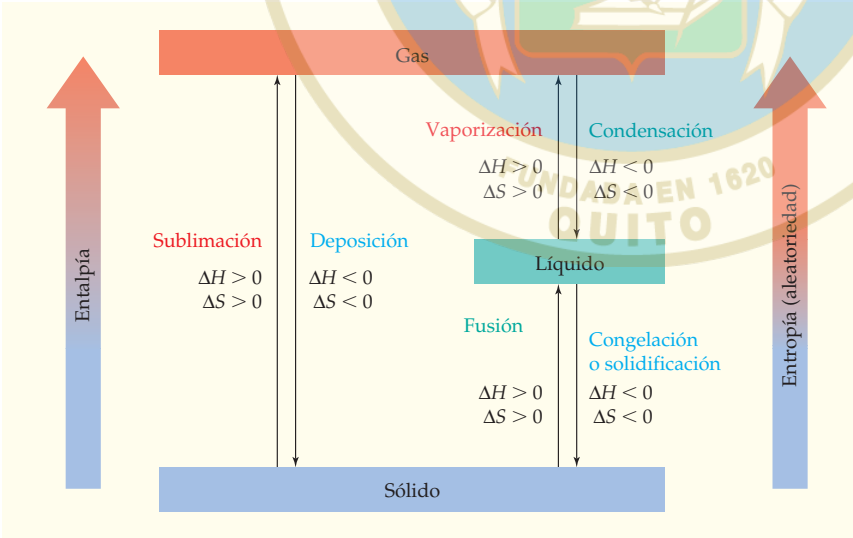


FIGURA 10.9
Los cambios de una fase menos aleatoria a otra más aleatoria (flechas hacia arriba) tienen valores positivos para ΔH y ΔS. Los cambios de una fase más aleatoria a otra que lo es menos (flechas hacia abajo) tienen valores negativos de ΔH y ΔS.

Para analizar ejemplos de las relaciones durante los cambios de fase, veamos las transiciones del hielo a agua líquida y de ésta a vapor. Para la fusión, del hielo en agua, $\Delta H = +6.01$ kJ/mol y $\Delta S = +22.0$ J/K · mol); para la vaporización de agua a vapor, ΔH +40.67 kJ/mol y $\Delta S = +109$ J/(K · mol). Tanto ΔH como ΔS son mayores para el cambio de líqui-

do → vapor que para el de sólido → líquido porque se necesita vencer muchas más atracciones intermoleculares y se gana bastante más aleatoriedad en el paso de líquido a vapor. Esta conversión tan endotérmica de agua líquida a vapor de agua la utilizan muchos organismos como mecanismo de enfriamiento. Cuando nuestros cuerpos transpiran en un día caluroso, la evaporación de la transpiración absorbe calor y deja en la piel la sensación de enfriamiento.



▶ La evaporación de la transpiración desprende calor y enfría al cuerpo después de hacer ejercicio.



▲ ¿Por qué los cultivadores de cítricos rocían sus árboles con agua en las noches frías?

Para los cambios de fase en la dirección opuesta, los números tienen los mismos valores absolutos, pero signos opuestos. Es decir, $\Delta H = -6.01$ kJ/mol y y $\Delta S = -22.0$ J/(K · mol) para el congelamiento de agua líquida a hielo, así como $\Delta H = -40.67$ kJ/mol y $\Delta S = -109$ J/(K · mol) para la condensación de vapor de agua a agua líquida. Los cultivadores de cítricos aprovechan la ventaja de que la solidificación del agua sea exotérmica cuando rocían sus árboles con agua en las noches frías con la finalidad de impedir los daños por congelamiento. A medida que el agua se congela en las hojas, libera calor suficiente para proteger el árbol.

El conocimiento de los valores de ΔH y ΔS para una transición de fase hace posible calcular la temperatura a la que ocurren los cambios. Recuerde que en la sección 8.14 vimos que ΔG es negativo para un proceso espontáneo, positivo para uno no espontáneo e igual a cero para uno que está en equilibrio. Entonces, al establecer que $\Delta G = 0$ y despejar T en la ecuación de energía libre, es posible calcular la temperatura en la que ambas fases están en equilibrio. Por ejemplo, para el cambio de fase sólido → líquido del agua se tiene que:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \qquad \text{en equilibrio}$$

o bien,

$$T = \Delta H / \Delta S$$

donde $\Delta H = +6.01$ kJ/mol y $\Delta S = +22.0$ J/(K · mol)

por lo que

$$T = \frac{6.01 \dfrac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{0.0220 \dfrac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol}}} = 273 \text{ K}$$

En otras palabras, el hielo se convierte en agua líquida, y el agua en hielo a 273 K, o 0 °C, a 1 atm de presión (lo que no es ninguna sorpresa). En la práctica, el cálculo es más útil en la dirección opuesta. Es decir, se mide la temperatura a la que ocurre un cambio de fase y luego se utiliza para calcular $\Delta S = \Delta H/T$.

Los resultados de calentar de manera continua una sustancia se representan en una *curva de calentamiento* como la que se muestra en la figura 10.10 para el H_2O. Se comienza con H_2O sólida a una temperatura arbitraria, digamos −25.0 °C; al suministrar energía en forma de calor, se eleva la temperatura del hielo hasta que alcanza 0 °C. Puesto que la **capacidad calorífica molar** del hielo (sección 8.8) es de 36.57 J/(mol · °C), y como se necesita subir la temperatura 25.0 °C, se requieren 914 J/mol:

$$\text{Energía para que el hielo pase de } -25 \text{ °C a } 0 \text{ °C} = \left(36.57 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{°C}}\right)(25.0 \text{ °C}) = 914 \text{ J/mol}$$

Recuerde...

La **capacidad calorífica molar (C_m)** de una sustancia es la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 mol de esa sustancia en 1 °C.
(Sección 8.8)

Una vez que la temperatura del hielo alcanza los 0 °C, el aumento de calor ocasiona la ruptura de los puentes de hidrógeno y otras fuerzas intermoleculares, pero no el aumento de temperatura, como lo indica la parte plana a 0 °C de la curva de calentamiento en la figura 10.10. A esta temperatura —el punto de fusión— el sólido y el líquido coexisten en equilibrio a medida que las moléculas se liberan de sus posiciones en los cristales de hielo y entran a la fase líquida. No es sino hasta que el sólido se convierte por completo en líquido que el calor hace que la temperatura suba otra vez. La energía necesaria para vencer las fuerzas intermoleculares que convierten un sólido en líquido es la *entalpía de fusión*, o **calor de fusión, $\Delta H_{\text{fusión}}$**. Para el hielo, $\Delta H_{\text{fusión}} = +6.01$ kJ/mol.

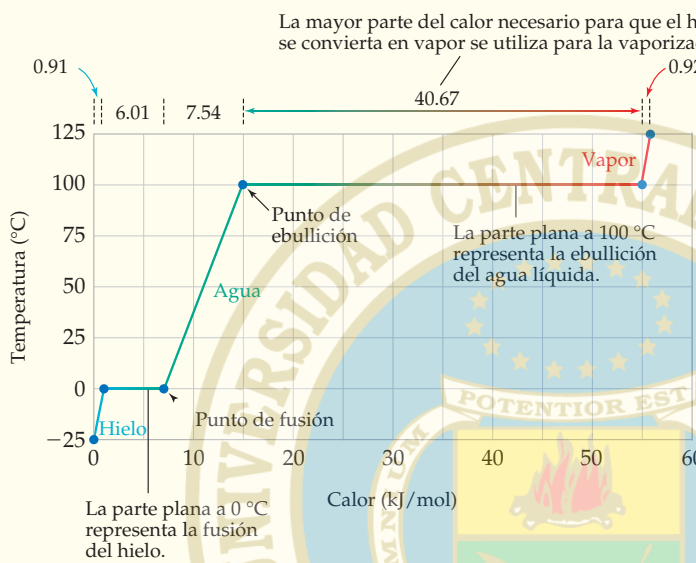


FIGURA 10.10
Curva de calentamiento para el H_2O que muestra los cambios de temperatura y las transiciones de fase que ocurren cuando se suministra energía en forma de calor.

Al continuar calentando el agua líquida, se eleva la temperatura hasta que alcanza los 100 °C. Como la capacidad calorífica molar del agua líquida es de 75.4 J/(mol·K), se requieren 7.54 kJ/mol:

$$\text{Energía para calentar el agua de 0 °C a 100 °C} = \left(75.4 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{°C}}\right)(100\ \text{°C}) = 7.54 \times 10^3\ \text{J/mol}$$

Una vez que la temperatura del agua alcanza los 100 °C, la adición de más energía calorífica se emplea para vencer las fuerzas intermoleculares y no para aumentar la temperatura, como lo indica la segunda parte plana a 100 °C de la curva de calentamiento. A esta temperatura —punto de ebullición— el líquido y el vapor coexisten en equilibrio conforme las moléculas se liberan de la superficie del líquido y entran en la fase gaseosa. La energía necesaria para convertir un líquido en gas se llama *entalpía de vaporización*, o **calor de vaporización, ΔH_{vap}**. Para el agua, $\Delta H_{\text{vap.}} = +40.67$ kJ/mol. La temperatura sube de nuevo sólo después de que el líquido se ha evaporado por completo.

Observe que la mayor parte (40.67 kJ/mol) de los 56.05 kJ/mol requeridos para convertir hielo a −25 °C en vapor a 125 °C se utilizan para la evaporación. El calor de la vaporización del agua es alto, porque deben romperse todos los puentes de hidrógeno antes de que las moléculas puedan escapar del líquido.

La tabla 10.7 presenta más datos sobre los calores de fusión y vaporización para algunos compuestos comunes. Lo que se cumple para el agua también se cumple para otros compuestos: el calor de vaporización de un compuesto siempre es mayor que su calor de fusión, puesto que hay que vencer las fuerzas intermoleculares para que ocurra la vaporización, pero para que un sólido cambie a líquido habrá que superar relativamente menos fuerzas intermoleculares.

TABLA 10.7 Calores de fusión y vaporización para algunos compuestos comunes

Nombre	Fórmula	$\Delta H_{\text{fusión}}$ (kJ/mol)	ΔH_{vap} (kJ/mol)
Agua	H_2O	6.01	40.67
Amoniaco	NH_3	5.97	23.4
Benceno	C_6H_6	9.95	30.8
Etanol	C_2H_5OH	5.02	38.6
Helio	He	0.02	0.10
Mercurio	Hg	2.33	56.9

EJEMPLO RESUELTO 10.4

CÁLCULO DE UNA ENTROPÍA DE VAPORIZACIÓN

El punto de ebullición del agua es de 100 °C y el cambio de entalpía para la conversión de agua en vapor es de $\Delta H_{\text{vap}} = 40.67$ kJ/mol. ¿Cuál es el cambio de entropía para la vaporización, ΔS_{vap}, en J/(K · mol)?

ESTRATEGIA

A la temperatura en la que ocurre un cambio de fase, las dos fases coexisten en equilibrio, y ΔG, la diferencia de energía libre entre las fases, es igual a cero: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$. Al reacomodar esta ecuación, se obtiene $\Delta S = \Delta H/T$, en la que se conocen tanto ΔH como T. Recuerde que T debe expresarse en kelvin.

SOLUCIÓN

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T} = \frac{40.67\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{373.15\ \text{K}} = 0.1090\ \text{kJ/(K · mol)} = 109.0\ \text{J/(K · mol)}$$

Como era de esperarse, al convertir el agua de líquido a gas, hay un cambio importante de entropía positiva, que corresponde a un aumento elevado de la aleatoriedad.

PROBLEMA 10.7 ¿Cuál de los siguientes procesos esperaría usted que tuviera un valor positivo de ΔS y cuál uno negativo?

a) Sublimación del hielo seco
b) Formación de rocío en una mañana fría
c) Mezcla del humo de un cigarro con el aire en una habitación cerrada

PROBLEMA 10.8 El cloroformo tiene $\Delta H_{\text{vap}} = 29.2$ kJ/mol y $\Delta S_{\text{vap}} = 87.5$/(K · mol). ¿Cuál es el punto de ebullición del cloroformo expresado en kelvin?

10.5 EVAPORACIÓN, PRESIÓN DE VAPOR Y PUNTO DE EBULLICIÓN

La conversión de un líquido en vapor se manifiesta visiblemente cuando el líquido hierve, pero también tiene lugar en otras condiciones. Imagine los dos experimentos que se ilustran en la figura 10.11. En uno de ellos se coloca un líquido en un recipiente abierto; en el otro experimento, el líquido está en un recipiente cerrado conectado a un **manómetro** de mercurio (sección 9.1). Transcurrido cierto tiempo, el líquido del primer recipiente se ha evaporado, en tanto que el del segundo se conserva, pero la presión ha aumentado. En equilibrio y a temperatura constante, la presión tiene un valor constante llamado **presión de vapor** del líquido.

La **teoría cinética molecular** explica a nivel molecular la vaporización y la presión de vapor; esa teoría se desarrolló en la sección 9.6 para comprender el comportamiento de los gases. Las moléculas de un líquido están en constante movimiento, pero con una

Recuerde...

La presión de un gas dentro de un recipiente se mide usando un **manómetro** de extremo abierto, que consiste en un tubo en forma de U lleno de mercurio. La diferencia entre la presión del gas y la de la atmósfera es igual a la diferencia entre las alturas de los niveles del mercurio en los dos brazos del tubo en U.

(Sección 9.1)

Recuerde...

La **teoría cinética molecular** es un conjunto de cinco postulados que se usan para tomar en cuenta el comportamiento de los gases y obtener la ley de los gases ideales. La temperatura y la energía cinética están relacionadas de acuerdo con la ecuación $E_C = (3/2)RT$.

(Sección 9.6)

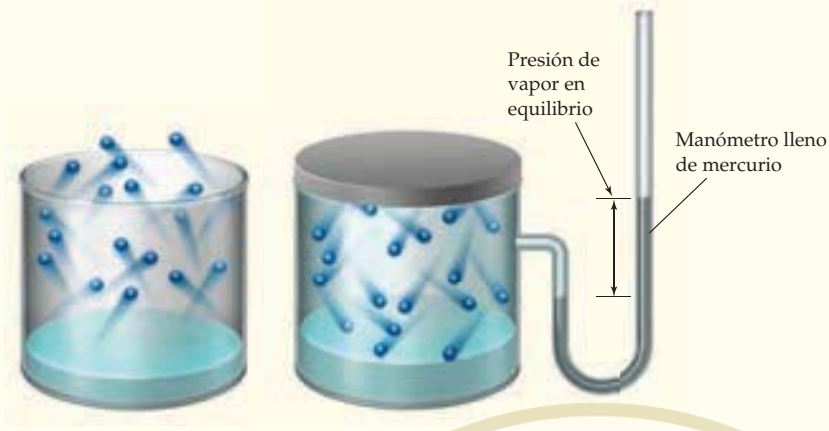


FIGURA 10.11
Origen de la presión de vapor.



▲ Como el bromo está coloreado, es posible ver su vapor rojizo arriba del líquido.

velocidad que varía dependiendo de la energía cinética que tengan. Al considerar una muestra grande, las energías cinéticas moleculares siguen una curva de distribución como la que se ilustra en la figura 10.12. La forma exacta de la curva depende de la temperatura. Cuanto más alta sea ésta y más baja la temperatura de ebullición de la sustancia, mayor será la fracción de moléculas en la muestra con energía cinética suficiente para liberarse de la superficie del líquido y escapar hacia el vapor.

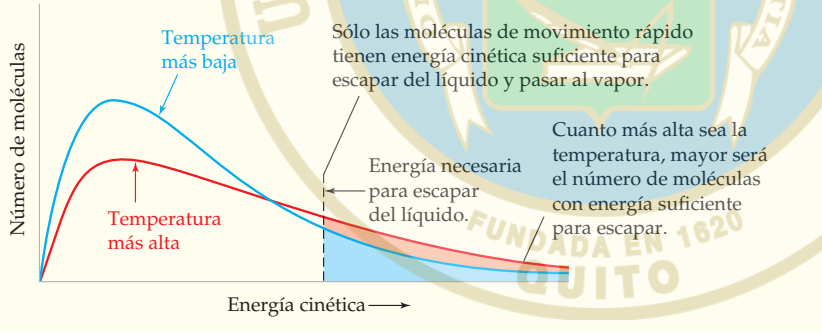


FIGURA 10.12
Distribución de las energías cinéticas moleculares en un líquido.

Las moléculas que pasan a la fase de vapor en un recipiente abierto escapan del líquido y ascienden hasta que el líquido se evapora completamente, pero las moléculas en un recipiente cerrado quedan atrapadas. Cuanto mayor sea el número de moléculas que pasan del líquido al vapor, más probabilidades habrá de que el movimiento aleatorio haga que algunas de ellas regresen ocasionalmente al líquido. Por último, el número de moléculas que vuelven al líquido es igual al de las que escapan de éste; en tal punto hay un equilibrio dinámico. Aunque las moléculas *individuales* pasan constantemente de una fase a la otra, el *número total* de moléculas en las dos fases de líquido y vapor permanecen constantes.

El valor numérico de la presión de vapor de un líquido depende de la magnitud de las fuerzas intermoleculares presentes y de la temperatura. Cuanto menores sean las fuerzas intermoleculares, más alta será la presión de vapor, porque las moléculas poco unidas escapan con más facilidad. Cuanto más alta sea la temperatura, mayor será la presión de vapor porque habrá una fracción más grande de moléculas con energía cinética suficiente para escapar.

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Como se aprecia en las gráficas de la figura 10.13, la presión de vapor de un líquido aumenta con la temperatura de manera no lineal. Sin embargo, *sí* se observa una relación lineal cuando se grafica el logaritmo natural de la presión de vapor, ln P_{vap}, contra el inverso de la temperatura Kelvin, $1/T$. La tabla 10.8 presenta los datos para el agua, en tanto que la figura 10.13 contiene la gráfica. Como se dijo en la sección 9.2, una gráfica lineal es característica de ecuaciones de la forma $y = mx + b$. En el presente caso, $y = \ln P_{vap}$, $x = 1/T$, en donde m es la pendiente de la recta $(-\Delta h_{vap}/R)$ y b es la intersección con el eje y (una constante, C). De esta forma, los datos se ajustan a la expresión conocida como **ecuación de Clausius-Clapeyron:**

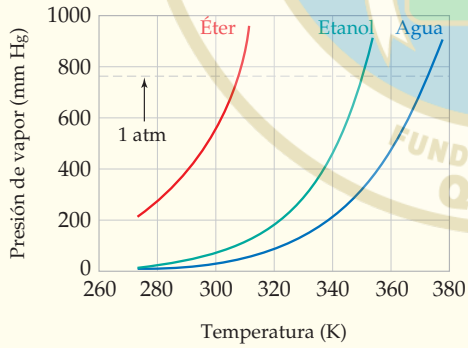
Ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\underset{y}{\ln P_{vap}} = \underset{m}{\left(-\frac{\Delta H_{vap}}{R}\right)}\underset{x}{\frac{1}{T}} + \underset{b}{C}$$

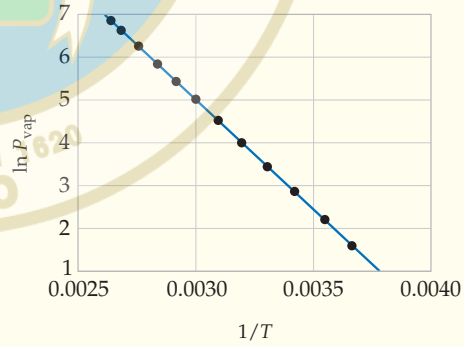
donde ΔH_{vap} es el calor de vaporización del líquido, R es la constante de los gases (sección 9.3) y C es una constante característica de cada sustancia específica.

TABLA 10.8 Presión de vapor del agua a diferentes temperaturas

Temp. (K)	P_{vap} (mm Hg)	ln P_{vap}	$1/T$	Temp. (K)	P_{vap} (mm Hg)	ln P_{vap}	$1/T$
273	4.58	1.522	0.003 66	333	149.4	5.007	0.003 00
283	9.21	2.220	0.003 53	343	233.7	5.454	0.002 92
293	17.5	2.862	0.003 41	353	355.1	5.872	0.002 83
303	31.8	3.459	0.003 30	363	525.9	6.265	0.002 75
313	55.3	4.013	0.003 19	373	760.0	6.633	0.002 68
323	92.5	4.527	0.003 10	378	906.0	6.809	0.002 65



La presión de vapor del éter, el etanol y el agua muestran un aumento no lineal cuando se grafican como función de la temperatura.



Una gráfica de ln P_{vap} contra $1/T$ (Kelvin) para el agua, elaborada con los datos de la tabla 10.8, revela una relación lineal.

FIGURA 10.13
Presión de vapor de líquidos a diferentes temperaturas.

La ecuación de Clausius-Clapeyron permite calcular el calor de vaporización de un líquido al medir su presión de vapor a varias temperaturas para después graficar los resultados y obtener la pendiente de la recta. De manera alternativa, una vez que se cono-

cen el calor de vaporización y la presión de vapor, es posible calcular la presión de vapor del líquido a cualquier temperatura, como se ilustra en el ejemplo resuelto 10.5.

Cuando la presión de vapor de un líquido alcanza el punto en el que se iguala a la presión externa, el líquido cambia por completo a vapor y hierve. A nivel molecular se puede considerar la ebullición del modo siguiente: imagine que unas cuantas moléculas en el interior de un líquido se liberan momentáneamente de sus vecinas y forman una burbuja microscópica. Si la presión atmosférica es mayor que la presión de vapor en el interior de la burbuja, ésta se aplasta de inmediato. Sin embargo, a la temperatura en la que la presión externa y la de vapor en la burbuja son iguales, la burbuja no se aplasta, sino que asciende a través del líquido más denso, crece conforme se le unen más moléculas y aparece como parte de la acción vigorosa que asociamos con hervir.

La temperatura a la que el líquido hierve cuando la presión externa es exactamente de 1 atm se llama **punto de ebullición normal**. En las gráficas de la figura 10.13, los puntos de ebullición normal de los tres líquidos se alcanzan cuando las curvas cruzan la línea punteada que representa 760 mm Hg: para el éter, 34.6 °C (307.8 K); para el etanol, 78.3 °C (351.5 K), y para el agua, 100.0 °C (373.15 K).

Si la presión externa es menor que una atm, entonces la presión de vapor necesaria para que ocurra la ebullición se alcanza antes de una atm y el líquido hierve a una temperatura más baja de lo normal. Por ejemplo, en la cumbre del monte Everest, donde la presión atmosférica es de sólo 260 mm Hg, el agua hierve aproximadamente a 71 °C. Por el contrario, si la presión externa de un líquido es mayor que una atm, la presión de vapor necesaria para que suceda la ebullición se alcanza después y el líquido hierve a temperatura más alta de la normal. Las ollas de presión aprovechan este efecto y hacen que el agua hierva a una temperatura más elevada, lo que permite que los alimentos se cocinen con mayor rapidez.



▲ ¿Cuál es la presión de vapor de un líquido en su punto de ebullición?

EJEMPLO RESUELTO 10.5

CÁLCULO DE LA PRESIÓN DE VAPOR USANDO LA ECUACIÓN DE CLAUSIUS-CLAPEYRON

La presión de vapor del etanol a 34.7 °C es de 100.0 mm Hg y el calor de vaporización del etanol es de 38.6 kJ/mol. ¿Cuál es la presión de vapor del etanol (en milímetros de mercurio) a 65 °C?

ESTRATEGIA

Hay varias maneras de resolver este problema. Una es usar la presión de vapor con T = 307.9 K (34.7 °C) para encontrar un valor para C en la ecuación de Clausius-Clapeyron y utilizar ese valor para resolver ln P_{vap} con T = 338.2 K (65.0 °C).

De forma alternativa, como C es constante, su valor es el mismo en cualquiera de las dos presiones y temperaturas. Es decir,

$$C = \ln P_1 + \frac{\Delta H_{vap}}{RT_1} = \ln P_2 + \frac{\Delta H_{vap}}{RT_2}$$

Esta ecuación se reordena para obtener la cantidad deseada, ln P_2:

$$\ln P_2 = \ln P_1 + \left(\frac{\Delta H_{vap}}{R}\right)\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

donde P_1 = 100.0 mm Hg y ln P_1 = 4.6052, ΔH_{vap} = 38.6 kJ/mol, R = 8.3145 J/(K · mol), T_2 = 338.2 K (65.0 °C), y T_1 = 307.9 K (34.7 °C).

SOLUCIÓN

$$\ln P_2 = 4.6052 + \left(\frac{38{,}600\ \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8.3145\ \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}}\right)\left(\frac{1}{307.9\ \text{K}} - \frac{1}{338.2\ \text{K}}\right)$$

$$\ln P_2 = 4.6052 + 1.3509 = 5.9561$$

$$P_2 = \text{antilog}\ (5.9561) = 386.1\ \text{mm Hg}$$

En el apéndice A.2 se hace un repaso de los antilogaritmos.

EJEMPLO RESUELTO 10.6

CÁLCULO DEL CALOR DE VAPORIZACIÓN USANDO LA ECUACIÓN DE CLAUSIUS-CLAPEYRON

El éter tiene P_{vap} = 400 mm Hg a 17.9 °C y punto de ebullición normal de 34.6 °C. ¿Cuál es el calor de vaporización, ΔH_{vap}, del éter en kilojoules por mol?

ESTRATEGIA

El calor de vaporización, ΔH_{vap}, de un líquido se obtiene con la pendiente de la gráfica de ln P_{vap} contra 1/T, o en forma algebraica con la ecuación de Clausius-Clapeyron. Como se obtuvo en el ejemplo resuelto 10.5,

$$\ln P_2 = \ln P_1 + \left(\frac{\Delta H_{vap}}{R}\right)\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

de donde se despeja ΔH_{vap}:

$$\Delta H_{vap} = \frac{(\ln P_2 - \ln P_1)(R)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

donde P_1 = 400 mm Hg y ln P_1 = 5.991, P_2 = 760 mm Hg en el punto de ebullición normal y ln P_2 = 6.633, R = 8.3145 J/(K · mol), T_1 = 291.1 K (17.9 °C) y T_2 = 307.8 K (34.6 °C).

SOLUCIÓN

$$\Delta H_{vap} = \frac{(6.633 - 5.991)\left(8.3145 \dfrac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right)}{\dfrac{1}{291.1\ \text{K}} - \dfrac{1}{307.8\ \text{K}}} = 28{,}600\ \text{J/mol} = 28.6\ \text{kJ/mol}$$

▶ **PROBLEMA 10.9** El punto de ebullición normal del benceno es 80.1 °C y su calor de vaporización es ΔH_{vap} = 30.8 kJ/mol. ¿Cuál es su punto de ebullición (en °C) en la cima del monte Everest, donde P = 260 mm Hg?

▶ **PROBLEMA 10.10** El bromo tiene P_{vap} = 400 mm de Hg a 41.0 °C y un punto de ebullición normal de 331.9 K. ¿Cuál es el calor de vaporización, ΔH_{vap}, del bromo en kilojoules por mol?

10.6 TIPOS DE SÓLIDOS

Al echar una mirada rápida al mundo que nos rodea, resulta obvio que a temperatura ambiente la mayoría de los materiales son sólidos y no líquidos o gases. También es obvio que hay muchas clases distintas de sólidos, algunos de los cuales, como el hierro y el aluminio, son duros y metálicos, otros, como el azúcar y la sal de mesa, son cristalinos y se rompen con facilidad; otros más, como el caucho y muchos plásticos, son suaves y amorfos.

La diferencia fundamental entre esta variedad de sólidos es que algunos son cristalinos y otros son amorfos. Los **sólidos cristalinos** son aquellos cuyas partículas que los constituyen —átomos, iones o moléculas— tienen un arreglo ordenado. Este orden en el nivel atómico también se observa en el nivel macroscópico, ya que los sólidos cristalinos por lo general tienen caras planas y ángulos específicos (figura 10.14). Por el contrario, los **sólidos amorfos** son aquéllos en los que las partículas que los constituyen se acomodan al azar y carecen de estructura ordenada. Un ejemplo es el caucho.

Los sólidos cristalinos se clasifican en *iónicos*, *moleculares*, *de red covalente* o *metálica*. Los **sólidos iónicos**, como el cloruro de sodio, son aquellos cuyas partículas son iones. Un cristal de cloruro de sodio está compuesto de iones Na^+ y Cl^- que se alternan ordenados en un arreglo regular tridimensional y se mantienen unidos por enlaces iónicos, como se vio en la sección 6.6. Los **sólidos moleculares**, como la sacarosa o el hielo, son los que están constituidos por moléculas, las cuales se mantienen unidas por medio de las fuerzas intermoleculares que se estudiaron en la sección 10.2. Por ejemplo, un cristal de hielo está compuesto de moléculas de H_2O unidas en forma regular por puentes de hidrógeno (figura 10.15a). Los **sólidos de red covalente**, como el cuarzo (figura 10.15b) o el diamante, son aquellos cuyos átomos están unidos por enlaces covalentes en un arreglo tridimensional

FIGURA 10.14
Diferentes tipos de sólidos.

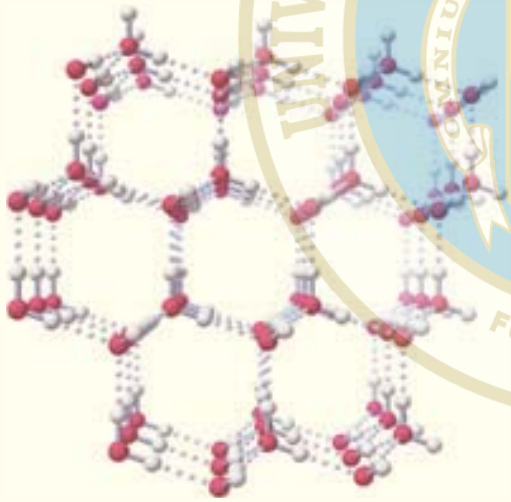


Un sólido cristalino, como esta amatista, tiene caras planas y ángulos específicos. Tales características regulares macroscópicas reflejan un arreglo ordenado similar al de las partículas en el nivel atómico.

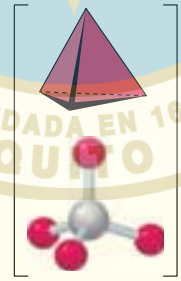


Un sólido amorfo, como el caucho, tiene un arreglo desordenado de las partículas que lo constituyen.

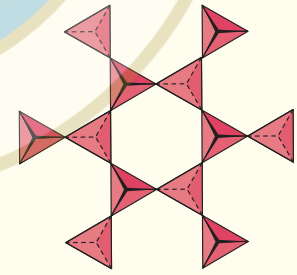
gigante. En efecto, un sólido covalente es un entramado *muy* grande llamado red covalente. Los **sólidos metálicos**, como la plata o el hierro, también consisten en arreglos grandes de átomos, pero sus cristales tienen propiedades metálicas tales como conductividad eléctrica. En el capítulo 21 se estudiarán los metales.



a) El hielo consiste en moléculas de H_2O individuales que se mantienen unidas, en forma regular, por puentes de hidrógeno.



b) El cuarzo (SiO_2) es en esencia un entramado muy grande con enlaces covalentes Si–O. Cada átomo de silicio tiene geometría de tetraedro y está enlazado con cuatro oxígenos; cada oxígeno cuenta con una geometría lineal y se enlaza con dos silicios.



c) Esta representación abreviada muestra el modo en que el tetraedro de SiO_4 se une en sus esquinas para compartir átomos de oxígeno.

FIGURA 10.15
Estructuras cristalinas del hielo, un sólido molecular, y del cuarzo, un sólido de red covalente.

En la tabla 10.9 se presenta un resumen de los diferentes tipos de sólidos cristalinos y sus características.

TABLA 10.9 Tipos de sólidos cristalinos y sus características

Tipo de sólido	Fuerzas intermoleculares	Propiedades	Ejemplos
Iónico	Fuerzas ion-ion	Quebradizos, duros, puntos de fusión alta	NaCl, KBr, $MgCl_2$
Molecular	Fuerzas de dispersión, fuerzas dipolo-dipolo, puente de hidrógeno	Suaves, puntos de fusión baja, no son conductores de electricidad	H_2O, Br_2, CO_2, CH_4
Red covalente	Enlaces covalentes	Duros, puntos de fusión elevados	C (diamante, grafito), SiO_2
Metálico	Enlaces metálicos	Dureza y puntos de fusión variables, conductores de la electricidad	Na, Zn, Cu, Fe

10.7 DETECCIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LOS SÓLIDOS: CRISTALOGRAFÍA DE RAYOS X

¿Cómo puede detectarse en forma experimental la estructura de un sólido? De acuerdo con un principio fundamental de la óptica, la longitud de onda de la luz utilizada para observar un objeto no debe ser mayor que el doble de la longitud del objeto en cuestión. Como los átomos tienen diámetros de alrededor de 2×10^{-10} m y la luz visible que detectan nuestros ojos tiene una longitud de onda de 4 a 7×10^{-7} m, es imposible ver átomos aun con el microscopio óptico más fino. Para "ver" átomos, se debe usar "luz" cuya longitud de onda sea aproximadamente de 10^{-10} m, que está en la región de los rayos X en el espectro electromagnético (sección 5.2).

Los orígenes de la cristalografía de rayos X se remontan al trabajo de Max von Laue en 1912. Al hacer pasar rayos X a través de un cristal de cloruro de sodio y hacer que llegaran a una placa fotográfica, Laue observó que en ésta se producía un patrón de puntos, lo que indicaba que los rayos X eran *difractados* por los átomos en el cristal. En la figura 10.16 se presenta un patrón de difracción común.

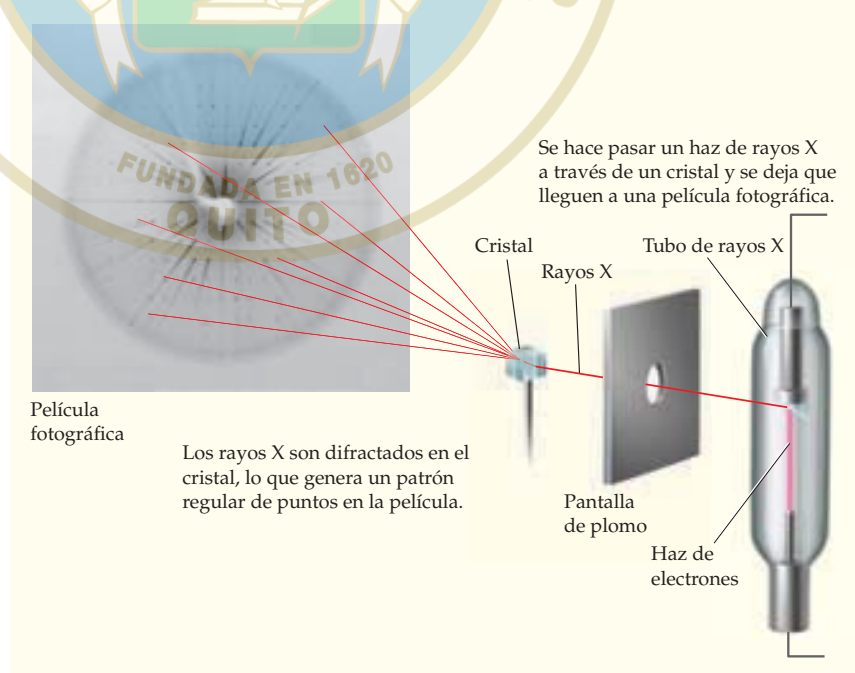


FIGURA 10.16
Experimento de difracción de rayos X.

La **difracción** de la radiación electromagnética ocurre cuando un haz de rayos X es dispersado por un objeto que contiene líneas o puntos espaciados regularmente (como las de una rejilla de difracción). Esta dispersión sólo ocurre si el espaciamiento entre las líneas o los puntos es comparable a la longitud de onda de la radiación.

Como se ilustra en la figura 10.17, la difracción se debe a la *interferencia* entre dos ondas que pasan al mismo tiempo a través de la misma región del espacio. Si las ondas están en fase, cresta con cresta o valle con valle, la interferencia es constructiva y la onda combinada incrementa su intensidad. Sin embargo, si las ondas están desfasadas, la interferencia es destructiva y se cancelan. La interferencia constructiva da lugar a los puntos intensos que se observan en la película fotográfica de Laue, en tanto que la interferencia destructiva ocasiona las áreas claras que los rodean.



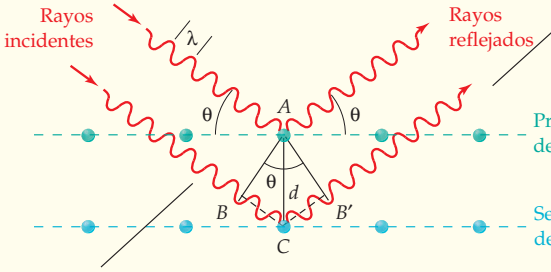
La interferencia constructiva ocurre si las ondas están en fase, lo que produce una onda de mayor intensidad.

La interferencia destructiva ocurre si las ondas están desfasadas, provocando su cancelación.

FIGURA 10.17
Interferencia de ondas electromagnéticas.

¿Cómo se origina el patrón de puntos en una película fotográfica ocasionado por la difracción de los rayos X por los átomos de un cristal? De acuerdo con la explicación que dieron en 1913 el físico inglés William H. Bragg y su hijo de 22 años, William L. Bragg, a los rayos X los difractan capas diferentes de átomos en el cristal, lo que lleva a la interferencia constructiva en algunos casos y a la destructiva en otros.

Para entender el análisis de Bragg, imagine que los rayos X que llegan con longitud de onda λ golpean una cara del cristal con un ángulo θ y después rebotan con el mismo ángulo, igual que lo hace la luz al incidir en un espejo (figura 10.18). Estos rayos que golpean al átomo en la capa superior son reflejados con el mismo ángulo θ y los que chocan con el átomo en la segunda capa también son reflejados con el ángulo θ. Pero como la segunda capa de átomos está más lejos de la fuente de rayos X, la distancia que éstos tienen que recorrer para alcanzar la segunda capa es mayor que la que necesitan viajar para llegar a la primera, diferencia que se indica como BC en la figura 10.18. Con trigo-



Si la distancia adicional es un número entero de longitudes de onda, los rayos reflejados están en fase e interfieren de manera constructiva, lo que hace posible calcular la distancia d entre las capas.

Los rayos que chocan con la segunda capa recorren una distancia que es igual a $BC + CB'$ y mayor que la de los rayos que golpean a los átomos de la primera capa.

FIGURA 10.18
Difracción de rayos X de longitud de onda λ por los átomos en las dos capas superiores de un cristal.

nometría, se demuestra que la distancia adicional BC es igual a la distancia entre las capas atómicas, $d(= AC)$, multiplicada por el seno del ángulo θ:

$$\text{sen } \theta = \frac{BC}{d} \qquad \text{por lo que} \qquad BC = d \text{ sen } \theta$$

Por supuesto, los rayos *reflejados* también deben recorrer otra vez la distancia adicional $BC = CB'$ cuando salen del cristal, lo que hace que la distancia adicional total recorrida sea igual a $2d$ sen θ.

$$BC + CB' = 2d \text{ sen } \theta$$

La clave para el análisis de Bragg es darse cuenta de que los diferentes rayos que chocan con las dos capas de átomos están en fase al inicio, pero sólo pueden estar en fase después de la reflexión si la distancia adicional $BC + CB'$ es igual al número entero de longitudes de onda $n\lambda$, donde n es un entero (1, 2, 3,…). Si la distancia adicional no es un número entero de longitudes de onda, entonces los rayos reflejados están desfasados y se cancelarán. Al establecer la distancia adicional $2d$ sen $\theta = n\lambda$ y reacomodar para despejar d, se obtiene la **ecuación de Bragg**:

$$BC + CB' = 2d \text{ sen } \theta = n\lambda$$

Ecuación de Bragg $$d = \frac{n\lambda}{2 \text{ sen } \theta}$$

De las variables en la ecuación de Bragg, el valor de la longitud de onda λ es conocido, el de sen θ se puede medir y el de n es un entero pequeño, por lo general 1. Por lo anterior, la distancia d entre las capas de átomos en un cristal es susceptible de calcularse. Por su trabajo, los Bragg compartieron el Premio Nobel de Física en 1915; en esa época, el más joven de los Bragg tenía 25 años.

Ahora se dispone de *difractómetros de rayos X* controlados por computadora que giran de manera automática el cristal y miden la difracción desde todos los ángulos. El análisis del patrón de difracción de rayos X hace posible medir la distancia interatómica entre dos átomos cualesquiera de un cristal. Para sustancias moleculares, este conocimiento de las distancias interatómicas indica cuáles átomos tienen la cercanía suficiente para formar un enlace. Así, el análisis con rayos X brinda un medio para determinar las estructuras de las moléculas (figura 10.19).

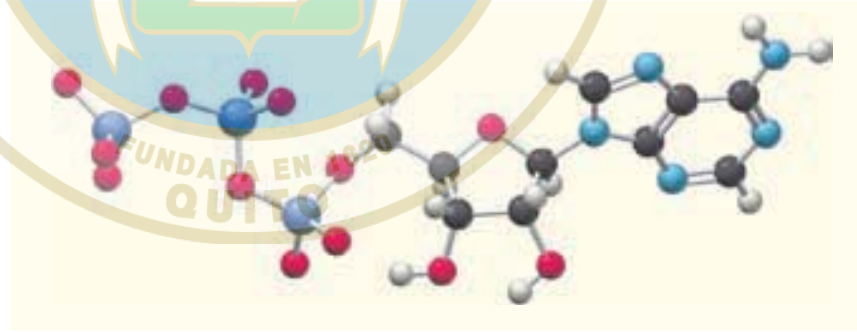


FIGURA 10.19
Estructura generada por computadora del adenosin trifosfato (ATP), molécula biológica conocida como "el circulante energético de la célula viva", determinada por cristalografía de rayos X.

10.8 LAS CELDAS UNITARIAS Y EL EMPAQUETAMIENTO DE ESFERAS EN SÓLIDOS CRISTALINOS

¿Cómo se empacan las partículas —sean átomos, iones o moléculas— en los cristales? Consideremos a los metales, que son los ejemplos más simples de empaquetamiento cristalino, ya que los átomos individuales pueden ser tratados como esferas. No es sorprendente que los átomos de los metales (y también otras clases de partículas) por lo general se empacan juntos en los cristales para estar tan cerca como sea posible y así maximizar las atracciones intermoleculares.

Si usted tomara un número grande de canicas del mismo tamaño y las acomodara en una caja, ordenadas de algún modo, habría cuatro posibilidades de hacerlo. Una forma es ponerlas en filas y columnas ordenadas, con las canicas de una capa situadas directamente sobre la capa previa, de manera que todas las capas fueran idénticas (figura 10.20a). A esto se le conoce como **empaquetamiento cúbico simple**; en él cada esfera está rodeada por seis vecinas —cuatro de su propia capa, una arriba y otra abajo—, por lo que se dice que tiene un **número de coordinación** igual a 6. En el empaquetamiento cúbico simple, las esferas sólo ocupan el 52% del volumen disponible, lo que hace que el uso del espacio sea ineficiente y minimice las fuerzas de atracción. De todos los metales de la tabla periódica, sólo el polonio cristaliza de esta forma.

De manera alternativa, el espacio podría usarse con más eficiencia si en vez de empacar las esferas directamente una sobre otra, se separaran un poco las de una capa dada y quedaran desfasadas las capas alternantes en un arreglo *a-b-a-b*, de manera que las esferas en las capas *b* ajustaran en las depresiones entre las esferas de las capas *a* y viceversa (figura 10.20b). En esta modalidad, que se llama **empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo**, cada esfera tiene un número de coordinación de 8 —cuatro vecinas arriba y cuatro abajo— y el espacio se usa con mayor eficiencia: se ocupa el 68% del volumen disponible. El hierro, el sodio y otros 14 metales cristalizan de esta forma.

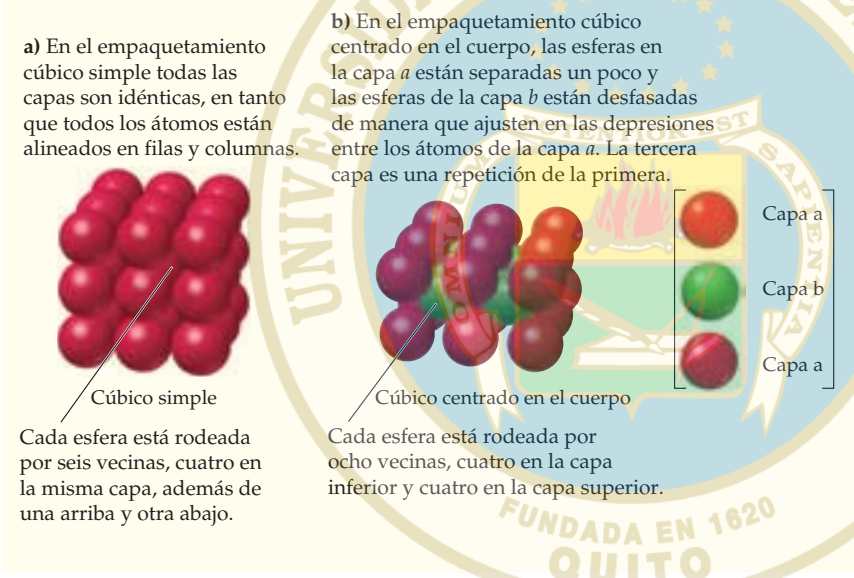


FIGURA 10.20
Empaquetamiento cúbico simple y cúbico centrado en el cuerpo.

Los dos arreglos restantes para acomodar esferas se conocen como los *empaquetamientos más compactos*. El arreglo por **empaquetamiento compacto hexagonal** (figura 10.21a) tiene dos capas alternantes, *a-b-a-b*. Cada capa cuenta con un arreglo hexagonal en el que las esferas de la capa *b* ajustan en las pequeñas depresiones triangulares entre las esferas de la capa *a*. El cinc, el magnesio y otros 19 metales cristalizan de esta forma.

El arreglo por **empaquetamiento compacto cúbico** (figura 10.21b) consta de *tres* capas alternantes, *a-b-c-a-b-c*. Las capas *a-b* son idénticas a aquéllas en el arreglo por empaquetamiento compacto hexagonal, pero la tercera capa está desfasada tanto de la capa *a* como de la *b*. La plata, el cobre y otros 16 metales cristalizan con este arreglo.

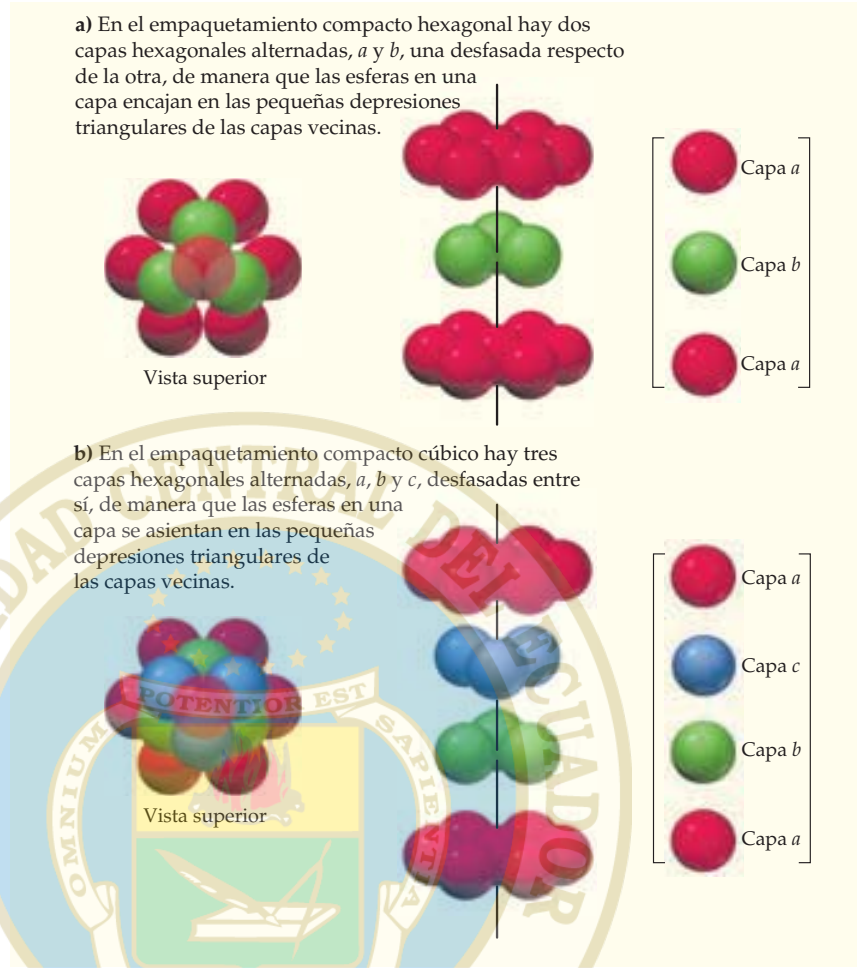
En los dos tipos de empaquetamiento más compacto, cada esfera tiene un número de coordinación de 12 —seis esferas vecinas en la misma capa, tres arriba y tres abajo— y se ocupa el 74% del volumen disponible. La próxima vez que vaya a un supermercado, observe la forma en que están apiladas las naranjas en su lugar de exhibición. Seguramente su arreglo es del tipo de empaquetamiento más compacto.



▲ ¿Qué clase de empaquetamiento tienen estas naranjas?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

FIGURA 10.21
Los empaquetamientos compacto hexagonal y compacto cúbico. En ambos tipos de arreglos, cada esfera está rodeada por 12 esferas vecinas, seis en la misma capa, tres en la capa superior y tres en la inferior.





▲ Así como estos ladrillos idénticos se apilan juntos en forma regular sobre la plataforma, un cristal está constituido por unidades repetidas llamadas celdas unitarias.

Celdas unitarias

Una vez hecho el análisis general de la forma en que las esferas se empacan en un cristal, entraremos a los detalles. Así como una pared grande se construye con muchos ladrillos idénticos, apilados en un patrón repetitivo, un cristal está constituido por muchas unidades repetidas llamadas **celdas unitarias**, que se apilan juntas en tres dimensiones.

Existen 14 diferentes geometrías de celdas unitarias para los sólidos cristalinos. Todas corresponden a paralelepípedos, esto es, sólidos geométricos de seis lados cuyas caras son paralelogramos. Aquí sólo estudiaremos las celdas unitarias con simetría cúbica, es decir, celdas cuyas aristas tienen la misma longitud y ángulos de 90°.

Hay tres clases de celdas unitarias cúbicas: *cúbica primitiva*, *cúbica centrada en el cuerpo* y *cúbica centrada en las caras*. Como se aprecia en la figura 10.22a, una **celda unitaria cúbica primitiva** para un metal tiene un átomo en cada una de sus ocho esquinas, donde es compartido por sus siete cubos vecinos que inciden en el mismo punto. Como resultado, sólo 1/8 de cada átomo en la esquina "pertenece a" una unidad cúbica dada. Esta celda unitaria cúbica primitiva, con todos los átomos acomodados en filas y columnas ordenadas, es la unidad de repetición que se encuentra en el empaquetamiento cúbico simple.

Una **celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo** tiene ocho átomos en las esquinas más uno adicional en el centro del cubo (figura 10.22b). Esta celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo, con dos capas repetidas desfasadas y con las esferas en una capa dada un poco separadas, es la unidad que se repite en el empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo.

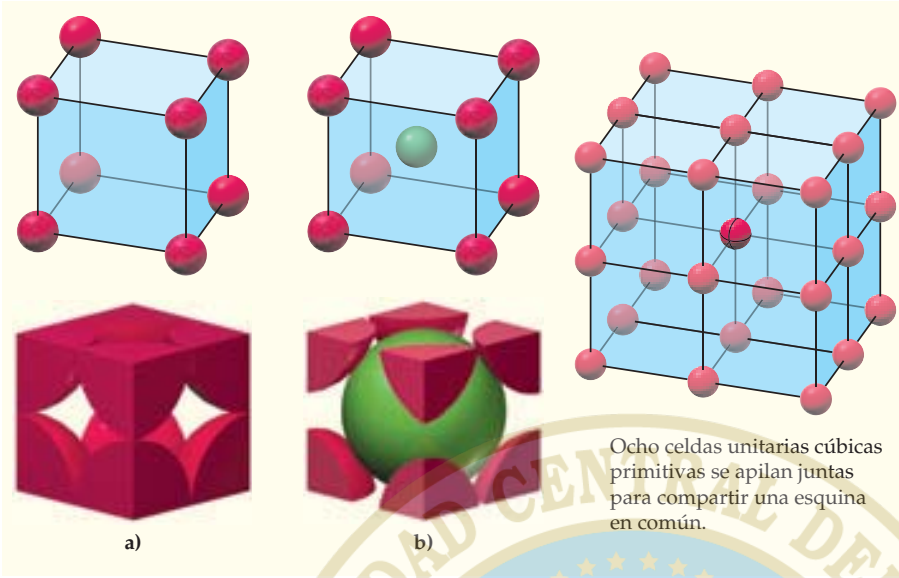


FIGURA 10.22
Geometrías de las celdas unitarias **a)** cúbica primitiva y **b)** cúbica centrada en el cuerpo, en vistas de esqueleto (arriba) y de espacio ocupado (abajo).

Una **celda unitaria cúbica centrada en las caras** tiene ocho átomos en las esquinas, más uno adicional en cada una de sus seis caras, donde es compartido con otro cubo vecino (figura 10.23a). Por lo anterior, 1/2 de cada átomo en las caras pertenece a una celda unitaria dada. Esta celda unitaria cúbica centrada en las caras es la unidad repetida que se encuentra en el empaquetamiento compacto cúbico, como se aprecia al mirar hacia abajo por la diagonal del cuerpo de una celda unitaria (figura 10.23b). Las caras de la celda unitaria cúbica están en un ángulo de 54.7° respecto de las capas de los átomos.

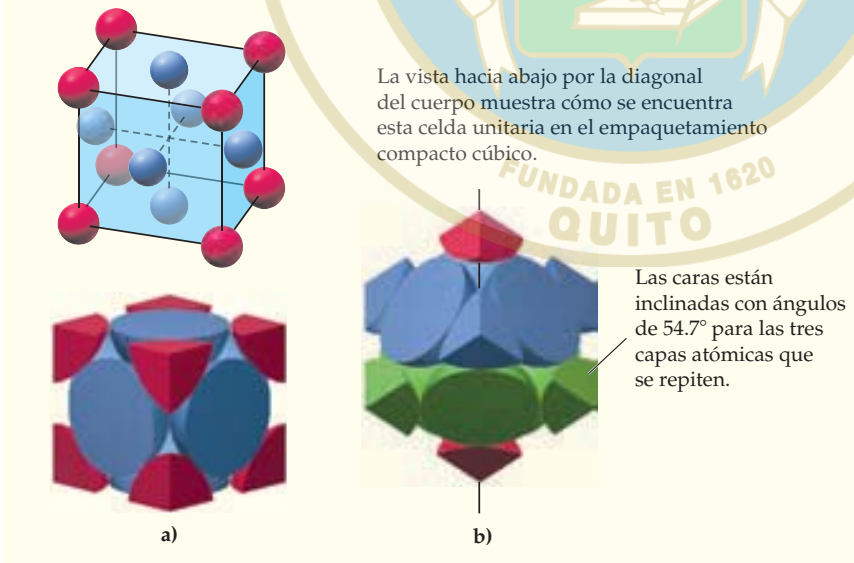


FIGURA 10.23
Geometría de una celda unitaria cúbica centrada en las caras.

En la tabla 10.10 se presenta un resumen de los patrones de apilamiento, números de coordinación, cantidad de espacio utilizado y celdas unitarias para las cuatro clases de empaquetamiento de esferas. El empaquetamiento compacto hexagonal es el único de los cuatro con una celda unitaria que no es cúbica.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

TABLA 10.10 Resumen de las cuatro clases de empaquetamiento de esferas

Estructura	Patrón de apilamiento	Número de coordinación	Espacio utilizado (%)	Celda unitaria
Cúbica simple	*a-a-a-a-*	6	52	Cúbica primitiva
Cúbica centrada en el cuerpo	*a-b-a-b-*	8	68	Cúbica centrada en el cuerpo
Empaquetamiento compacto hexagonal	*a-b-a-b-*	12	74	(No cúbica)
Empaquetamiento compacto cúbico	*a-b-c-a-b-c-*	12	74	Cúbica centrada en las caras

EJEMPLO RESUELTO 10.7

CÁLCULO DEL NÚMERO DE ÁTOMOS EN UNA CELDA UNITARIA

¿Cuántos átomos hay en una celda unitaria cúbica primitiva de un metal?

ESTRATEGIA Y SOLUCIÓN

Como se ilustra en la figura 10.22a, hay un átomo en cada una de las ocho esquinas de la celda unitaria cúbica primitiva. Cuando se apilan las celdas unitarias, cada átomo en una esquina es compartido por ocho cubos, de manera que sólo 1/8 de cada átomo "pertenece" a una celda unitaria dada. Por lo tanto, hay $1/8 \times 8 = 1$ átomo por celda unitaria.

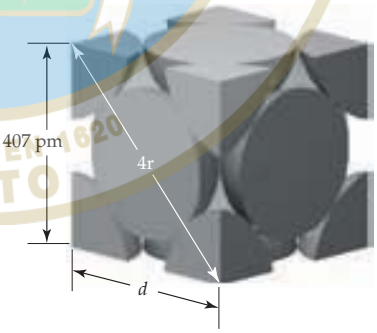
EJEMPLO RESUELTO 10.8

USO DE LAS DIMENSIONES DE LA CELDA UNITARIA PARA CALCULAR EL RADIO DE UN ÁTOMO

La plata metálica cristaliza en un arreglo de empaquetamiento compacto cúbico con una longitud $d = 407$ pm para la arista de la celda unitaria. ¿Cuál es el radio (en picómetros) de un átomo de plata?

ESTRATEGIA Y SOLUCIÓN

El empaquetamiento compacto cúbico utiliza una celda unitaria cúbica centrada en las caras. Al ver cualquier cara del cubo de frente, se aprecia que los átomos de la cara tocan a los de las esquinas a lo largo de la diagonal de la cara, mientras que los átomos de las esquinas no se tocan entre sí a lo largo de las aristas. Por lo tanto, cada diagonal es igual a cuatro radios atómicos, $4r$:



Como la diagonal y dos aristas del cubo forman un triángulo rectángulo, se usa el teorema de Pitágoras para establecer que la suma de los cuadrados de las dos aristas es igual al cuadrado de la diagonal, $d^2 + d^2 = (4r)^2$, y luego se despeja r, el radio de un átomo:

$$d^2 + d^2 = (4r)^2$$

$$2d^2 = 16r^2 \qquad \text{y} \qquad r^2 = \frac{d^2}{8}$$

$$\text{por lo tanto,} \qquad r = \sqrt{\frac{d^2}{8}} = \sqrt{\frac{(407\ \text{pm})^2}{8}} = 144\ \text{pm}$$

El radio de un átomo de plata mide 144 pm.

EJEMPLO RESUELTO 10.9

USO DE LAS DIMENSIONES DE LA CELDA UNITARIA PARA CALCULAR LA DENSIDAD DE UN METAL

El níquel tiene una celda cúbica centrada en las caras con longitud de 352.4 pm a lo largo de la arista. ¿Cuál es la densidad de ese metal (en g/cm^3)?

ESTRATEGIA

La densidad es la masa dividida entre el volumen. La masa de una sola celda unitaria se calcula contando los átomos en ella y multiplicando ese dato por la masa de un átomo. El volumen de una celda unitaria cúbica con longitud de arista d es $d^3 = (3.524 \times 10^{-8}\ \text{cm})^3 = 4.376 \times 10^{-23}\ \text{cm}^3$.

SOLUCIÓN

Cada uno de los ocho átomos en las esquinas de una celda unitaria cúbica centrada en las caras es compartido por ocho celdas unitarias, por lo que a una celda sólo le pertenece $1/8 \times 8 = 1$ átomo. Además, cada uno de los seis átomos de las caras es compartido por dos celdas unitarias, de manera que a una sola celda le pertenecen $1/2 \times 6 = 3$ átomos. Entonces, una sola celda tiene un átomo en la esquina y tres en las caras, lo que da un total de cuatro, y cada átomo tiene una masa igual a la masa molar del níquel (58.69 g/mol) dividida entre el número de Avogadro (6.022×10^{23} átomos/mol). Ahora se puede calcular la densidad:

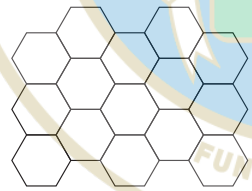
$$\text{Densidad} = \frac{\text{Masa}}{\text{Volumen}} = \frac{(4\ \text{átomos})\left(\dfrac{58.69\ \dfrac{\text{g}}{\text{mol}}}{6.022 \times 10^{23}\ \dfrac{\text{átomos}}{\text{mol}}}\right)}{4.376 \times 10^{-23}\ \text{cm}^3} = 8.909\ \text{g/cm}^3$$

La densidad calculada por este método para el níquel es 8.909 g/cm^3. (El valor medido de su densidad es 8.90 g/cm^3.)

EJEMPLO RESUELTO DE CONCEPTO CLAVE 10.10

IDENTIFICACIÓN DE UNA CELDA UNITARIA

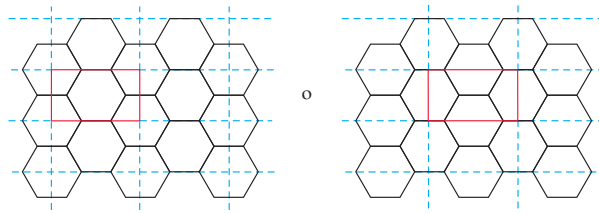
Imagine un piso de mosaicos con el siguiente patrón. Identifique la unidad rectangular repetitiva más pequeña, análoga a una celda unitaria en dos dimensiones.



ESTRATEGIA

Por ensayo y error, la idea es dibujar dos conjuntos perpendiculares de líneas paralelas que definan una unidad rectangular repetitiva. Hay más de una posibilidad.

SOLUCIÓN



PROBLEMA 10.11 ¿Cuántos átomos hay en:

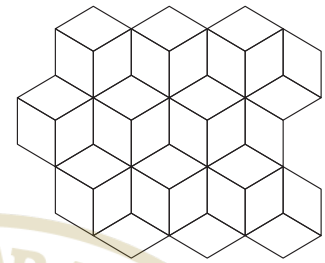
a) una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo de un metal?

b) una celda unitaria cúbica centrada en las caras de un metal?

PROBLEMA 10.12 El polonio metálico cristaliza en un arreglo cúbico simple, con arista de celda unitaria que mide una longitud d = 334 pm. ¿Cuál es el radio (en picómetros) de un átomo de polonio?

PROBLEMA 10.13 ¿Cuál es la densidad del polonio (véase el problema 10.12) en g/cm^3?

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 10.14 Imagine un piso de mosaico con el siguiente patrón. Identifique la unidad repetitiva más pequeña, análoga a una celda unitaria bidimensional.



10.9 ESTRUCTURAS DE ALGUNOS SÓLIDOS IÓNICOS

Recuerde...

El **radio atómico** disminuye cuando un átomo se convierte en un catión al perder un electrón, y aumenta cuando un átomo se convierte en un anión al ganar un electrón. (Sección 6.2)

Los sólidos iónicos simples, como el NaCl y el KBr, se parecen a los metales en el sentido de que sus iones individuales son esferas que se empacan juntas en forma regular. Sin embargo, son distintos de los metales en cuanto a que las esferas no son del mismo tamaño: los aniones por lo general tienen **radios** más grandes que los de los cationes (sección 6.2). Como resultado, los sólidos iónicos adoptan una variedad de diferentes celdas unitarias en función del tamaño y la carga de los iones. El NaCl, el KCl y cierto número de otras sales tienen una celda unitaria cúbica centrada en las caras, en la que los aniones Cl^-, más grandes, ocupan esquinas y caras, en tanto que los cationes pequeños Na^+ se ajustan en los agujeros entre los aniones adyacentes (figura 10.24).

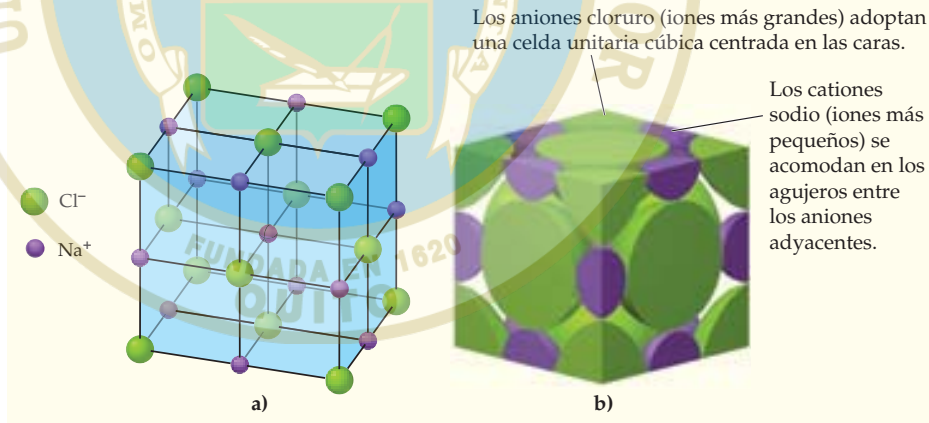


FIGURA 10.24
La celda unitaria del NaCl en vistas tipo esqueleto **a)** y **b)** espacio ocupado, en las que una cara de la celda unitaria se observa desde la arista.

Por supuesto, es necesario que la celda unitaria de una sustancia iónica sea eléctricamente neutra, con números iguales de cargas positivas y negativas. En la celda unitaria del NaCl, por ejemplo, hay cuatro aniones Cl^- ($1/8 \times 8 = 1$ átomo en la esquina, más $1/2 \times 6 = 3$ átomos en las caras) y también cuatro cationes Na^+ ($1/4 \times 12 = 3$ átomos en las aristas, más un átomo en el centro). (Hay que recordar que cada átomo en la esquina de una celda unitaria es compartido por ocho celdas, que a cada átomo en las caras lo comparten dos celdas, y que a cada átomo en una arista lo comparten cuatro celdas.)

En la figura 10.25 se muestran otras dos celdas unitarias iónicas comunes. El cloruro de cobre(I) tiene un arreglo cúbico centrado en las caras para los aniones Cl^-, con los

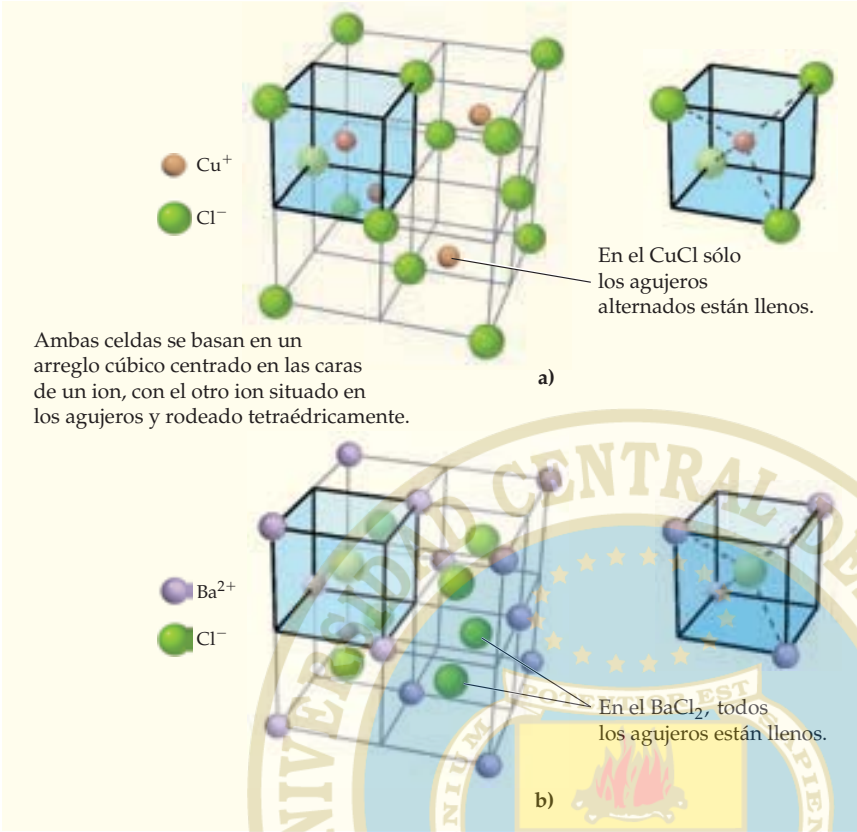
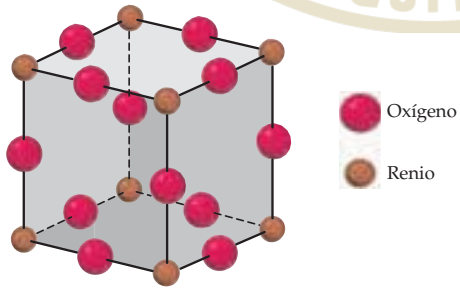


FIGURA 10.25
Celdas unitarias del **a)** CuCl y **b)** $BaCl_2$.

cationes Cu^+ (iones más pequeños) en los agujeros, de manera que cada uno está rodeado por un tetraedro formado por cuatro aniones. El cloruro de bario, en contraste, tiene un arreglo cúbico centrado en las caras de los *cationes* Ba^{2+} (iones pequeños) con los aniones Cl^- (iones más grandes) rodeándolos tetraédricamente. Hay dos veces más aniones Cl^- que cationes Ba^{2+}, como se requiere para la neutralidad de la carga.

PROBLEMA 10.15 Cuente las cargas + y − en las celdas unitarias del CuCl y del $BaCl_2$ (figura 10.25), luego demuestre que ambas celdas son eléctricamente neutras.

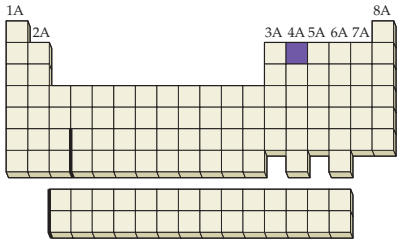
PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 10.16 El óxido de renio cristaliza en la siguiente celda unitaria cúbica:



a) ¿Cuántos átomos de renio y cuántos de oxígeno hay en cada celda unitaria?
b) ¿Cuál es la fórmula del óxido de renio?
c) ¿Cuál es el estado de oxidación del renio?
d) ¿Cuál es la geometría alrededor de cada átomo de oxígeno?
e) ¿Cuál es la geometría alrededor de cada átomo de renio?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

10.10 ESTRUCTURAS DE ALGUNOS SÓLIDOS DE RED COVALENTE



Carbono

El carbono existe en más de 40 formas estructurales conocidas, o **alótropos**, varias de los cuales son cristalinas aunque la mayoría son amorfas. El grafito, el alótropo más común del carbono y el más estable en condiciones normales, es un sólido de red covalente cristalina que consiste en láminas bidimensionales de anillos de seis miembros fusionados (figura 10.26a). Cada átomo de carbono tiene hibridación sp^2 y está enlazado con geometría plana trigonal a otros tres carbonos. La forma de diamante del carbono elemental es un sólido de red covalente en el que cada átomo de carbono tiene hibridación sp^3 y está enlazado con geometría tetraédrica a otros cuatro carbonos (figura 10.26b).

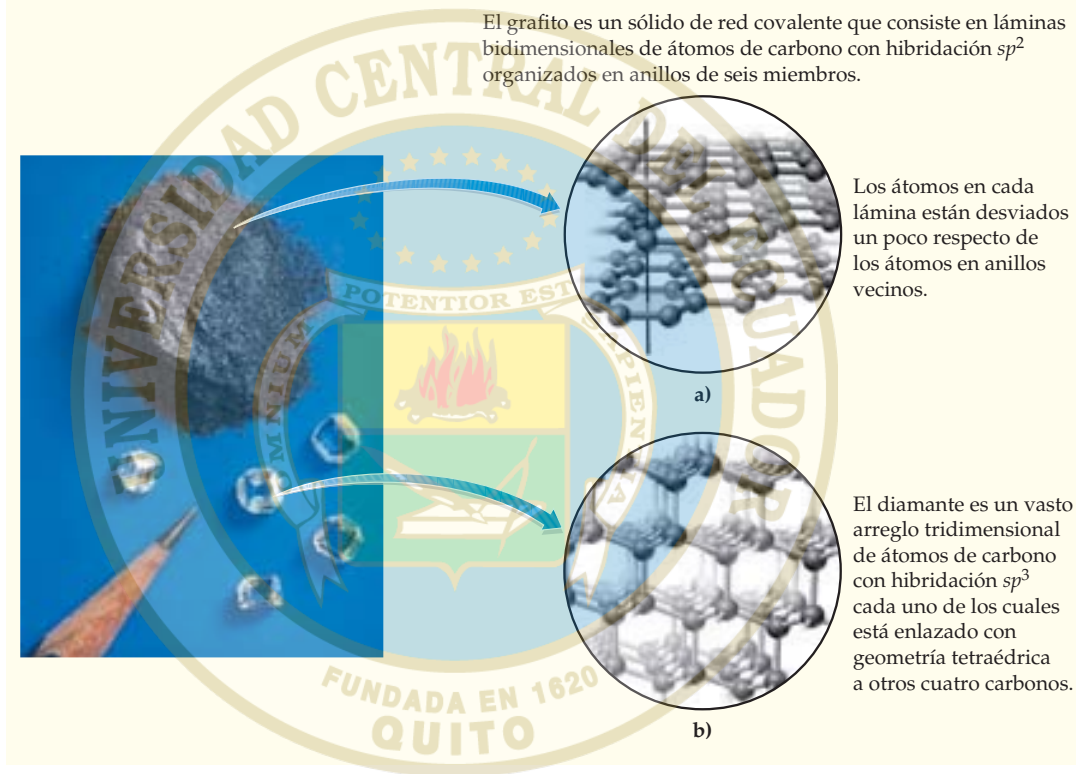
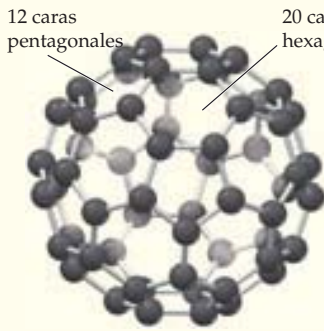


FIGURA 10.26
Dos alótropos cristalinos del carbono, **a)** grafito y **b)** diamante.

Además del grafito y el diamante, en 1985 se descubrió un tercer alótropo cristalino del carbono llamado *fulereno*, como constituyente del hollín. El fulereno consiste en moléculas de C_{60} esféricas con la forma extraordinaria de un balón de fútbol *soccer*. La bola de C_{60} tiene 12 caras pentagonales y 20 hexagonales, con cada átomo con hibridación sp^2 y enlazado a otros tres átomos (figura 10.27a). Muy relacionado con el grafito y con el fulereno, hay un grupo de alótropos de carbono llamados *nanotubos*, estructuras tubulares hechas de anillos de carbono de seis miembros que se repiten, como si se hubiera enrollado una lámina de grafito (figura 10.27b). Por lo general, los tubos tienen un diámetro de 2 a 30 nm y una longitud de hasta 1 mm.

Las diferentes estructuras de los alótropos del carbono muestran propiedades muy distintas. Gracias a su red tridimensional de enlaces sencillos fuertes que unen a todos los átomos en un cristal, el diamante es la sustancia más dura que se conoce. Además de su



a) El fulereno es un sólido molecular cuyas moléculas tienen la forma de un balón de fútbol *soccer*. La bola tiene 12 caras pentagonales y 20 hexagonales, en tanto que cada átomo de carbono tiene hibridación sp^2.



b) Los nanotubos de carbono consisten en láminas de grafito enrolladas en tubos de 2 a 30 nm de diámetro.

FIGURA 10.27
Fulereno, C_{60}, y nanotubos de carbono.

uso en joyería, el diamante se emplea mucho industrialmente en las puntas de sierras y brocas. Es un aislante eléctrico y tiene un punto de fusión de más de 3550 °C. Claros, incoloros y altamente cristalinos, los diamantes son muy raros y sólo se encuentran en unos cuantos lugares del mundo, principalmente en Sudáfrica.

El grafito es la sustancia negra y resbalosa que se usa como "plomo" en los lápices, como material de los electrodos en las baterías y como lubricante de candados. Todas estas propiedades resultan de su estructura laminar. El aire y las moléculas de agua se pueden adsorber en las caras planas de las láminas, lo que permite que éstas se deslicen una sobre otra y den al grafito la sensación grasosa y sus propiedades lubricantes. A presiones normales, el grafito es más estable que el diamante, pero se convierte en éste a presión y temperatura muy elevadas. De hecho, anualmente se sintetizan cerca de 80,000 kg de diamantes industriales aplicando una presión de 150,000 atm al grafito a alta temperatura.

El fulereno, de color negro y brillante como el grafito, es objeto de investigaciones recientes en virtud de sus interesantes propiedades electrónicas. Cuando el fulereno reacciona con el rubidio metálico, se forma un material superconductor llamado fuleruro de rubidio, Rb_3C_{60}. (En la sección 21.7 se estudiarán con más detalle los superconductores.) Los nanotubos de carbono están en proceso de estudio con la finalidad de usarlos como fibras en materiales estructurales para fabricar palos de golf, marcos de bicicletas, embarcaciones y aeroplanos. Su resistencia a la tensión es de 50 a 60 veces mayor que la del acero.

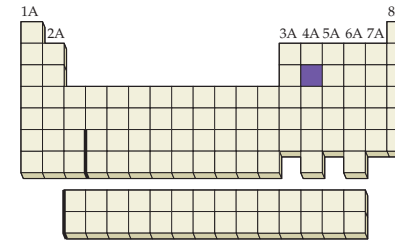


▲ La bicicleta BMC, usada por el equipo Phonak en la *Tour de France* de 2006, fue la primera en incorporar nanotubos de carbono en su construcción. Quizás ésta haya sido la razón por la que Floyd Landis corrió tan rápido.

Dióxido de silicio

Así como los organismos vivos están basados en compuestos de carbono, la mayoría de las rocas y los minerales se basan en compuestos de silicio. El cuarzo y la arena, por ejemplo, son *dióxido de silicio*, SiO_2, casi puro; el silicio y el oxígeno juntos forman cerca del 75% de la masa de la corteza terrestre. Si se considera que ambos elementos están en el grupo 4A de la tabla periódica, tal vez se esperaría que el SiO_2 tuviera propiedades similares al CO_2. Pero el CO_2 es una sustancia molecular y gaseosa a temperatura ambiente, mientras que el SiO_2 (figura 10.15b) es un sólido de red covalente cuyo punto de fusión es de alrededor de 1600 °C.

La diferencia tan marcada en las propiedades del CO_2 y el SiO_2 se debe en primer lugar a la diferencia en la estructura electrónica del carbono y el silicio. La parte π de un **enlace doble** *carbono*-oxígeno está formada por el traslape lateral de un orbital 2*p* del carbono con un orbital 2*p* del oxígeno (sección 7.12). Si se formara un enlace doble *silicio*-oxígeno similar, se requeriría que se traslapara un orbital 2*p* del oxígeno con un orbital 3*p* del silicio. Pero como la distancia del enlace Si-O es mayor que la del C–O y un orbital 3*p* es más grande que uno 2*p*, el traslape entre ambos no es favorable. Como resultado, el silicio forma cuatro enlaces sencillos con cuatro oxígenos en una estructura de red covalente, en vez de dos enlaces dobles con dos oxígenos en una estructura molecular.



Recuerde...

Dos átomos con hibridación sp^2 forman un **enlace doble** cuando se acercan uno a otro, con orbitales sp^2 alineados de frente para formar un enlace σ, y con sus orbitales *p* no hibridados alineados de manera paralela para formar un enlace π. (Sección 7.12)

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

Si se calienta el dióxido de silicio por arriba de los 1600 °C, se rompen muchos de los enlaces Si–O y deja de ser un sólido cristalino para convertirse en un líquido viscoso. Cuando este fluido se enfría, algunos de los enlaces S–O se vuelven a establecer en un arreglo al azar y se forma un sólido no cristalino y amorfo llamado *vidrio de cuarzo*. Es posible preparar muchas variedades de vidrio si antes de que éste se enfríe se le agregan ciertos aditivos. Por ejemplo, el vidrio de las ventanas se obtiene al agregarle $CaCO_3$ y Na_2CO_3. Si se le añaden distintos iones de metales de transición se obtienen vidrios de colores, al mezclar el vidrio con B_2O_3, se obtiene un *vidrio de borosilicato* de alto punto de fusión que se vende con el nombre comercial de Pyrex. El vidrio de borosilicatos es particularmente útil para fabricar utensilios de cocina y equipo de laboratorio, ya que cuando se calienta se expande muy poco; además, no es fácil que se rompa.



▲ La arena en estas dunas es prácticamente SiO_2 puro.



▲ El vidrio de colores contiene iones de metales de transición; el vidrio de borosilicatos resulta útil para fabricar utensilios de cocina por su resistencia al choque térmico.

10.11 DIAGRAMAS DE FASES

Ahora que hemos estudiado las tres fases de la materia por separado, podemos tener una visión del conjunto. Como ya se dijo, cualquier fase de la materia puede cambiar de manera espontánea a alguna de las otras dos, dependiendo de la temperatura y la presión. Una forma conveniente de ilustrar la dependencia que tiene una sustancia pura de la presión y la temperatura en un sistema cerrado sin presencia de aire es usar lo que se conoce como **diagrama de fases**. Como se aprecia en la figura 10.28 para el agua, un diagrama de fases típico muestra la fase que es estable con diferentes combinaciones de presión y tem-

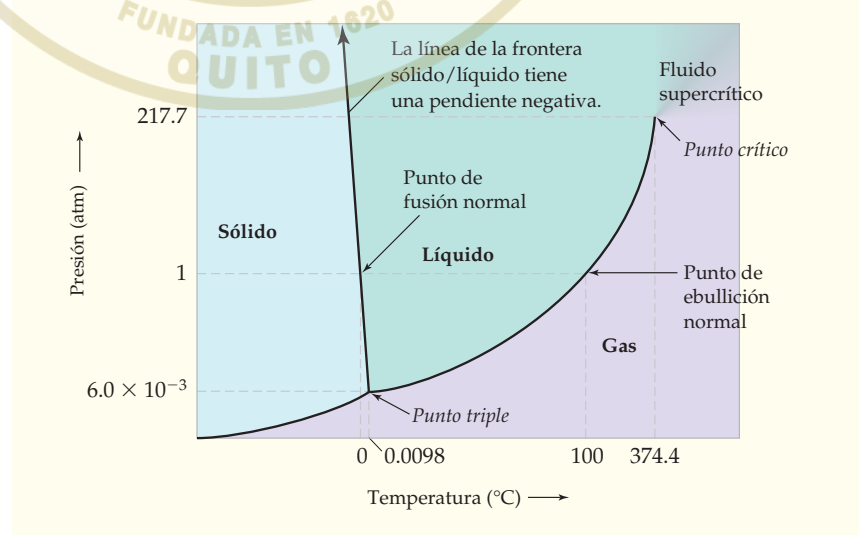


FIGURA 10.28
Diagrama de fases para H_2O. Las diferentes características del esquema se exponen en el texto. Observe que los ejes de la presión y la temperatura no están dibujados a escala.

peratura. Cuando se cruza una frontera entre las fases con el cambio de la presión o la temperatura, ocurre un cambio de fase.

La manera más sencilla de entender un diagrama de fases es comenzar en el origen, en la esquina inferior izquierda de la figura 10.28 y moverse hacia arriba a la derecha, a lo largo de la frontera entre el sólido a la izquierda y el gas a la derecha. Los puntos sobre esta línea representan combinaciones de presión y temperatura, en las que las dos fases están en equilibrio en un sistema cerrado y ocurre una transición de fase entre el hielo y el vapor de agua. En cierto punto a lo largo de la línea sólido/gas, se llega a una intersección en la que divergen dos líneas que forman la frontera con la región líquida. La frontera sólido/líquido del H_2O va hacia arriba y ligeramente a la izquierda, mientras que la frontera líquido/gas continúa hacia la derecha y se curva hacia arriba. Esa intersección de tres líneas, llamada **punto triple**, representa una combinación única de presión y temperatura en la que coexisten las tres fases en equilibrio. Para el agua, la temperatura del punto tiple, T_t, es de 0.0098 °C y la presión del punto triple, P_t, es 6.0×10^{-3} atm.

Si se sigue hacia arriba y ligeramente a la izquierda del punto triple, la frontera sólido/líquido representa el punto de fusión del hielo (o de congelación del agua líquida) a diferentes presiones. Cuando la presión es de 1 atm, el punto de fusión —llamado **punto de fusión normal**— es exactamente de 0 °C. La línea recta tiene una pendiente negativa, lo que indica que el punto de fusión del hielo disminuye a medida que se incrementa la presión. En este aspecto, el comportamiento del agua es inusual porque la mayoría de las sustancias tienen una pendiente positiva en su recta sólido/líquido, lo que indica que sus puntos de fusión *aumentan* con la presión. Un poco más adelante estudiaremos más este aspecto.

Al seguir hacia arriba y a la derecha, a partir del punto triple, la línea de frontera líquido/gas representa aquellas combinaciones de presión y temperatura en las que coexisten el líquido y el gas y el agua hierve (o el vapor se condensa). De hecho, la parte de la curva superior a 1 atm de presión es tan sólo la curva de presión de vapor que vimos anteriormente en la figura 10.13. Cuando la presión es de 1 atm, el agua está en su punto de ebullición normal de 100 °C. Al continuar a lo largo de la frontera entre el líquido y el gas, de pronto se alcanza el **punto crítico**, donde la recta termina de manera abrupta. La temperatura crítica T_c es aquélla más allá de la cual un gas no puede licuarse, sin importar lo elevada que sea la presión; la presión crítica P_c es aquélla más allá de la que un líquido no puede vaporizarse, no importa lo elevada que sea la temperatura. Para el agua, $T_c = 374.4$ °C y $P_c = 217.7$ atm.

Estamos acostumbrados a ver las transiciones de fase sólido/líquido y líquido/gas, pero el comportamiento en el punto crítico está tan alejado de nuestras experiencias normales que es difícil de imaginar. Piénselo de este modo: un *gas* en el punto crítico está a una presión tan elevada y sus moléculas están tan juntas que se vuelve indistinguible de un líquido. Un *líquido* en el punto crítico se encuentra a una temperatura tan elevada y sus moléculas están tan separadas que no se distingue de un gas. Entonces, las dos fases se hacen una y forman un **fluido supercrítico**, que no es ni un líquido verdadero ni un gas verdadero. Al ir más allá del punto crítico, no ocurre ningún cambio de fase distinto. En vez de ello, aparece momentáneamente un lustre blanquecino aperlado, y la frontera visible entre el líquido y el gas desaparece de forma súbita. Con franqueza, hay que verlo para creerlo.

El diagrama de fases del CO_2, que se muestra en la figura 10.29, tiene muchas de las características del diagrama de fases para el agua, pero difiere en varios aspectos interesantes. El primero es que el punto triple está a una $P_t = 5.11$ atm, lo que significa que el CO_2 no puede hacerse líquido por debajo de esta presión, no importa cuál sea la temperatura. A presión de 1 atm, el CO_2 es un sólido si está por debajo de los −78.5 °C, pero es un gas si está por arriba de esta temperatura. El segundo aspecto es que la pendiente de la frontera entre sólido y líquido es positiva, por lo que la fase sólida se ve favorecida conforme aumenta la presión y el punto de fusión del CO_2 sólido se incrementa con ésta.

El efecto de la presión sobre la pendiente de la línea de frontera entre sólido y líquido —negativa para el H_2O pero positiva para el CO_2 y muchas otras sustancias— depende de las densidades relativas de las fases sólida y líquida. Para el CO_2 y muchas otras sustancias, la fase sólida es más densa que la líquida, porque sus partículas están empacadas más estrechamente en el sólido. El aumento de la presión acerca aún más a las moléculas, con lo que se favorece más todavía la fase sólida dando a la frontera sólido/líquido una pendiente positiva. Sin embargo, el agua se hace menos densa cuando se congela porque



▲ En el punto triple existe un sólido en el líquido que hierve. Es decir, coexisten en equilibrio las fases sólida, líquida y gaseosa.

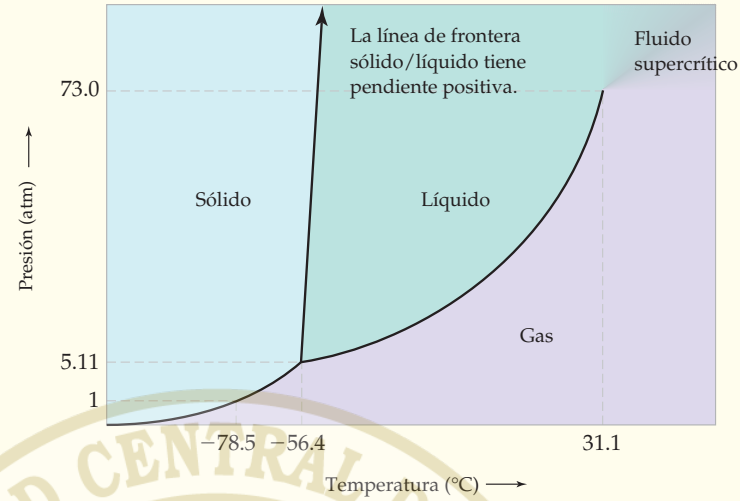


FIGURA 10.29
Diagrama de fases del CO_2. Los ejes de la presión y la temperatura no están a escala.



FIGURA 10.30
¿Por qué el alambre con pesas puede cortar este bloque de hielo?

quedan muchos espacios vacíos entre las moléculas a consecuencia de la red tridimensional ordenada de puentes de hidrógeno que tiene el hielo (figura 10.15a). Como resultado, el aumento de la presión favorece la fase líquida, lo que da una pendiente negativa a la frontera entre sólido y líquido.

La figura 10.30 contiene una demostración sencilla del efecto que ejerce la presión sobre el punto de fusión. Si sobre un bloque de hielo a 0 °C se cuelga un alambre delgado, con pesas grandes en cada extremo, el alambre atraviesa rápidamente el bloque porque el aumento de presión disminuye el punto de fusión del hielo bajo el alambre, lo que hace que el hielo se licue. Si se hace el mismo experimento con un bloque de hielo seco (CO_2 sólido), no pasa nada. Al hielo seco no lo afecta el aumento de presión porque éste hace que la fusión sea más difícil y no más fácil.

EJEMPLO RESUELTO 10.11

USO DE UN DIAGRAMA DE FASES

La comida deshidratada y congelada se prepara congelando el alimento y eliminándole el agua por sublimación del hielo a baja presión. Observe el diagrama de fases del agua en la figura 10.28 y diga cuál es la presión máxima (en mm Hg) a la que el hielo y el vapor de agua están en equilibrio.

ESTRATEGIA

El hielo y el valor de agua están en equilibrio sólo por debajo de la presión del punto triple, $P_t = 6.0 \times 10^{-3}$ atm, que es necesario convertir a milímetros de mercurio.

SOLUCIÓN

$$6.0 \times 10^{-3}\ \text{atm} \times \frac{760\ \text{mm Hg}}{1\ \text{atm}} = 4.6\ \text{mm Hg}$$

PROBLEMA 10.17 Observe el diagrama de fases del CO_2 en la figura 10.29 y diga cuál es la presión mínima (en atm) a la que puede existir el CO_2 líquido.

PROBLEMA 10.18 Analice el diagrama de fases del CO_2 en la figura 10.29 y describa lo que le pasa a una muestra de CO_2 cuando ocurren los siguientes cambios:

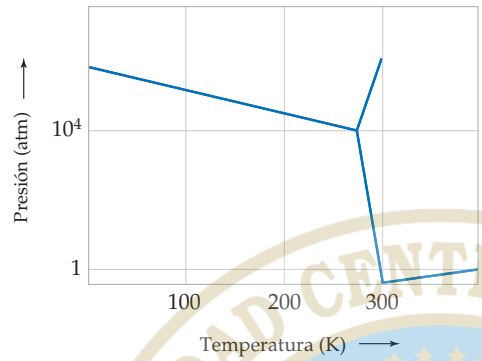
a) La temperatura aumenta de −100 °C a 0 °C a una presión constante de 2 atm.
b) La presión se reduce de 72 atm a 5.0 atm a una temperatura constante de 30 °C.
c) Primero se incrementa la presión de 3.5 atm a 76 atm a −10 °C y después se aumenta la temperatura de −10 °C a 45 °C.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 10.19 El galio metálico tiene el siguiente diagrama de fases (el eje de la presión no está a escala). En la región que se muestra, el galio tiene dos fases sólidas distintas.

a) ¿En qué parte del diagrama están las regiones correspondientes a sólido, líquido y vapor?

b) ¿Cuántos puntos triples tiene el galio? En el diagrama encierre cada uno en un círculo.

c) A una presión de 1 atm, ¿cuál fase es más densa, la sólida o la líquida? Explique su respuesta.



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

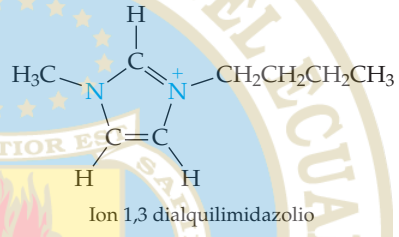
Líquidos iónicos



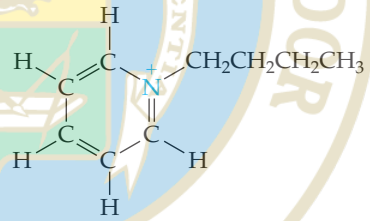
▲ Tan sorprendente como suena, el líquido azul que se hace gotear en el aceite consiste en sustancias iónicas y no moleculares.

Cuando se piensa en compuestos iónicos, es probable que se piense en sólidos cristalinos con temperaturas de fusión elevadas: cloruro de sodio (pf = 801 °C), óxido de magnesio (pf = 2826 °C), carbonato de litio (pf = 723 °C), etcétera. Es verdad que muchos compuestos iónicos se ajustan a esa descripción, pero no todos. Algunos compuestos iónicos en realidad son líquidos a temperatura ambiente. Los líquidos iónicos se han conocido por casi un siglo; el primero de estos compuestos que se descubrió fue el nitrato de etil-amonio, $CH_3CH_2NH_3^+\ NO_3^-$, con temperatura de fusión de sólo 12 °C.

Por lo general, los líquidos iónicos que se utilizan en la actualidad son sales en las cuales el catión tiene forma irregular y uno o ambos iones son de gran tamaño, por lo que las cargas están dispersas en un gran volumen. Ambos factores minimizan la energía de red del cristal, con lo que el sólido es menos estable y se favorece al líquido. Los cationes comunes se obtienen de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno llamados *aminas*, el ion 1,3 dialquilimidazolio o el ion *N*-alquilpiridinio

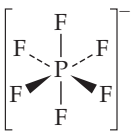


Ion 1,3 dialquilimidazolio

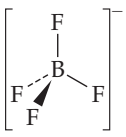


Ion *N*-alquilpiridinio

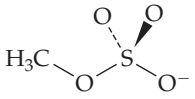
Los aniones son tan variados como los cationes; y más de 250 líquidos iónicos diferentes, con distintas combinaciones anión/catión están disponibles comercialmente. Algunos aniones típicos son el hexafluorofosfato, el tetrafluoroborato, alquil sulfatos, el trifluorometanosulfonato y haluros.



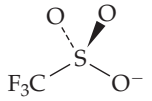
Hexafluoro-fosfato



Tetrafluoro-borato



Metil sulfato



Trifluorometano-sulfonato

Cl^-, Br^-, I^-

Haluros

Durante muchos años los líquidos iónicos sólo fueron una curiosidad de laboratorio. Pero en tiempos más recientes se ha descubierto que son excelentes como disolventes; en particular se usan en procesos de química verde, como los que se describieron en el *Interludio* del capítulo 4. Entre las propiedades de los líquidos iónicos están las siguientes:

- Disuelven a los compuestos tanto polares como no polares, lo que produce disoluciones muy concentradas que minimizan la cantidad de líquido agregado.
- Se pueden graduar con la finalidad de usarse en reacciones específicas para variar las estructuras del catión y el anión.
- Son inflamables.
- Son estables a altas temperaturas.
- Tienen presiones de vapor despreciables y no se evaporan.
- Por lo general son recuperables y se pueden usar muchas veces.

Entre sus aplicaciones potenciales, se explora su empleo como electrolitos en baterías de alta temperatura, como disolventes para extraer materiales orgánicos pesados a partir de arenas bituminosas y como sustitutos de disolventes orgánicos tóxicos o inflamables en muchos procesos industriales. En los años por venir se escuchará mucho más sobre los líquidos iónicos.

PROBLEMA 10.20 ¿En qué difiere un líquido iónico de un líquido molecular común, como el agua?

PROBLEMA 10.21 ¿Qué características estructurales tienen los líquidos iónicos que impiden que formen sólidos con facilidad?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTISSIMUM EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

RESUMEN

La presencia de enlaces covalentes polares en una molécula ocasiona que ésta tenga una polaridad neta, propiedad que se mide con el **momento dipolar**.

Las **fuerzas intermoleculares**, conocidas en conjunto como **fuerzas van der Waals**, son las atracciones responsables de mantener unidas a las partículas en las fases líquida y sólida. Hay varias clases de fuerzas intermoleculares, las cuales surgen de atracciones eléctricas. Las **fuerzas dipolo-dipolo** existen entre dos moléculas polares. Las **fuerzas de dispersión de London** son características de todas las moléculas y se originan por la presencia de momentos dipolares temporales, ocasionados por distribuciones momentáneas no simétricas de los electrones. Un **puente de hidrógeno** es la atracción entre un átomo de hidrógeno polarizado en forma positiva enlazado con O, N o F y un par de electrones no compartidos en un átomo de O, N o F de otra molécula. Además, las **fuerzas ion-dipolo** existen entre un ion y una molécula polar.

La materia en cualquier fase —sólida, líquida o gaseosa— pasa por un **cambio de fase** a cualquiera de las otras dos fases. Igual que con todos los procesos que existen en la naturaleza, un cambio de fase está asociado con un cambio en la energía libre, $\Delta G = \Delta H = T\Delta S$. La entalpía, ΔH, es una medida del cambio en las fuerzas intermoleculares; la entropía, ΔS, es una medida del cambio en la aleatoriedad molecular que acompaña a la transición de fase. El cambio en la entalpía para la transición sólido-líquido se llama **calor de fusión**, en tanto que el cambio en la entalpía para la transición líquido-vapor es el **calor de vaporización**.

Los efectos de la temperatura y la presión en los cambios de fase se aprecian en forma gráfica mediante un **diagrama de fases**. Un diagrama de fases común tiene tres regiones —sólida, líquida y gaseosa—, separadas por tres líneas de frontera: sólido y gas, sólido y líquido, y líquido y gas. Las líneas de frontera representan combinaciones de presión y temperatura en las que dos fases están en equilibrio y ocurren exactamente a presión de una atm; la temperatura en la frontera entre el sólido y el líquido corresponde al **punto de fusión normal** de la sustancia y la temperatura en la frontera entre el líquido y el gas es el **punto de ebullición normal**. Las tres líneas coinciden en el **punto triple**, la combinación única de temperatura y presión en la que coexisten en equilibrio las tres fases. La línea entre el líquido y el gas va del punto triple al **punto crítico**, la combinación de presión y temperatura más allá de la cual las fases se convierten en un **fluido supercrítico**, que no es líquido verdadero ni gas verdadero.

Los sólidos se caracterizan como **amorfos** si sus partículas tienen un arreglo al azar, o **cristalinos,** si están ordenadas. Los sólidos cristalinos se caracterizan además como **sólidos iónicos** si sus partículas son iones; si éstas son moléculas, se trata entonces de **sólidos moleculares,** y si las partículas consisten en un arreglo de átomos con enlace covalente sin moléculas discretas se llaman **sólidos de red covalente**, pero si son átomos de un metal se trata de **sólidos metálicos**.

La red tridimensional de partículas en un cristal está hecha de pequeñas unidades repetidas llamadas **celdas unitarias**. Hay 14 clases de celdas unitarias, tres de las cuales tienen simetría cúbica. El **empaquetamiento cúbico simple** usa una celda unitaria **cúbica primitiva**, con un átomo en cada esquina del cubo. El **empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo** utiliza una celda unitaria **cúbica centrada en el cuerpo**, con un átomo en el centro del cubo y en cada una de sus esquinas. El **empaquetamiento compacto cúbico** emplea una celda unitaria **cúbica centrada en las caras**, con un átomo en el centro de cada cara y en cada esquina del cubo. Una cuarta clase de empaquetamiento, llamada **empaquetamiento compacto hexagonal,** utiliza una celda unitaria no cúbica.

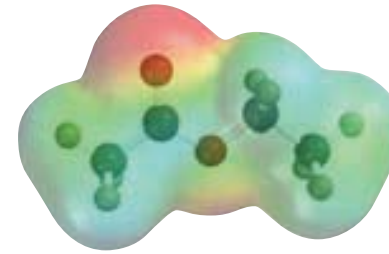
TÉRMINOS CLAVE

alótropo *384*
calor de fusión ($\Delta H_{fusión}$) *367*
calor de vaporización (ΔH_{vap}) *367*
cambio de fase *365*
celda unitaria *378*
celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo *378*
celda unitaria cúbica centrada en las caras *379*
celda unitaria cúbica primitiva *378*
diagrama de fases *386*
difracción *375*
dipolo *354*
ecuación de Bragg *376*
ecuación de Clausius-Clapeyron *370*
empaquetamiento compacto cúbico *377*
empaquetamiento compacto hexagonal *377*
empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo *377*
empaquetamiento cúbico simple *377*
puente de hidrógeno *361*
fase *365*
fluido supercrítico *387*
fuerza de dispersión de London *360*
fuerza dipolo-dipolo *358*
fuerza intermolecular *357*
fuerza ion-dipolo *358*
fuerzas van der Waals *357*
momento dipolar (μ) *354*
número de coordinación *377*
presión de vapor *368*
punto crítico *387*
punto de ebullición normal *371*
punto de fusión normal *387*
punto triple *387*
sólido amorfo *372*
sólido cristalino *372*
sólido de red covalente *372*
sólido iónico *372*
sólido metálico *373*
sólido molecular *372*
tensión superficial *364*
viscosidad *363*

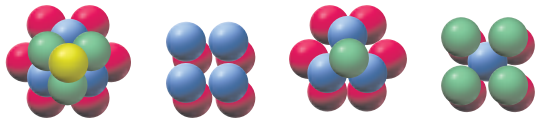
PROBLEMAS DE CONCEPTOS CLAVE

Los problemas 10.1 a 10.21 aparecen en el interior del capítulo.

10.22 El acetato de etilo, $CH_3CO_2CH_2CH_3$, se usa comúnmente como disolvente y quitaesmalte para uñas. Observe el siguiente mapa de potencial electrostático y explique la polaridad observada.

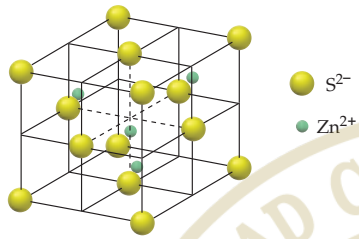


10.23 Identifique cada una de las siguientes clases de empaquetamientos.



a) b) c) d)

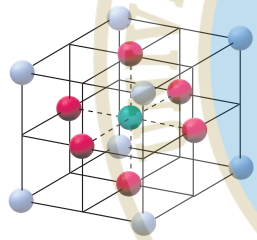
10.24 El sulfuro de cinc, o esfalerita, cristaliza en la siguiente celda unitaria cúbica:



a) ¿Qué clase de empaquetamiento adoptan los iones sulfuro?

b) ¿Cuántos iones S^{2-} y cuántos iones Zn^{2+} hay en la celda unitaria?

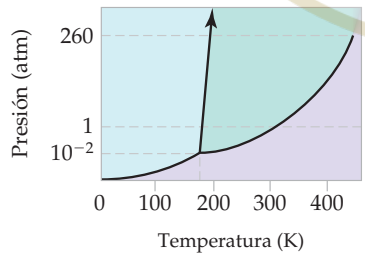
10.25 La perovskita, mineral que contiene calcio, oxígeno y titanio, cristaliza en la celda unitaria cúbica que se muestra:



a) ¿Cuál es la fórmula de la perovskita?

b) ¿Cuál es el número de oxidación del titanio en la perovskita?

10.26 A continuación se presenta el diagrama de fases de una sustancia.



a) ¿Cuáles son los puntos de ebullición y fusión normales aproximados de la sustancia?

b) ¿Cuál es el estado físico de la sustancia en las siguientes condiciones?

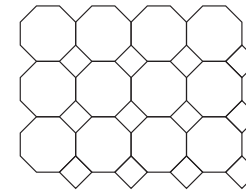
(i) $T = 150$ K, $P = 0.5$ atm

(ii) $T = 325$ K, $P = 0.9$ atm

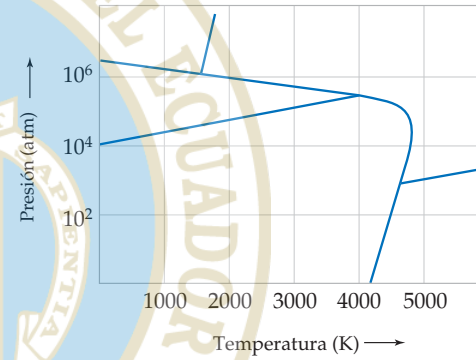
(iii) $T = 450$ K, $P = 265$ atm

10.27 El nitruro de boro, BN, es un sólido de red covalente con estructura similar a la del grafito. Dibuje una porción pequeña de la estructura del nitruro de boro.

10.28 Imagine un piso de mosaicos cuadrados y octagonales con el siguiente patrón. Identifique la unidad repetitiva más pequeña, análoga a una celda unitaria.



10.29 El siguiente diagrama de fases del carbono elemental tiene tres fases sólidas diferentes en la región que se muestra.



a) Muestre en qué parte del diagrama están las regiones correspondientes a sólido, líquido y vapor.

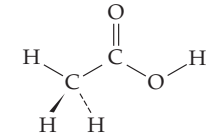
b) ¿Cuántos puntos triples tiene el carbono? En el diagrama, encierre cada uno en un círculo.

c) El grafito es la fase sólida más estable en condiciones normales. En el diagrama, identifique la fase del grafito.

d) Al calentar el grafito a 2500 K y a una presión de 100,000 atm, se convierte en diamante. Identifique en la gráfica la fase de diamante.

e) ¿Cuál fase es más densa, la del grafito o la del diamante? Explique su respuesta.

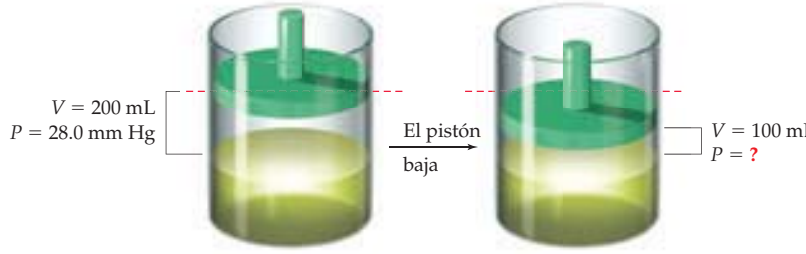
10.30 El ácido acético, principal constituyente no acuoso del vinagre, existe como *dímero* en la fase líquida, con dos moléculas de ácido acético unidas por dos puentes de hidrógeno. Dibuje la estructura que se esperaría que tuviera este dímero.



Ácido acético

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

10.31 Suponga que se tiene un líquido en un cilindro equipado con un pistón movible. En el cilindro no hay aire, el volumen del espacio arriba del líquido es de 200 mL y la presión de vapor en equilibrio sobre el líquido es de 28.0 mm Hg. ¿Cuál es la presión de equilibrio arriba del líquido cuando el volumen del espacio disminuye de 200 mL a 100 mL a temperatura constante?



PROBLEMAS POR SECCIONES

Momentos dipolares y fuerzas intermoleculares (secciones 10.1 y 10.2)

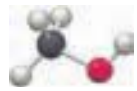
10.32 ¿Por qué no todas las moléculas con enlaces covalentes polares tienen momentos dipolares?

10.33 ¿Cuál es la diferencia entre las fuerzas de dispersión de London y las dipolo-dipolo?

10.34 ¿Cuáles son los tipos más importantes de fuerzas intermoleculares presentes en cada una de las siguientes sustancias?
- **a)** Cloroformo, $CHCl_3$
- **b)** Oxígeno, O_2
- **c)** Polietileno, C_nH_{2n+2}
- **d)** Metanol, CH_3OH

10.35 De las siguientes sustancias, Xe, CH_3Cl, HF, ¿cuál tiene:
- **a)** las menores fuerzas dipolo-dipolo?
- **b)** los puentes de hidrógeno más fuertes?
- **c)** las mayores fuerzas de dispersión?

10.36 El metanol (CH_3OH, p eb = 65 °C) hierve cerca de 230 °C más que el metano (CH_4; p eb = −164 °C), pero el 1-decanol ($C_{10}H_{21}OH$; p eb = 229 °C) hierve a sólo 55 °C más que el decanol ($C_{10}H_{22}$; p eb = 174 °C). Explique su respuesta.



Metanol



1-Decanol

10.37 ¿Cuál sustancia de cada uno de los siguientes pares esperaría que tuviera mayores fuerzas de dispersión?
- **a)** Etano, C_2H_6, u octano, C_8H_{18}
- **b)** HCl o HI
- **c)** H_2O o H_2Se

10.38 ¿Cuál de las siguientes sustancias esperaría que tuviera un momento dipolar diferente de cero? Explique su respuesta y muestre la dirección de cada uno.
- **a)** Cl_2O
- **b)** XeF_4
- **c)** Cloroetano, CH_3CH_2Cl
- **d)** BF_3

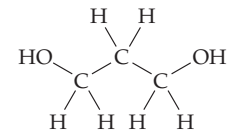
10.39 ¿Cuál de las siguientes sustancias esperaría que tuviera un momento dipolar distinto de cero? Explique su respuesta y muestre la dirección de cada uno.
- **a)** NF_3
- **b)** CH_3NH_2
- **c)** XeF_2
- **d)** PCl_5

10.40 ¿Por qué el momento dipolar del SO_2 es igual a 1.63 D, pero el del CO_2 es igual a cero?

10.41 Dibuje estructuras tridimensionales del PCl_3 y el PCl_5, luego explique por qué una de las moléculas tiene un momento dipolar y la otra no.

10.42 Haga un dibujo que muestre cómo se forman los puentes de hidrógeno entre dos moléculas de amoniaco.

10.43 El 1,3-propanodiol forma puentes de hidrógeno *intra*moleculares e intermoleculares. Dibuje una estructura del 1,3-propanodiol que muestre un puente de hidrógeno intramolecular.



1,3-propanodiol



Presión de vapor y cambios de fase (secciones 10.4 y 10.5)

10.44 ¿Por qué el ΔH_{vap} por lo general es más elevado que el $\Delta H_{fusión}$?

10.45 ¿Por qué el calor de sublimación, ΔH_{subl}, es igual a la suma del ΔH_{vap} y el $\Delta H_{fusión}$ a la misma temperatura?

10.46 El mercurio tiene un pf = −38.9 °C y un p eb = 356.6 °C. ¿Cuáles son, si los hay, los cambios de fase que tienen lugar a 1 atm de presión en las siguientes condiciones?

a) La temperatura de una muestra sube de −30 °C a 365 °C.

b) La temperatura de una muestra baja de 291 K a 238 K.

c) La temperatura de una muestra disminuye de 638 K a 231 K.

10.47 El yodo tiene pf = 113.5 °C y p eb = 184.4 °C. ¿Cuáles son, si los hay, los cambios de fase que ocurren a 1 atm de presión en las siguientes condiciones?

a) La temperatura de una muestra sólida se mantiene en 113.5 °C mientras se calienta.

b) La temperatura de una muestra baja de 452 K a 389 K.

10.48 Se coloca agua a temperatura ambiente en un matraz conectado con un tubo de hule a una bomba de vacío y ésta se enciende. Después de varios minutos, el volumen del agua ha disminuido y la que permanece se ha convertido en hielo. Explique lo que sucedió.

10.49 Se coloca éter a temperatura ambiente en un matraz conectado a una bomba de vacío por medio de un tubo de hule, se enciende la bomba y el éter comienza a hervir. Explique lo que sucede.

10.50 ¿Cuánta energía (en kilojoules) se necesita para calentar 5.00 g de hielo de −10.0 °C a 30.0 °C? El calor de fusión del agua es de 6.01 kJ/mol y la capacidad calorífica molar para el hielo es de 36.6 J/(K·mol) y de 75.3 J/(K·mol) para el agua líquida.

10.51 ¿Cuánta energía (en kilojoules) se libera cuando se condensan 15.3 g de vapor a 115.0 °C para dar agua líquida a 75.0 °C? El calor de vaporización del agua líquida es de 40.67 kJ/mol y la capacidad calorífica molar del líquido es de 75.3 J/(K·mol) y de 33.6 J/(K·mol) para el vapor.

10.52 ¿Cuánta energía (en kilojoules) se libera cuando se enfrían 7.55 g de agua de 33.5 °C a −10.0 °C? (Véase el problema 10.50 para obtener los datos necesarios.)

10.53 ¿Cuánta energía (en kilojoules) se libera cuando 25.0 g de etanol en forma de vapor a 93.0 °C se enfrían a −10.0 °C? El etanol tiene un pf = −114.5 °C, y un p eb = 78.4 °C, ΔH_{vap} = 38.56 kJ/mol y $\Delta H_{fusión}$ = 4.60 kJ/mol. La capacidad calorífica molar es de 113 J/(K·mol) para el líquido y de 65.7 J/(K−mol) para el vapor.

10.54 Dibuje una curva de calentamiento para el etanol, C_2H_5OH, similar a la del agua que se muestra en la figura 10.10. Comience con etanol sólido en su punto de fusión y suba la temperatura a 100 °C. Los datos necesarios se presentan en el problema 10.53.

10.55 Elabore un dibujo de la curva de calentamiento para el sodio, similar a la de la figura 10.10 para el agua. Comience con sodio sólido en su punto de fusión y eleve la temperatura a 1000 °C. Los datos necesarios son pf = 97.8 °C, p eb = 883 °C, ΔH_{vap} = 89.6 kJ/mol y $\Delta H_{fusión}$ = 2.64 kJ/mol. Suponga que la capacidad calorífica molar es de 28.2 J/(K·mol) para las fases, tanto líquida como sólida y no cambia con la temperatura.

10.56 El naftaleno, mejor conocido como "bolitas de naftalina", tiene p eb = 218 °C y ΔH_{vap} = 43.3 kJ/mol. ¿Cuál es su entropía de vaporización, ΔS_{vap} [en J/(K·mol)]?

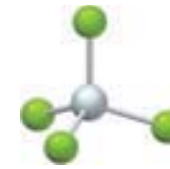
10.57 ¿Cuál es la entropía de fusión, $\Delta S_{fusión}$ [en J/(K·mol)] para el sodio? Los datos necesarios se dan en el problema 10.55.

10.58 El disulfuro de carbono, CS_2, tiene P_{vap} = 100 mm Hg a −5.1 °C y punto de ebullición normal de 46.5 °C. ¿Cuál es su ΔH_{vap} en kJ/mol?



Disulfuro de carbono

10.59 La presión de vapor del $SiCl_4$ es de 100 mm Hg a 5.4 °C y el punto de ebullición normal es de 56.8 °C. ¿Cuál es su ΔH_{vap} en kJ/mol?



Tetracloruro de silicio

10.60 ¿Cuál es la presión de vapor del CS_2 (en mm Hg) a 20.0 °C? (Véase el problema 10.58.)

10.61 ¿Cuál es la presión de vapor del $SiCl_4$ (en mm Hg) a 30.0 °C? (Véase el problema 10.59).

10.62 El diclorometano, CH_2Cl_2, es un disolvente orgánico que se utiliza para eliminar la cafeína de los granos de café. La siguiente tabla indica la presión de vapor del diclorometano a varias temperaturas. Llene los datos que faltan en la tabla y úselos para graficar las curvas de P_{vap} contra T y ln P_{vap} contra $1/T$.

Temp. (*K*)	P_{vap} (mm Hg)	ln P_{vap}	1/*T*
263	80.1	?	?
273	133.6	?	?
283	213.3	?	?
293	329.6	?	?
303	495.4	?	?
313	724.4	?	?

10.63 La siguiente tabla indica la presión de vapor del mercurio a distintas temperaturas. Llene lo que falta y use los datos para hacer las gráficas de las curvas de P_{vap} contra T y ln P_{vap} contra $1/T$.

Temp. (*K*)	P_{vap} (mm Hg)	ln (P_{vap})	1/*T*
500	39.3	?	?
520	68.5	?	?
540	114.4	?	?
560	191.6	?	?
580	286.4	?	?
600	432.3	?	?

10.64 Utilice la gráfica que hizo en el problema 10.62 para encontrar un valor (en kJ/mol) para la ΔH_{vap} del diclorometano.

10.65 Use la gráfica que elaboró en el problema 10.63 para determinar un valor (en kJ/mol) para la ΔH_{vap} del mercurio. El punto de ebullición normal es de 630 K.

10.66 Elija dos temperaturas cualesquiera y las presiones de vapor correspondientes en la tabla del problema 10.62, luego utilice los valores para calcular el ΔH_{vap} del diclorometano (en kJ/mol). ¿Cómo se compara el valor que calculó con el que se lee en la gráfica del problema 10.64?

10.67 Elija dos temperaturas cualesquiera y las presiones de vapor correspondientes en la tabla del problema 10.63, luego use los valores para obtener el ΔH_{vap} del mercurio (en kJ/mol). ¿Cómo se compara el valor que calculó con el que se lee en la gráfica del problema 10.65?

Estructuras de los sólidos (secciones 10.8 y 10.9)

10.68 Elabore una lista de los cuatro tipos principales de sólidos cristalinos y dé un ejemplo específico de cada uno.

10.69 ¿Qué clases de partículas se encuentran presentes en cada uno de los cuatro tipos principales de sólidos cristalinos?

10.70 ¿Qué es una celda unitaria?

10.71 ¿Cuál de las cuatro clases de empaquetamiento usadas por los metales hace el uso más eficiente del espacio y cuál el menos eficiente?

10.72 El cobre cristaliza en una celda unitaria cúbica centrada en las caras con arista cuya longitud es de 362 pm. ¿Cuál es el radio de un átomo de cobre (en picómetros)? ¿Cuál es la densidad del cobre (en g/cm^3)?

10.73 El plomo cristaliza en una celda unitaria cúbica centrada en las caras con arista cuya longitud es de 495 pm. ¿Cuál es el radio de un átomo de plomo (en picómetros)? ¿Cuál es la densidad del plomo (en g/cm^3)?

10.74 El aluminio tiene una densidad de 2.699 g/cm^3 y cristaliza con una celda unitaria cúbica centrada en las caras. ¿Cuál es la longitud de la arista de una celda unitaria (en picómetros)?

10.75 El tungsteno cristaliza en una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo, con longitud de arista de 317 pm. ¿Cuál es la longitud (en picómetros) de una diagonal de la celda unitaria que pasa por el centro del átomo?

10.76 A la luz de su respuesta al problema 10.75, diga cuál es el radio (en picómetros) de un átomo de tungsteno.

10.77 El sodio tiene una densidad de 0.971 g/cm^3 y cristaliza con una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo. ¿Cuál es el radio de un átomo de sodio y cuál la longitud de la arista de la celda (ambas mediciones en picómetros)?

10.78 El titanio metálico tiene una densidad de 4.54 g/cm^3 y un radio atómico de 144.8 pm. ¿En cuál celda unitaria cúbica cristaliza el titanio?

10.79 El calcio metálico tiene una densidad de 1.55 g/cm^3 y cristaliza en una celda unitaria cúbica cuya arista tiene una longitud de 558.2 pm.

a) ¿Cuántos átomos de Ca hay en una celda unitaria?

b) ¿En cuál de las tres celdas unitarias cúbicas cristaliza el calcio?

10.80 El hidruro de sodio, NaH, cristaliza en una celda unitaria cúbica centrada en las caras, similar a la del NaCl (figura 10.24). ¿Cuántos iones Na^+ tocan a cada ion H^- y cuántos iones H^- tocan a cada ion Na^+?

10.81 El cloruro de cesio cristaliza en una celda unitaria cúbica con iones Cl^- en las esquinas y un ion Cs^+ en el centro. Cuente los números de caras + y −, luego demuestre que la celda unitaria es eléctricamente neutra.

10.82 Si la longitud de arista de la celda unitaria del NaH es de 488 pm, ¿cuál es la longitud (en picómetros) de un enlace Na–H? (Véase el problema 10.80.)

10.83 La longitud de la arista de la celda unitaria del CsCl (problema 10.81) es de 412.3 pm. ¿Cuál es la longitud (en picómetros) del enlace Cs-Cl? Si el radio iónico de un ion Cl^- es de 181 pm, ¿cuál es el radio iónico (en picómetros) de un ion Cs^+?

Diagramas de fases (sección 10.11)

10.84 Observe el diagrama de fases del CO_2 que viene en la figura 10.29 y diga qué fases están presentes en las siguientes condiciones:

a) $T = -60$ °C, $P = 0.75$ atm

b) $T = -35$ °C, $P = 18.6$ atm

c) $T = -80$ °C, $P = 5.42$ atm

10.85 Observe el diagrama de fases del H_2O, de la figura 10.28, y diga lo que le pasa a una muestra cuando se hacen los siguientes cambios:

a) La temperatura se reduce de 48 °C a −4.4 °C a presión constante de 6.5 atm.

b) La presión aumenta de 85 atm a 226 atm a temperatura constante de 380 °C.

10.86 El bromo tiene $T_t = -7.3$ °C, $P_t = 44$ mm Hg, $T_c = 315$ °C, y $P_c = 102$ atm. La densidad del líquido es de 3.1 g/cm^3 y la densidad del sólido es de 3.4 g/cm^3. Dibuje un diagrama de fases para el bromo y marque todos los puntos de interés.

10.87 El oxígeno tiene $T_t = 54.3$ K, $P_t = 1.14$ mm Hg, $T_c = 154.6$ K y $P_c = 49.77$ atm. La densidad del líquido es de 1.14 g/cm^3 y la densidad del sólido es de 1.33 g/cm^3. Dibuje un diagrama de fases para el oxígeno e indique todos los puntos de interés.

10.88 Consulte el diagrama de fases del bromo que elaboró en el problema 10.86 y diga cuáles fases están presentes en las siguientes condiciones:

a) $T = -10$ °C, $P = 0.0075$ atm

b) $T = 25$ °C, $P = 16$ atm

10.89 Consulte el diagrama de fases del oxígeno que elaboró en el problema 10.87 y diga qué fases están presentes en las siguientes condiciones:

a) $T = -210$ °C, $P = 1.5$ atm

b) $T = -100$ °C, $P = 66$ atm

10.90 ¿El oxígeno sólido (problema 10.87) se funde cuando se aplica presión, como ocurre con el agua? Explique su razonamiento.

10.91 Suponga que tiene muestras de los tres siguientes gases a 25 °C. ¿Cuál de los tres se licua cuando se aplica presión y cuál no? Explique su respuesta.

Amoniaco: $T_c = 132.5$ °C y $P_c = 112.5$ atm

Metano: $T_c = -82.1$ °C y $P_c = 45.8$ atm

Dióxido de sulfuro: $T_c = 157.8$ °C y $P_c = 77.7$ atm

10.92 El benceno tiene un punto de fusión de 5.53 °C y un punto de ebullición de 80.09 °C a presión atmosférica. Su densidad es de 0.8787 g/cm^3 cuando está líquido y de 0.899 g/cm^3 si es sólido; tiene $T_c = 289.01$ °C, $P_c = 48.34$ atm, $T_t = 5.52$ °C y $P_t = 0.0473$ atm. En un diagrama de fases dibuje la siguiente trayectoria, comience en 200 K y 66.5 atm:

1) Primero, incremente T a 585 K con P constante.

2) A continuación, disminuya P a 38.5 atm mientras T permanece constante.

3) Después, reduzca T a 278.66 K con P constante.

4) Por último, disminuya P a 0.0025 atm con T constante.

¿Cuál es la fase de inicio y cuál es la fase final?

10.93 Consulte el diagrama de fases del oxígeno que dibujó en el problema 10.87 y trace la siguiente trayectoria, a partir del punto en 0.0011 atm y −225 °C:

1) En primer lugar aumente P a 35 atm mientras T permanece constante.

2) A continuación, haga que T aumente a −150 °C con P constante.

3) Después, disminuya P a 1.0 atm y T constante.

4) Por último, disminuya T a −215 °C con P constante.

¿Cuál es la fase de inicio y cuál la final?

10.94 ¿Por cuántas transiciones de fase pasó en el problema 10.92 y cuáles fueron?

10.95 ¿Por cuáles transiciones de fase pasó en el problema 10.93?

PROBLEMAS DEL CAPÍTULO

10.96 El flúor es más electronegativo que el cloro (figura 7.4), pero el fluorometano (CH_3; μ = 1.85 D) tiene un momento dipolar menor que el clorometano (CH_3Cl; μ = 1.87 D). Explique por qué.

10.97 ¿Cuál es el radio atómico (en picómetros) de un átomo de argón si el argón sólido tiene una densidad de 1.623 g/cm^3 y cristaliza a baja temperatura en una celda unitaria cúbica centrada en las caras?

10.98 El mercurio tiene un pf = −38.9 °C, una capacidad calorífica molar de 27.9 J/(K·mol) para el líquido y 28.2 J/(K·mol) para el sólido, y $\Delta H_{\text{fusión}}$ = 2.33 kJ/mol. Si las capacidades caloríficas no cambian con la temperatura, ¿cuánta energía (en kilojoules) se necesita para calentar 7.50 g de Hg de una temperatura de −50.0 °C a +50.0 °C?

10.99 El carburo de silicio, SiC, es un sólido de red covalente con estructura similar a la del diamante. Dibuje una porción pequeña de la estructura del SiC.

10.100 La ciudad de Denver, Colorado, Estados Unidos, tiene una altitud de una milla; ahí, el agua hierve a 95 °C. ¿Cuál es la presión atmosférica (en atmósferas) en Denver? El ΔH_{vap} para el H_2O es de 40.67 kJ/mol.

10.101 Para la fórmula $C_2H_2Br_2$ hay tres compuestos. Dos de ellos tienen momentos dipolares y el otro no. Dibuje las estructuras de los tres compuestos y diga cuál es el que no tiene momento dipolar.

10.102 El magnesio metálico tiene $\Delta H_{\text{fusión}}$ = 9.037 kJ/mol y $\Delta S_{\text{fusión}}$ = 9.79 J/(K·mol). ¿Cuál es el punto de fusión (en °C) del magnesio?

10.103 El tetracloruro de titanio, $TiCl_4$, tiene un punto de fusión de −23.2 °C y $\Delta H_{\text{fusión}}$ = 9.37 kJ/mol. ¿Cuál es la entropía de fusión, $\Delta S_{\text{fusión}}$ [en J/(K·mol), para ese compuesto?

10.104 El diclorodifluorometano, CCl_2F_2, uno de los refrigerantes clorofluorocarbonados responsables de la destrucción de una parte de la capa de ozono de la Tierra, tiene P_{vap} = 40.0 mm Hg a −81.6 °C y P_{vap} = 400 mm Hg a −43.9 °C. ¿Cuál es el punto de ebullición normal del CCl_2F_2 (en °C)?



Diclorodifluorometano

10.105 El triclorofluorometano, CCl_3F, refrigerante del grupo de los clorofluorocarbonos, tiene una P_{vap} = 100.0 mm Hg a −23 °C y ΔH_{vap} = 24.77 kJ/mol.

a) ¿Cuál es el punto de ebullición normal del triclorofluorometano (en °C)?

b) ¿Cuál es el ΔS_{vap} del triclorofluorometano?

10.106 El óxido nitroso, N_2O, que utilizan a veces los dentistas como anestésico con el nombre de "gas hilarante," tiene P_{vap} = 100 mm Hg a −110.3 °C y punto de ebullición normal de −88.5 °C. ¿Cuál es el calor de vaporización del óxido nitroso (en kJ/mol)?

10.107 La acetona, disolvente común de laboratorio, tiene ΔH_{vap} = 29.1 kJ/mol y punto de ebullición normal de 56.2 °C. ¿A qué temperatura (en °C) tiene ese compuesto una P_{vap} = 105 mm Hg?



Acetona

10.108 Use los siguientes datos para dibujar un diagrama de fases del kriptón: T_t = −169 °C, P_t = 133 mm Hg, T_c = −63 °C, P_c = 54 atm, pf = −156.6 °C, p eb = −152.3 °C. La densidad del kriptón sólido es de 2.8 g/cm^3 y la del líquido es de 2.4 g/cm^3. ¿Una muestra de kriptón gaseoso a temperatura ambiente se puede licuar si se aumenta la presión?

10.109 Diga cuál es la fase física del kriptón (problema 10.108) en las siguientes condiciones:

a) P = 5.3 atm, T = −153 °C

b) P = 65 atm, T = 250 K

10.110 Calcule el volumen porcentual que ocupan las esferas en una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo.

10.111 El hierro cristaliza en una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo con longitud de arista de 287 pm. ¿Cuál es el radio de un átomo de hierro (en picómetros)?

10.112 El hierro metálico tiene una densidad de 7.86 g/cm^3 y una masa molar de 55.85 g. Use esta información, junto con los datos del problema 10.111, para calcular un valor para el número de Avogadro.

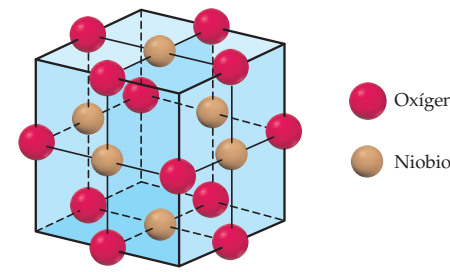
10.113 La plata metálica cristaliza en una celda unitaria cúbica centrada en las caras con longitud de arista de 408 pm. La masa molar de la plata es de 107.9 g/mol y su densidad es de 10.50 g/cm^3. Utilice estos datos para calcular un valor del número de Avogadro.

10.114 En la figura 10.24 se muestra un dibujo de la celda unitaria del NaCl.

a) ¿Cuál es la longitud de la arista (en picómetros) de la celda unitaria del NaCl? El radio iónico del Na^+ es de 97 pm y el radio iónico del Cl^- es 181 pm.

b) ¿Cuál es la densidad del NaCl en g/cm^3?

10.115 El óxido de niobio cristaliza en la siguiente celda unitaria cúbica:



a) ¿Cuántos átomos de niobio y cuántos de oxígeno hay en cada celda unitaria?

b) ¿Cuál es la fórmula del óxido de niobio?

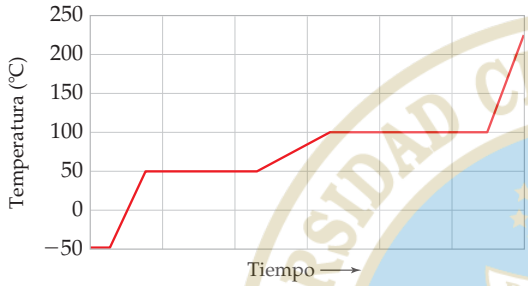
c) ¿Cuál es el estado de oxidación del niobio?

10.116 Para cada una de las siguientes sustancias, identifique la fuerza o las fuerzas intermoleculares que predominan. Use sus conocimientos de las intensidades relativas de las distintas fuerzas para clasificarlas en orden de sus puntos de ebullición normales.

Al_2O_3, F_2, H_2O, Br_2, ICl, NaCl

10.117 Una forma del telururo de plata (Ag_2Te, también llamado hessita) cristaliza con una celda unitaria cúbica y tiene una densidad de 7.70 g/cm^3. La cristalografía de rayos X indica que la arista de la celda unitaria cúbica tiene una longitud de 529 pm. ¿Cuántos átomos de Ag hay en la celda unitaria?

10.118 La sustancia X tiene una presión de vapor de 100 mm Hg en su punto triple (48 °C). Cuando se calienta 1 mol de X a presión de 1 atm con tasa constante de entrada de calor, se obtiene la siguiente curva:



a) Dibuje el diagrama de fases para X, con leyendas para las distintas fases y los puntos: triple de fusión y ebullición.

b) Diga cuál fase de X (sólida, líquida o gaseosa) se ajusta a cada una de las siguientes descripciones:

i) Es la más densa a 50 °C

ii) Es la menos densa a 50 °C

iii) Tiene el calor específico más elevado

iv) Predomina a 80 °C y 1 atm

v) Puede tener presión de vapor de 20 mm Hg

PROBLEMAS DE CONCEPTOS MÚLTIPLES

10.119 Observe los datos termodinámicos del etanol (C_2H_5OH) en el apéndice B, estime su punto de ebullición normal y calcule su presión de vapor a 25 °C.

10.120 El mineral *magnetita* es un óxido de hierro con densidad de 5.20 g/cm^3. A alta temperatura, la magnetita reacciona con el monóxido de carbono para dar hierro metálico y dióxido de carbono. Cuando se dejan reaccionar 2.660 g de magnetita con suficiente monóxido de carbono, se encuentra que el CO_2 resultante tiene un volumen de 1.136 L a 298 K y una presión de 751 mm Hg.

a) ¿Qué masa de hierro (en gramos) se forma en la reacción?

b) ¿Cuál es la fórmula de la magnetita?

c) La magnetita tiene una celda unitaria cúbica algo complicada, con longitud de arista de 839 pm. ¿Cuántos átomos de Fe y O están presentes en cada celda unitaria?

10.121 Un metal del grupo 3A tiene una densidad de 2.70 g/cm^3 y una celda unitaria cúbica con longitud de arista de 404 pm. La reacción de un trozo de 1.07 cm^3 del metal con un exceso de ácido clorhídrico produce un gas incoloro que ocupa 4.00 L a 23.0 °C y una presión de 740 mm Hg.

a) Identifique el metal.

b) ¿La celda unitaria primitiva está centrada en el cuerpo o en las caras?

c) ¿Cuál es el radio atómico del átomo metálico (en picómetros)?

10.122 Un cristal de forma cúbica de un metal alcalino tiene una arista con longitud de 1.62 mm, y fue vaporizado en un matraz de 500.0 mL. La presión de vapor resultante fue de 12.5 mm Hg a 802 °C. Se sabe que la estructura del metal sólido es cúbica centrada en el cuerpo.

a) ¿Cuál es el radio atómico del metal (en picómetros)?

b) Use los datos de la figura 5.19 para identificar al metal alcalino.

c) ¿Cuáles son las densidades del sólido y el vapor (en g/cm^3)?

10.123 Suponga que 1.588 g de un metal alcalino reaccionan por completo con la cantidad de halógeno gaseoso contenido en un matraz de 0.500 L a 298 K y una presión de 755 mm Hg. En la reacción se liberan 22.83 kJ (ΔH = 22.83 kJ). El producto, un compuesto iónico binario, cristaliza en una celda unitaria con aniones en un arreglo cúbico centrado en las caras y con cationes centrados a lo largo de cada arista entre los aniones. Además, hay un catión en el centro del cubo.

a) ¿Cuál es la identidad del metal alcalino?

b) La longitud de arista de la celda unitaria es de 535 pm. Con los datos de la figura 6.1, encuentre el radio del catión del metal alcalino y después calcule el radio del anión haluro. Identifique el anión por medio de los datos de la figura 6.2.

c) Dibuje un esquema de espacio ocupado de la celda unitaria vista desde arriba y señale los iones. ¿Los aniones están en contacto uno con otro?

d) ¿Cuál es la densidad del compuesto en g/cm^3?

e) ¿Cuál es el calor estándar de formación para el compuesto?

CAPÍTULO

11

Disoluciones y sus propiedades



▲ Las secoyas de la costa de California son los árboles más altos del mundo; alcanzan hasta 106 metros de altura. El ascenso de la savia en las enormes secoyas se debe a la presión osmótica, una de las propiedades únicas de las disoluciones que estudiaremos en este capítulo.
Peter French/PacificStock.com

CONTENIDO

11.1 Disoluciones
11.2 Los cambios de la energía y el proceso de la disolución
11.3 Unidades de concentración
11.4 Algunos factores que afectan la solubilidad
11.5 Comportamiento físico de las disoluciones: Propiedades coligativas
11.6 Disminución de la presión de vapor de las disoluciones: Ley de Raoult
11.7 Elevación del punto de ebullición y abatimiento o disminución del punto de congelación de las disoluciones
11.8 Ósmosis y presión osmótica
11.9 Algunos usos de las propiedades coligativas
11.10 Destilación fraccionada de mezclas de líquidos
■ *Interludio:* Diálisis

Hasta ahora hemos analizado sobre todo sustancias puras, tanto elementos como compuestos. Si observamos a nuestro alrededor, veremos que la mayoría de los materiales que se encuentran en la vida cotidiana están constituidos por *mezclas*. El aire es una mezcla gaseosa de oxígeno y nitrógeno principalmente, la gasolina es una mezcla líquida de muchos compuestos diferentes, mientras que las rocas son mezclas sólidas de diferentes minerales.

En la sección 2.7 vimos que una mezcla es una combinación íntima de dos o más sustancias puras, y que las mezclas se clasifican como *heterogéneas* y *homogéneas*, lo que depende de su apariencia. Las mezclas heterogéneas son aquéllas en las que la mezcla de los componentes se ve como no uniforme, por lo que tienen regiones de composición diferente. Las mezclas homogéneas son aquéllas en las que el mezclado *es* uniforme, al menos en su aspecto visible, por lo que su composición es la misma en cualquier sitio. En este capítulo estudiaremos las propiedades de ciertas mezclas homogéneas, con énfasis particular en las que reciben el nombre de *disoluciones*.

11.1 DISOLUCIONES

Las mezclas homogéneas se clasifican, de acuerdo con el tamaño de sus partículas constituyentes, en *disoluciones* o *coloides*. Las **disoluciones**, que son la clase más importante de mezclas homogéneas, contienen partículas con diámetros en el intervalo de 0.1 a 2 nm, que es el tamaño de un ion común o de una molécula pequeña. Son transparentes, aunque pueden tener algún color, pero no se separan cuando están en reposo. Por su parte, los **coloides**, como la leche y la niebla, contienen partículas cuyos diámetros van de 2 a 500 nm. Si bien es frecuente que sean turbios u opacos a la luz, no se separan si se dejan en reposo. También existen mezclas llamadas *suspensiones*, las cuales tienen partículas aún más grandes que las de los coloides. Sin embargo, las suspensiones no son verdaderamente homogéneas, porque si están en reposo sus partículas se separan y son visibles con un microscopio de baja potencia. Ejemplos de éstas son la sangre, la pintura y los aerosoles.

Por lo general, se piensa que una disolución es un sólido disuelto en un líquido o una mezcla de líquidos; sin embargo, hay muchas otras clases de disoluciones. En realidad, cualquier estado de la materia puede formar una disolución con cualquier otro, de manera que es posible que haya siete tipos diferentes de

disoluciones (tabla 11.1). Incluso son bien conocidas las disoluciones de un sólido con otro y de un gas en un sólido. Ejemplos de disoluciones de un sólido con otro son las aleaciones metálicas como la del acero inoxidable (del 4 al 30% de cromo, en hierro), el latón (del 10 al 40% de cinc, en cobre) y un gas con un sólido es la del hidrógeno en paladio. En realidad, el paladio metálico es capaz de absorber una cantidad de H_2 gaseoso hasta de 935 veces su propio volumen.

TABLA 11.1 Algunos tipos diferentes de disoluciones

Tipo de disolución	Ejemplo
Gas en gas	Aire (O_2, N_2, Ar y otros gases)
Gas en líquido	Agua carbonatada (CO_2 en agua)
Gas en sólido	H_2 en paladio metálico
Líquido en líquido	Gasolina (mezcla de hidrocarburos)
Líquido en sólido	Amalgama dental (mercurio en plata)
Sólido en líquido	Agua de mar (NaCl y otras sales en agua)
Sólido en sólido	Aleaciones metálicas, como la plata *sterling* (92.5% de Ag y 7.5% de Cu)



► El *pewter* en esta jarra de 200 años de antigüedad es una disolución de un sólido en otro; contiene aproximadamente un 96% de estaño y un 4% de cobre.

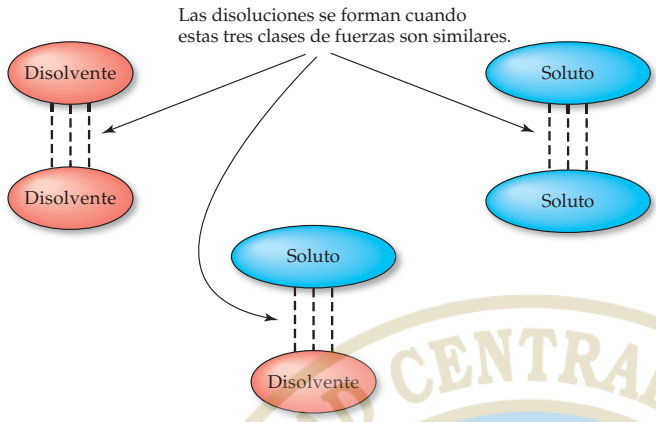
En las disoluciones en las que un gas o un sólido están disueltos en un líquido, la sustancia disuelta se llama **soluto** y el líquido, **disolvente**. Cuando un líquido se disuelve en otro, por lo general se considera al componente en menor cantidad como el soluto y al más abundante como el disolvente. Así, en una mezcla de 10% de alcohol etílico y 90% de agua, el primero es el soluto y el agua es el disolvente.

11.2 LOS CAMBIOS DE LA ENERGÍA Y EL PROCESO DE LA DISOLUCIÓN

Con excepción de las mezclas de gas con gas, como el aire, los distintos tipos de disoluciones que se listan en la tabla 11.1 implican *fases condensadas*, líquidas o sólidas. Por esto, todas las fuerzas intermoleculares descritas en el capítulo 10 para explicar las propiedades de los líquidos y los sólidos puros también son importantes para entender las propiedades de las disoluciones. No obstante, la situación es más compleja para las disoluciones que para las sustancias puras, ya que entre las partículas hay tres tipos de interacciones que hay que tomar en cuenta: interacciones disolvente-disolvente, disolvente-soluto y soluto-soluto.

Una buena regla práctica, que con frecuencia se resume con la frase "lo semejante disuelve a lo semejante", es que las disoluciones se formarán cuando los tres tipos de interacciones sean similares en tipo y magnitud. Es decir, sólidos iónicos como el NaCl se disuelven en disolventes polares como el agua porque las fuertes atracciones ion-dipolo entre los iones Na^+ y Cl^-, así como las moléculas polares de H_2O, tienen magnitud similar a las atracciones por puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua y las de tipo ion-ion entre los iones Na^+ y Cl^-. Del mismo modo, las sustancias orgánicas no polares,

como el colesterol, $C_{27}H_{46}O$, se disuelven en disolventes orgánicos no polares como el benceno, C_6H_6, gracias a la presencia de fuerzas de dispersión de London entre ambos tipos de moléculas. Sin embargo, el aceite no se disuelve de manera apreciable en agua porque los dos líquidos poseen distintas clases de fuerzas intermoleculares.





▲ ¿Por qué no se mezclan el agua y el aceite?

La disolución de un sólido en un líquido se visualiza según se ilustra en la figura 11.1 para el NaCl. Cuando se coloca NaCl sólido en agua, los iones unidos con menor fuerza, por estar situados en una esquina o arista del cristal, quedan expuestos a las moléculas de agua, las cuales chocan con ellos hasta que los separan y éstos quedan libres. Entonces, más moléculas de agua se agrupan alrededor del ion y lo estabilizan por medio de atracciones ion-dipolo. De ese modo, queda expuesta otra arista o una esquina del cristal y el proceso continúa hasta que todo el sólido queda disuelto. Se dice que los iones en disolución están *solvatados* o, más específicamente, *hidratados*, si el agua es el disolvente, lo que significa que están rodeados y estabilizados por una capa ordenada de moléculas del disolvente.

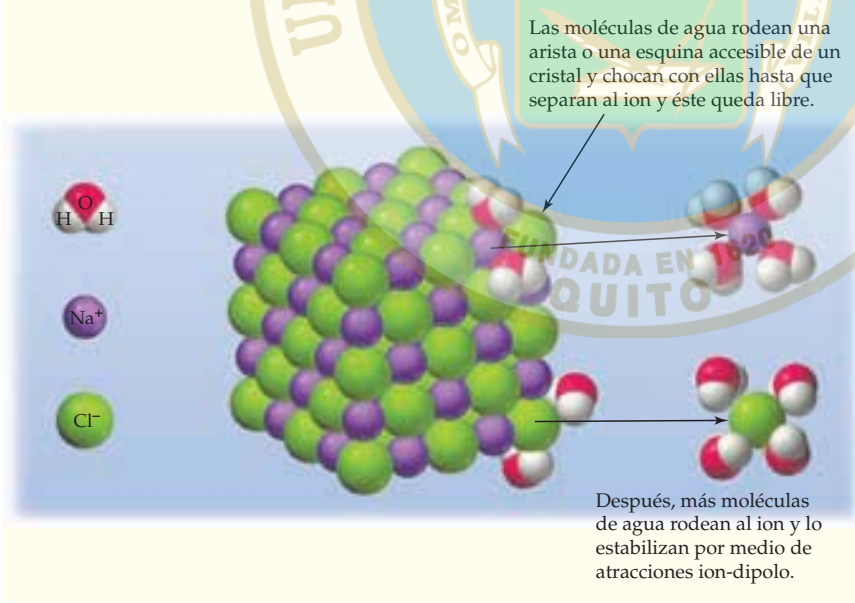


FIGURA 11.1
Disolución de cristales de NaCl en el agua.

Como todos los procesos químicos y los físicos, la disolución de un soluto en un disolvente se ha asociado con un cambio de energía libre, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, cuyo valor describe su espontaneidad (sección 8.14). Si ΔG es negativo, el proceso es espontáneo y la sustancia se disuelve; si ΔG es positivo, el proceso no es espontáneo y la sustancia no se disuelve. El término de la entalpía, ΔH, mide el intercambio de calor hacia o desde el sis-

tema durante la disolución, en tanto que el término de entropía dependiente de la temperatura, $T\Delta S$, mide el cambio en la aleatoriedad molecular en el sistema. El cambio en la entalpía se denomina *entalpía de la disolución*, o **calor de disolución (ΔH_{disoln})**, y el cambio en la entropía se llama **entropía de disolución (ΔS_{disoln})**.

¿Qué valores son de esperar para ΔH_{disoln} y ΔS_{disoln}? Primero analicemos el cambio en la entropía. Las entropías de disolución por lo general son positivas porque la aleatoriedad molecular se incrementa durante la disolución: +43.4 J/(K·mol) para el NaCl en agua, por ejemplo. Cuando un sólido se disuelve en un líquido, la aleatoriedad se incrementa al pasar de un cristal bien ordenado a un estado menos ordenado, en el que los iones o las moléculas disueltos tienen la posibilidad de moverse libremente en la disolución. Cuando un líquido se disuelve en otro, la aleatoriedad se incrementa a medida que las diferentes moléculas se entremezclan (figura 11.2). La tabla 11.2 muestra los valores de ΔS_{disoln} para ciertas sustancias iónicas comunes.

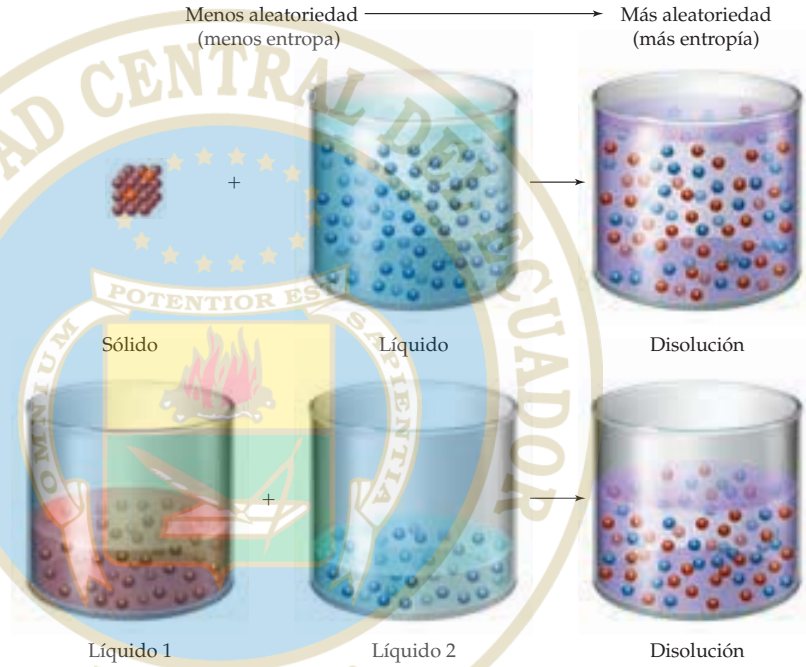


FIGURA 11.2
Las entropías de disolución por lo general son positivas, pues es usual que la aleatoriedad molecular aumente cuando un sólido se disuelve en un líquido o un líquido se disuelve en otro.

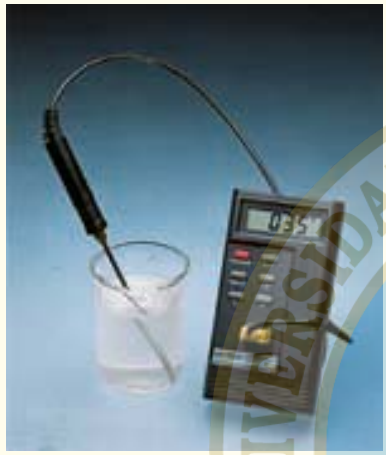
TABLA 11.2 Algunas entalpías y entropías de disolución en agua a 25 °C

Sustancia	ΔH_{disoln} (kJ/mol)	ΔS_{disoln} [J/(K · mol)]
LiCl	−37.0	10.5
NaCl	3.9	43.4
KCl	17.2	75.0
LiBr	−48.8	21.5
NaBr	−0.6	54.6
KBr	19.9	89.0
KOH	−57.6	12.9

Los valores para las entalpías de disolución, ΔH_{disoln}, son difíciles de pronosticar (tabla 11.2). Algunos sólidos se disuelven en forma exotérmica y tienen un valor negativo de ΔH_{disoln} (−37.0 kJ/mol para el LiCl en agua), pero otros se disuelven de modo endo-

térmico y tienen ΔH_{disoln} positivo (+17.2 kJ/mol para el KCl en agua). Los deportistas se benefician de ambas situaciones cuando utilizan paquetes calientes o fríos para tratar sus lesiones. Ambas clases de paquetes consisten en una bolsa interior con agua y un producto químico seco, ya sea $CaCl_2$ o $MgSO_4$ para los paquetes calientes, y NH_4NO_3 para los fríos. Cuando se oprime el paquete, la bolsa interior se rompe y el sólido se disuelve, con lo que la temperatura aumenta o disminuye (figura 11.3).

Paquetes calientes:	$CaCl_2(s)$	$\Delta H_{disoln} = -81.3$ kJ/mol
	$MgSO_4(s)$	$\Delta H_{disoln} = -91.2$ kJ/mol
Paquetes fríos:	$NH_4NO_3(s)$	$\Delta H_{disoln} = +25.7$ kJ/mol



La disolución del $CaCl_2$ en agua es exotérmica, lo que hace que la temperatura del agua aumente de su valor inicial de 25 °C.



La disolución del NH_4NO_3 es endotérmica, por lo que la temperatura del agua disminuye de su valor inicial de 25 °C.

FIGURA 11.3
Las entalpías de disolución son negativas (exotérmicas) o positivas (endotérmicas).

El valor exacto de ΔH_{disoln} para una sustancia dada es resultado de la conjunción de las tres clases de las interacciones mencionadas:

- **Interacciones disolvente-disolvente:** Se requiere energía (ΔH positivo) para vencer las fuerzas intermoleculares entre las moléculas del disolvente, ya que éstas deben separarse y apartarse para dejar lugar para las partículas del soluto.
- **Interacciones soluto-soluto:** Se requiere energía (ΔH positivo) para vencer las fuerzas intermoleculares que mantienen unidas en un cristal las partículas del soluto. Para un sólido iónico, ésta es la **energía de red** (sección 6.7). Por lo tanto, las sustancias con más energía de red tienden a ser menos solubles que aquellas con menos energía de red.
- **Interacciones disolvente-soluto:** Se libera energía (ΔH negativo) cuando las moléculas del disolvente se aglomeran alrededor de las partículas del soluto y lo disuelven. Para sustancias iónicas en agua, la energía de hidratación liberada por lo general es mayor para cationes pequeños que para grandes, debido a que las moléculas del agua se acercan más a los núcleos positivos de los iones pequeños, con lo que se unen con más fuerza. Además, la energía de hidratación casi siempre se incrementa a medida que aumenta la carga de los iones.

Las dos primeras clases de interacciones son endotérmicas, por lo que requieren un suministro de energía para apartar las moléculas del disolvente y romper los cristales. Sólo la tercera interacción es exotérmica, ya que se desarrollan fuerzas intermoleculares de atracción entre las partículas del disolvente y las del soluto. La suma de las tres interacciones determina si ΔH_{disoln} es endotérmica o exotérmica. Para ciertas sustancias, la

Recuerde...

Energía de red (U) es la suma de las energías de interacción electrostática entre los iones en un cristal. Es la energía que debe suministrarse para romper un sólido iónico en sus iones individuales. (Sección 6.7)

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR

interacción exotérmica es suficientemente grande para anular las interacciones endotérmicas, aunque para otras ocurre lo contrario (figura 11.4).

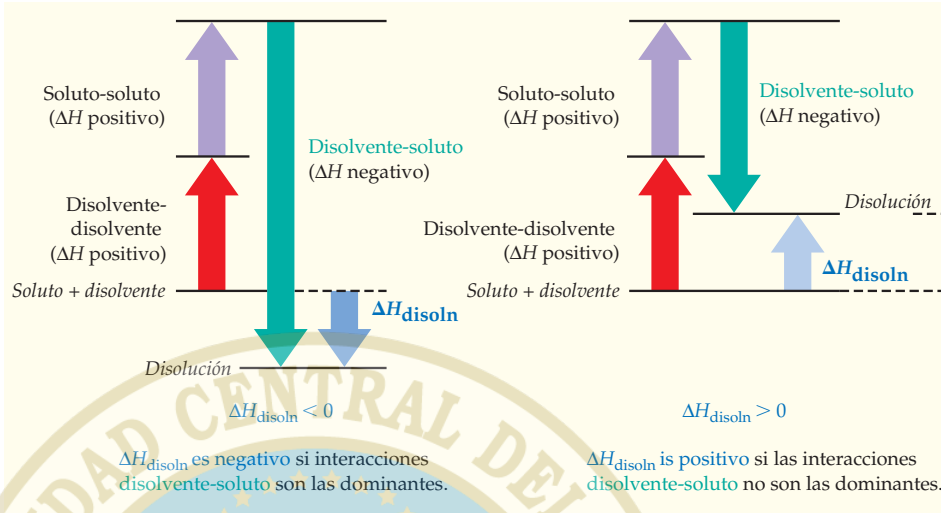
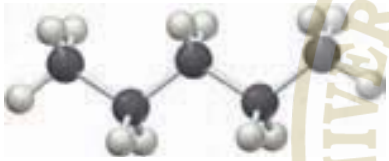


FIGURA 11.4
El valor de ΔH_{disoln} es la suma de tres términos: disolvente-disolvente, soluto-soluto y disolvente-soluto.



Pentano



1-butanol

EJEMPLO RESUELTO 11.1

CORRELACIÓN DE LA SOLUBILIDAD Y LA ESTRUCTURA QUÍMICA

El pentano (C_5H_{12}) y el 1-butanol (C_4H_9OH) son líquidos orgánicos con masas moleculares similares, pero comportamiento sustancialmente distinto en cuanto a solubilidad. ¿Cuál de los dos se esperaría que fuera más soluble en agua? Explique su respuesta.

ESTRATEGIA

Observe las estructuras y decida sobre el tipo de fuerzas intermoleculares presentes entre las moléculas. La sustancia con las fuerzas intermoleculares más parecidas a las del agua será la más soluble en ésta.

SOLUCIÓN

El pentano es una molécula no polar, y no es probable que tenga interacciones intermoleculares fuertes con las moléculas polares del agua. Sin embargo, el 1-butanol tiene una parte –OH, igual que el agua, por lo que es una molécula polar que forma puentes de hidrógeno con el agua. Esto da como resultado que el 1-butanol sea más soluble en agua.

PROBLEMA 11.1 Clasifique los siguientes compuestos en orden creciente de su solubilidad esperada en agua: Br_2, KBr, tolueno (C_7H_8, constituyente de la gasolina).

PROBLEMA 11.2 ¿Cuál se esperaría que tuviera la mayor energía de hidratación (y cuál la más negativa)?

a) Na^+ o Cs^+ **b)** K^+ o Ba^{2+}

11.3 UNIDADES DE CONCENTRACIÓN

En la vida cotidiana, es frecuente que baste describir una disolución como *diluida* o *concentrada*, pero en el trabajo científico por lo general es necesario conocer la concentración exacta de una disolución, es decir, hay que indicar con exactitud la cantidad de soluto disuelto en una cantidad dada de disolvente. Hay muchas formas de expresar la concentración, cada una de las cuales tiene ventajas y desventajas. A continuación analizaremos brevemente cuatro de las expresiones más comunes: *molaridad*, *fracción molar*, *porcentaje en masa* y *molalidad*.

Molaridad (M)

En un laboratorio químico, la manera más común de expresar la concentración es con la molaridad (M). Como se vio en la sección 3.7, la molaridad de una disolución está dada por los moles de soluto por litro de disolución (mol/L, que se abrevia M). Si, por ejemplo,

se disuelven 0.500 moles (20.0 g) de NaOH en agua suficiente para obtener 1.000 L de disolución, entonces ésta tiene una concentración de 0.500 M.

$$\text{Molaridad (M)} = \frac{\text{Moles de soluto}}{\text{Litros de disolución}}$$

Las ventajas de usar la molaridad son dos: **1.** Se simplifican los cálculos estequiométricos, porque se utilizan moles en vez de masa, y **2.** las cantidades de disolución (y, por lo tanto, de soluto) se miden por volumen y no por masa. Como resultado, las **titulaciones** son particularmente fáciles (sección 3.10).

Las desventajas de emplear la molaridad son dos: **1.** la concentración exacta de soluto depende de la temperatura, porque el volumen de una disolución se expande o se contrae según cambie la temperatura, y **2.** no es posible determinar la cantidad exacta de disolvente en un volumen dado, a menos que se conozca la densidad de la disolución.

Fracción molar (*X*)

Como se vio en la sección 9.5, la fracción molar (*X*) de cualquier componente en una disolución está dada por los moles del componente divididos entre el los moles totales que constituyen la disolución (incluido el disolvente):

$$\text{Fracción molar } (X) = \frac{\text{Moles del componente}}{\text{Moles totales que constituyen la disolución}}$$

Por ejemplo, una disolución que se prepara disolviendo 1.00 mol (32.0 g) de alcohol metílico (CH_3OH) en 5.00 moles (90.0 g) de agua tiene una concentración de alcohol metílico de $X = 1.00 \text{ mol}/(1.00 \text{ mol} + 5.00 \text{ moles}) = 0.167$. Observe que las fracciones molares son adimensionales porque las unidades se cancelan.

Las fracciones molares son independientes de la temperatura, pero son útiles en particular para hacer cálculos que implican mezclas de gases. Excepto en situaciones especiales, no es frecuente usar las fracciones molares para disoluciones líquidas, ya que por lo general son más convenientes otros métodos.

Porcentaje en masa (% en masa)

Como lo sugiere el nombre, el **porcentaje en masa** de cualquier componente en disolución es la masa de ese componente dividida entre la masa total de la disolución y multiplicada por 100%.

$$\text{Porcentaje en masa} = \frac{\text{Masa del componente}}{\text{Masa total de la disolución}} \times 100\%$$

Por ejemplo, una disolución que se prepara disolviendo 10.0 g de glucosa en 100.0 g de agua tiene una concentración de glucosa de 9.09% en masa:

$$\%\text{ en masa de glucosa} = \frac{10.0 \text{ g}}{10.0 \text{ g} + 100.0 \text{ g}} \times 100\% = 9.09\ \%\text{ masa}$$

Relacionadas de cerca con el porcentaje en masa, y útiles en particular para disoluciones muy diluidas, están las unidades de concentración de **partes por millón (ppm)** y **partes por miles de millón** (**ppb**, por las siglas de *parts per billion*; *billion* equivale a mil millones o 10^9)

$$\text{Partes por millón (ppm)} = \frac{\text{Masa del componente}}{\text{Masa total de la disolución}} \times 10^6$$

$$\text{Partes por miles de millón (ppb)} = \frac{\text{Masa del componente}}{\text{Masa total de la disolución}} \times 10^9$$

Una concentración de 1 ppm para una sustancia significa que cada kilogramo de disolución contiene 1 mg de soluto. Para las disoluciones acuosas diluidas a temperatura cercana a la del ambiente, en las que 1 kg tiene un volumen de 1L, 1 ppm también significa que cada litro de disolución contiene 1 mg de soluto. De la misma forma, una concentración de 1 ppb quiere decir que cada litro de disolución acuosa contiene 0.001 mg de soluto. Los valores en ppm y ppb se emplean con frecuencia para expresar las concentra-

Recuerde...

Una disolución con una **molaridad** dada se prepara disolviendo un soluto en una pequeña cantidad de disolvente y luego se diluye con el disolvente hasta obtener el volumen deseado. La disolución no se prepara con la disolución del soluto en el volumen deseado del disolvente.

(Sección 3.7)

Recuerde...

La **titulación** es un procedimiento para determinar la concentración de una disolución permitiendo que un volumen, medido con mucho cuidado, reaccione con una disolución estándar de otra sustancia cuya concentración se conoce.

(Sección 3.10)



▲ La disolución de un cuarto de cucharadita de azúcar en esta alberca daría una concentración de alrededor de 1 ppb.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

ciones de trazas de impurezas en el aire o el agua. De esta forma, la concentración máxima permisible de plomo en el agua para consumo humano se expresaría como 50 ppb, o alrededor de 1 g por 20,000 L.

La ventaja de usar el porcentaje en masa (o las ppm) para expresar la concentración es que los valores son independientes de la temperatura, porque las masas no cambian cuando las sustancias se calientan o se enfrían. La desventaja de utilizar el porcentaje en masa es que cuando se trabaja con disoluciones líquidas, en general, es más difícil medir masa que volumen. Además, para convertir una concentración expresada en porcentaje en masa a su correspondiente en molaridad se debe conocer la densidad de la disolución. El ejemplo resuelto 11.3 ilustra la forma de efectuar la conversión.

EJEMPLO RESUELTO 11.2

USO DE UNA CONCENTRACIÓN EN PORCENTAJE EN MASA

Suponga que tiene una disolución de LiCl en agua, al 5.75% en masa. ¿Cuál es la masa de disolución (en gramos) que contienen 1.60 g de LiCl?

ESTRATEGIA

La descripción de la concentración como una de 5.75% en masa significa que 100.0 g de disolución contienen 5.75 g de LiCl (y 94.25 g de H_2O), relación que se utiliza como factor de conversión.

SOLUCIÓN

$$\text{Masa de la disolución} = 1.60 \text{ g LiCl} \times \frac{100 \text{ g disoln}}{5.75 \text{ g LiCl}} = 27.8 \text{ g de disolución}$$

EJEMPLO RESUELTO 11.3

USO DE LA DENSIDAD PARA CONVERTIR UNA CONCENTRACIÓN EN PORCENTAJE EN MASA A MOLARIDAD

La densidad de una disolución en agua de ácido sulfúrico (H_2SO_4), al 25% en masa, es de 1.1783 g/mL a 25.0 °C. ¿Cuál es la molaridad de la disolución?

ESTRATEGIA

Decir que una disolución tiene una concentración de 25.0% en masa de ácido sulfúrico en agua significa que 100.0 g de disolución contienen 25.0 g de H_2SO_4 y 75.0 g de agua. Como queremos calcular la molaridad, primero se necesita encontrar los moles de ácido sulfúrico disueltos en una masa específica de disolución. Después se usa la densidad como factor de conversión con la finalidad de calcular el volumen de la disolución para luego calcular la molaridad dividiendo los moles entre el volumen.

SOLUCIÓN

En primer lugar, se convierten 25.0 g de H_2SO_4 a moles:

$$\frac{\text{Moles de } H_2SO_4}{100.0 \text{ g disoln}} = \frac{25.0 \text{ g } H_2SO_4}{100.0 \text{ g disoln}} \times \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{98.1 \text{ g } H_2SO_4} = \frac{0.255 \text{ moles de } H_2SO_4}{100.0 \text{ g disoln}}$$

Después, se encuentra el volumen de 100.0 g de disolución, usando la densidad como factor de conversión:

$$\text{Volumen} = 100.0 \text{ g disoln} \times \frac{1 \text{ mL}}{1.1783 \text{ g disoln}} = 84.87 \text{ mL} = 0.084\,87 \text{ L}$$

Entonces, se calcula la molaridad de la disolución:

$$\text{Molaridad} = \frac{\text{moles de } H_2SO_4}{\text{litros de disolución}} = \frac{0.255 \text{ moles de } H_2SO_4}{0.084\,87 \text{ L}} = 3.00 \text{ M}$$

La molaridad de la disolución con 25.0% en masa de ácido sulfúrico es igual a 3.00 M.

PROBLEMA 11.3 ¿Cuál es la concentración en porcentaje en masa de una disolución salina que se prepara disolviendo 1.00 mol de NaCl en 1.00 L de agua?

PROBLEMA 11.4 El límite legal para la exposición humana al monóxido de carbono en el sitio de trabajo es de 35 ppm. Suponga que la densidad del aire es de 1.3 g/L. ¿Cuántos gramos de monóxido de carbono hay en 1.0 L de aire que tenga la concentración máxima permisible?

PROBLEMA 11.5 Suponga que el agua de mar es una disolución acuosa de NaCl. ¿Cuál es su molaridad? La densidad del agua de mar es de 1.025 g/mL a 20 °C y la concentración del NaCl en porcentaje en masa es del 3.5%.

Molalidad (*m*)

La **molalidad (*m*)** de una disolución se define como los moles de soluto por kilogramo de disolvente (mol/kg):

$$\text{Molalidad } (m) = \frac{\text{Moles de soluto}}{\text{Masa de disolvente (kg)}}$$

Para preparar una disolución 1.000 *m* de KBr en agua, por ejemplo, se tendría que disolver 1.000 mol de KBr (119.0 g) en 1.000 kg (1000 mL) de agua. No se puede decir con certeza cuál será el volumen final de la disolución, aunque es probable que sea un poco más de 1000 mL. Si bien los nombres se parecen, observe las diferencias entre la molaridad y la molalidad. La molaridad significa moles de soluto por *volumen* (litros) de *disolución*, mientras que la molalidad significa moles de soluto por *masa* (kilogramo) de *disolvente*.

La ventaja principal de usar la molalidad es que es independiente de la temperatura ya que las masas no cambian si las sustancias se calientan o se enfrían. Por eso, es muy apropiada para calcular ciertas propiedades de las disoluciones que estudiaremos más adelante en este capítulo. Las desventajas de usar la molalidad son que las cantidades de disolución tienen que medirse por masa y no por volumen, y que tiene que conocerse la densidad de la disolución para convertir la molalidad en molaridad (véase el ejemplo resuelto 11.5).

En la tabla 11.3 se presenta un resumen de las cuatro expresiones para la concentración, así como una comparación de sus ventajas y desventajas relativas.

TABLA 11.3 Comparación de varias unidades de concentración

Nombre	Unidades	Ventajas	Desventajas
Molaridad (M)	$\frac{\text{moles de soluto}}{\text{L de disolución}}$	Útil en estequiometría; medida por volumen	Dependiente de la temperatura; debe conocerse la densidad para encontrar la masa del disolvente
Fracción molar (*X*)	ninguna	Independiente de la temperatura; útil en aplicaciones especiales	Medida por masa; debe conocerse la densidad para convertir a molaridad
% en masa	%	Independiente de la temperatura; útil para cantidades pequeñas	Medida por masa; debe conocerse la densidad para convertir a molaridad
Molalidad (*m*)	$\frac{\text{moles de soluto}}{\text{kg de disolvente}}$	Independiente de la temperatura; útil en aplicaciones especiales	Medida por masa; debe conocerse la densidad para convertir a molaridad

EJEMPLO RESUELTO 11.4

CÁLCULO DE LA MOLALIDAD DE UNA DISOLUCIÓN

¿Cuál es la molalidad que se obtiene al disolver 1.45 g de azúcar de mesa (sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$) en 30.0 mL de agua? La masa molar de la sacarosa es de 342.3 g/mol.

ESTRATEGIA

La molalidad representa los moles de soluto por kilogramo de disolvente. Por ello, se necesita calcular cuántos moles hay en 1.45 g de sacarosa y cuántos kilogramos hay en 30.0 mL de agua.

SOLUCIÓN

Los moles de sacarosa se obtienen:

$$1.45 \text{ g de sacarosa} \times \frac{1 \text{ mol de sacarosa}}{342.3 \text{ g de sacarosa}} = 4.24 \times 10^{-3} \text{ moles de sacarosa}$$

Como la densidad del agua es de 1.00 g/mL, 30.0 mL de agua tienen una masa de 30.0 g o 0.0300 kg. En consecuencia, la molalidad de la disolución es

$$\text{Molalidad} = \frac{4.24 \times 10^{-3} \text{ moles}}{0.0300 \text{ kg}} = 0.141 \, m$$



Etilenglicol

EJEMPLO RESUELTO 11.5

USO DE LA DENSIDAD PARA CONVERTIR DE MOLALIDAD A MOLARIDAD

El etilenglicol, $C_2H_4(OH)_2$, es un líquido incoloro que se usa como anticongelante en los automóviles. Si la densidad a 20 °C de una disolución 4.028 *m* de eltilenglicol en agua es de 1.0241 g/mL, ¿cuál es la molaridad de la disolución? La masa molar del etilenglicol es de 62.07 g/mol.

ESTRATEGIA

Una disolución 4.028 *m* de etilenglicol en agua contiene 4.028 moles de etilenglicol por kilogramo de agua. Para encontrar la molaridad de la disolución se necesita calcular los moles de soluto por volumen (litros) de disolución. A la vez, el volumen se obtiene de la masa de la disolución empleando la densidad como factor de conversión.

SOLUCIÓN

La masa de la disolución es la suma de las masas del soluto y el disolvente. Si se supone que se emplea 1.000 kg de disolvente para disolver 4.028 moles de etilenglicol, la masa de éste es

$$\text{Masa de etilenglicol} = 4.028 \text{ moles} \times 62.07 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 250.0 \text{ g}$$

La disolución de estos 250.0 g de etilenglicol en 1.000 kg (o 1000 g) de agua da la masa total de la disolución:

$$\text{Masa de la disolución} = 250.0 \text{ g} + 1000 \text{ g} = 1250 \text{ g}$$

El volumen de la disolución se obtiene a partir de su masa utilizando la densidad como factor de conversión:

$$\text{Volumen de la disolución} = 1250 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mL}}{1.0241 \text{ g}} = 1221 \text{ mL} = 1.221 \text{ L}$$

La molaridad de la disolución son los moles de soluto divididos entre el volumen de la disolución:

$$\text{Molaridad de la disolución} = \frac{4.028 \text{ moles}}{1.221 \text{ L}} = 3.299 \text{ M}$$

EJEMPLO RESUELTO 11.6

USO DE LA DENSIDAD PARA CONVERTIR LA MOLARIDAD A OTRAS MEDIDAS DE CONCENTRACIÓN

Una disolución 0.750 M de H_2SO_4 en agua tiene una densidad de 1.046 g/mL a 20 °C. ¿Cuál es la concentración de esta disolución en **a)** fracción molar, **b)** porcentaje en masa y **c)** molalidad? La masa molar del H_2SO_4 es de 98.1 g/mol.

ESTRATEGIA Y SOLUCIÓN

a) Se elige una cantidad arbitraria de disolución que haga fáciles los cálculos, digamos, 1.00 L. Como la concentración de la disolución es de 0.750 moles/L y la densidad es de 1.046 g/mL (o 1.046 kg/L), 1.00 L de disolución contiene 0.750 moles (73.6 g) de H_2SO_4 y tiene una masa de 1.046 kg:

$$\text{Moles de } H_2SO_4 \text{ en 1.00 L disolución} = 0.750 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 1.00 \text{ L} = 0.750 \text{ moles}$$

$$\text{Masa de } H_2SO_4 \text{ en 1.00 L de disolución} = 0.750 \text{ moles} \times 98.1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 73.6 \text{ g}$$

$$\text{Masa de 1.00 L de disolución} = 1.00 \text{ L} \times 1.046 \frac{\text{kg}}{\text{L}} = 1.046 \text{ kg}$$

Al restar la masa del H_2SO_4 de la masa total de la disolución, se obtiene 0.972 kg de agua, o 54.0 moles en 1.00 L de disolución:

$$\text{Masa de } H_2O \text{ en 1.00 L de disolución} = (1.046 \text{ kg}) - (0.0736 \text{ kg}) = 0.972 \text{ kg } H_2O$$

$$\text{Moles de } H_2O \text{ en 1.00 L de disolución} = 972 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{18.0 \text{ g}} = 54.0 \text{ moles de } H_2O$$

continúa en la siguiente página

Así, la fracción molar de H_2SO_4 es

$$X_{H_2SO_4} = \frac{0.750 \text{ moles } H_2SO_4}{0.750 \text{ moles } H_2SO_4 + 54.0 \text{ moles } H_2O} = 0.0137$$

b) La concentración en porcentaje en masa se determina a partir de los cálculos en el inciso a):

$$\% \text{ en masa de } H_2SO_4 = \frac{0.0736 \text{ kg } H_2SO_4}{1.046 \text{ kg total}} \times 100\% = 7.04\%$$

c) La molalidad de la disolución también se determina con los cálculos del inciso a). Como 0.972 kg de agua tienen 0.750 moles de H_2SO_4 disuelto en ella, en 1.00 kg de agua habría 0.772 moles de H_2SO_4 disuelto:

$$1.00 \text{ kg } H_2O \times \frac{0.750 \text{ moles } H_2SO_4}{0.972 \text{ kg } H_2O} = 0.772 \text{ moles } H_2SO_4$$

Es decir, la molalidad de la disolución de ácido sulfúrico es 0.772 *m*.

PROBLEMA 11.6 ¿Cuál es la molalidad de una disolución que se prepara disolviendo 0.385 g de colesterol, $C_{27}H_{46}O$, en 40.0 g de cloroformo, $CHCl_3$? ¿Cuál es la fracción molar del colesterol en la disolución?

PROBLEMA 11.7 ¿Qué masa (en gramos) de una disolución 0.500 *m* de acetato de sodio, CH_3CO_2Na, en agua se emplearía para obtener 0.150 mol de acetato de sodio?

PROBLEMA 11.8 La densidad a 20 °C de una disolución 0.258 *m* de glucosa en agua es de 1.0173 g/mL y la masa molar de la glucosa es de 180.2 g. ¿Cuál es la molaridad de la disolución?

PROBLEMA 11.9 La densidad a 20 °C de una disolución 0.500 M de ácido acético en agua es de 1.0042 g/mL. ¿Cuál es la molalidad de la disolución? La masa molar del ácido acético, CH_3CO_2H, es de 60.05 g.

PROBLEMA 11.10 Suponga que el agua del mar es una disolución acuosa al 3.50% en masa de NaCl. ¿Cuál es la molalidad del agua marina?

11.4 ALGUNOS FACTORES QUE AFECTAN LA SOLUBILIDAD

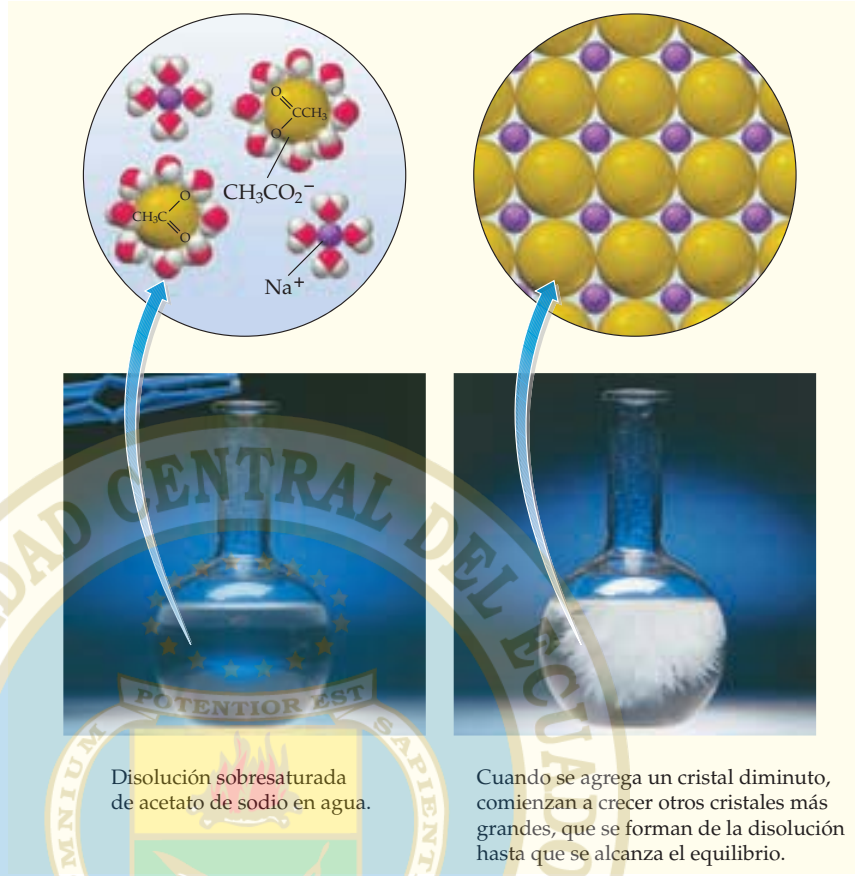
Si se tiene NaCl sólido y se le agrega agua, al principio la disolución ocurre con rapidez, pero se hace más lenta a medida que se agrega más NaCl. Con el tiempo, la disolución se detiene porque se alcanza un equilibrio dinámico en el que el número de iones Na^+ y Cl^- que salen del cristal y pasan a la disolución es igual al número de iones que regresan de la disolución al cristal. En ese punto se dice que la disolución está **saturada**.

$$\text{Soluto} + \text{Disolvente} \underset{\text{cristalizar}}{\overset{\text{disolver}}{\rightleftharpoons}} \text{Disolución}$$

Observe que esta definición requiere que la disolución saturada esté en *equilibrio* con el sólido no disuelto. Las sustancias que son más solubles a altas temperaturas que a bajas en ocasiones forman lo que se denomina disoluciones **sobresaturadas**, que contienen una cantidad de soluto mayor que la de equilibrio. Por ejemplo, cuando se prepara una disolución saturada de acetato de sodio a alta temperatura y luego se enfría con lentitud, resulta una disolución sobresaturada, como se ilustra en la figura 11.5. Sin embargo, esa disolución es inestable y la solidificación ocurre cuando se agrega un cristal diminuto de acetato de sodio que inicia la cristalización.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1826 QUITO

FIGURA 11.5
Cristalización en una disolución sobresaturada.

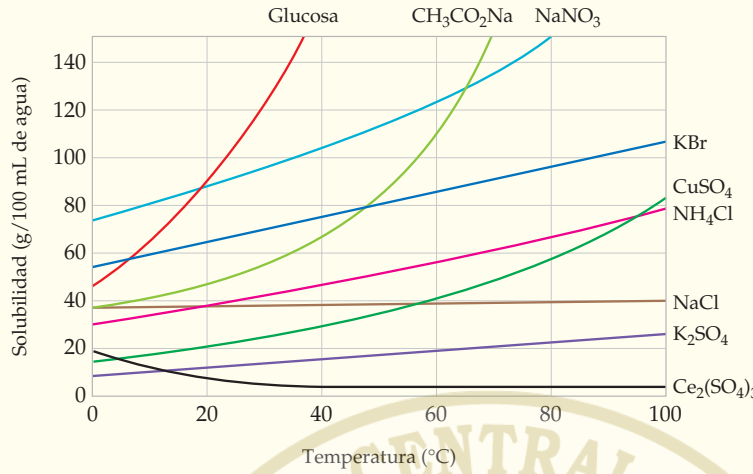


Efecto de la temperatura sobre la solubilidad

La cantidad de soluto por unidad de disolvente que se necesita para formar una disolución saturada, a una cierta temperatura, se llama **solubilidad**. Igual que los puntos de fusión y de ebullición, la solubilidad de una sustancia en un disolvente dado es una propiedad física característica de esa sustancia. Sustancias diferentes poseen solubilidades muy distintas, como se observa en la figura 11.6. Por ejemplo, el cloruro de sodio tiene una solubilidad de 36.0 g/100 mL de agua a 20 °C, y el nitrato de sodio, una de 87.6 g/100 mL de agua a 20 °C. En ocasiones, en particular cuando están implicados dos líquidos, el disolvente y el soluto son **miscibles**, lo que significa que son solubles mutuamente en cualquier proporción. Ejemplo de ello es la disolución de alcohol etílico en agua.

Las solubilidades dependen de la temperatura, por lo que debe reportarse a qué temperatura se realiza una medición específica. Como indica la figura 11.6, no hay una correlación obvia entre la estructura y la solubilidad o entre la solubilidad y la temperatura. Las solubilidades de la mayoría de los sólidos iónicos y moleculares aumentan con el incremento de temperatura, aunque las de otros (NaCl) casi no sufren cambios y las de otros más [$Ce_2(SO_4)_3$] disminuyen.

El efecto de la temperatura en la solubilidad de los gases es más predecible que el que produce en la solubilidad de los sólidos. La mayoría de los gases (el helio es la única excepción común) se hacen menos solubles en agua a medida que aumenta la temperatura (figura 11.7). Una consecuencia de esta disminución de la solubilidad es que las bebidas carbonatadas burbujean continuamente conforme se calientan a la temperatura ambiente tras haber sido refrigeradas. Pierden con rapidez tanto CO_2 disuelto que se hacen "ligeras". Una consecuencia mucho más importante es el peligro que representa para la vida acuática la disminución de la concentración del oxígeno disuelto en el agua de lagos y ríos cuando se descarga agua caliente de las plantas industriales, efecto que se conoce como contaminación térmica.



La mayoría de las sustancias se hacen más solubles a medida que aumenta la temperatura, aunque es frecuente que la relación exacta sea compleja y no lineal.

FIGURA 11.6
Solubilidades de sólidos comunes en agua en función de la temperatura.

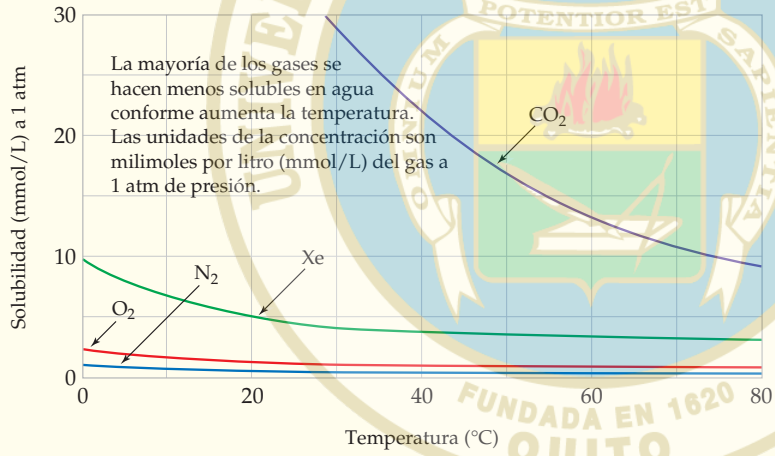


FIGURA 11.7
Solubilidades de ciertos gases en agua en función de la temperatura.

Efecto de la presión sobre la solubilidad

La presión prácticamente no tiene efecto en la solubilidad de líquidos y sólidos, pero sí en la de los gases. De acuerdo con la **ley de Henry**, la solubilidad de un gas en un líquido a una temperatura dada es directamente proporcional a la presión parcial del gas sobre la disolución:

LEY DE HENRY Solubilidad $= k \cdot P$

La constante k en esta expresión es característica de un gas específico y P es la presión parcial del gas sobre la disolución. Si se duplica la presión parcial, se duplica la solubilidad; si se triplica la primera, se triplica la segunda, y así sucesivamente. Las constantes de la ley de Henry por lo general se dan en unidades de mol/(L·atm), y las mediciones se reportan a 25 °C. Observe que a presión parcial del gas, P, de 1 atm la constante de la ley de Henry es numéricamente igual a la solubilidad del gas en moles por litro.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO



▲ Los buzos que ascienden demasiado rápido desarrollan *bends*, una enfermedad por descompresión ocasionada por la formación de burbujas de nitrógeno en la sangre. El tratamiento implica la introducción del buzo en un tanque de alta presión llamado *cámara hiperbárica*, para nivelarlo con lentitud a la presión atmosférica.

El ejemplo más común del comportamiento de la ley de Henry tal vez ocurre cuando se abre una bebida refrescante u otra bebida carbonatada. De inmediato salen de la disolución burbujas de gas porque la presión del CO_2 en el envase disminuye y este compuesto se hace de pronto menos soluble. Un ejemplo más serio de la ley de Henry sucede cuando un buzo de profundidad sube a la superficie demasiado rápido y desarrolla una condición dolorosa que amenaza su vida llamada *bends*. Este mal se desarrolla porque grandes cantidades de nitrógeno se disuelven en la sangre a las elevadas presiones subacuáticas. Cuando el buzo asciende y la presión disminuye con mucha rapidez, se forman burbujas de nitrógeno en la sangre, lo que bloquea los vasos capilares e inhibe el flujo sanguíneo. Esta condición se puede prevenir si se utiliza para respirar una mezcla de oxígeno/helio en vez de aire (oxígeno/nitrógeno), pues el helio es mucho menos soluble en la sangre que el nitrógeno.

A nivel molecular, el incremento de la solubilidad de un gas con el aumento de la presión ocurre por el cambio en la posición de equilibrio entre el gas disuelto y el no disuelto. A una presión dada, se establece un equilibrio en el que números iguales de partículas de gas entran y salen de la disolución. Sin embargo, cuando la presión se incrementa, son más las partículas forzadas a entrar a la disolución que las que la abandonan, por lo que la solubilidad del gas aumenta hasta que se establece un nuevo equilibrio (figura 11.8).



FIGURA 11.8
Vista molecular de la ley de Henry.

EJEMPLO RESUELTO 11.7

USO DE LA LEY DE HENRY PARA CALCULAR LA SOLUBILIDAD DE UN GAS

La constante de la ley de Henry del bromuro de metilo (CH_3Br), un gas usado como agente fumigador de suelos, es de $k = 0.159$ mol/(L·atm) a 25 °C. ¿Cuál es la solubilidad (en mol/L) del bromuro de metilo en agua a 25 °C y una presión parcial de 125 mm Hg?

ESTRATEGIA

De acuerdo con la ley de Henry, la solubilidad de un gas en agua es igual a $k \cdot P$.

SOLUCIÓN

$$k = 0.159 \text{ moles/(L} \cdot \text{atm)}$$

$$P = 125 \text{ mm Hg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} = 0.164 \text{ atm}$$

$$\text{Solubilidad} = k \cdot P = 0.159 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{atm}} \times 0.164 \text{ atm} = 0.0261 \text{ M}$$

La solubilidad del bromuro de metilo en agua a presión parcial de 125 mm Hg, es de 0.0261 M.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR ESTO
FUNDADA EN 1826
QUITO

PROBLEMA 11.11 La solubilidad del CO_2 en agua es de 3.2×10^{-2} M a 25 °C y presión de 1 atm. ¿Cuál es la constante de solubilidad de la ley de Henry para ese compuesto en moles/(L·atm)?

PROBLEMA 11.12 La presión parcial del CO_2 en el aire es aproximadamente igual a 4.0×10^{-4} atm. Use la constante de la ley de Henry que calculó en el problema 11.11 para encontrar la concentración del CO_2 en:

a) una lata de bebida refrescante con una presión del CO_2 de 2.5 atm a 25 °C

b) un envase de refresco que se abre a la atmósfera a 25 °C

11.5 COMPORTAMIENTO FÍSICO DE LAS DISOLUCIONES: PROPIEDADES COLIGATIVAS

El comportamiento de las disoluciones es similar en términos cualitativos al de los disolventes puros, aunque distinto en el sentido cuantitativo. El agua pura hierve a 100.0 °C y se congela a 0.0 °C, por ejemplo, pero una disolución 1.00 *m* (molal) de NaCl en agua hierve a 101.0 °C y se congela a −3.7 °C.

El punto de ebullición más alto y el de congelación más bajo que se observan en una disolución, en comparación con un disolvente puro, son ejemplos de las **propiedades coligativas**, aquellas que dependen de la cantidad de un soluto disuelto, pero no de su identidad química. El término *coligativas* significa "reunidas en una colección" y se emplea porque la responsable de los efectos observados es una "colección" de partículas de soluto. Otras propiedades coligativas son la presión de vapor más baja para una disolución en comparación con la del disolvente puro, y la *ósmosis*, que es la migración del disolvente y otras partículas pequeñas a través de una membrana semipermeable.

Al comparar las propiedades de un disolvente puro con las de una disolución...

Propiedades coligativas:
- La presión de vapor de la disolución es más baja.
- El punto de ebullición de la disolución es más alto.
- El punto de congelación (o fusión) de la disolución es más bajo.
- La disolución da lugar a la ósmosis, que es la migración de moléculas del disolvente a través de una membrana semipermeable cuando el disolvente y la disolución están separados por la membrana.

En las secciones 11.6 a 11.8 se estudiarán con más detalle cada una de las cuatro propiedades coligativas.

11.6 DISMINUCIÓN DE LA PRESIÓN DE VAPOR DE LAS DISOLUCIONES: LEY DE RAOULT

Recuerde, de la sección 10.5, que en un recipiente cerrado un líquido está en equilibrio con su vapor, de manera que la presión que ejerce éste se conoce como **presión de vapor**. Sin embargo, cuando se compara la presión de vapor de un disolvente puro con la de una disolución a la misma temperatura, se encuentra que los dos valores son diferentes. Si el soluto no es volátil y no tiene por sí mismo una presión de vapor apreciable, como ocurre cuando un sólido se disuelve, entonces la presión de vapor de la disolución siempre es más baja que la del disolvente puro. Si el soluto *es* volátil y tiene presión de vapor significativa por sí mismo, es frecuente que exista una mezcla de los dos líquidos, con lo que la presión de vapor de la mezcla es intermedia entre las presiones de vapor de los dos líquidos puros.

Recuerde...

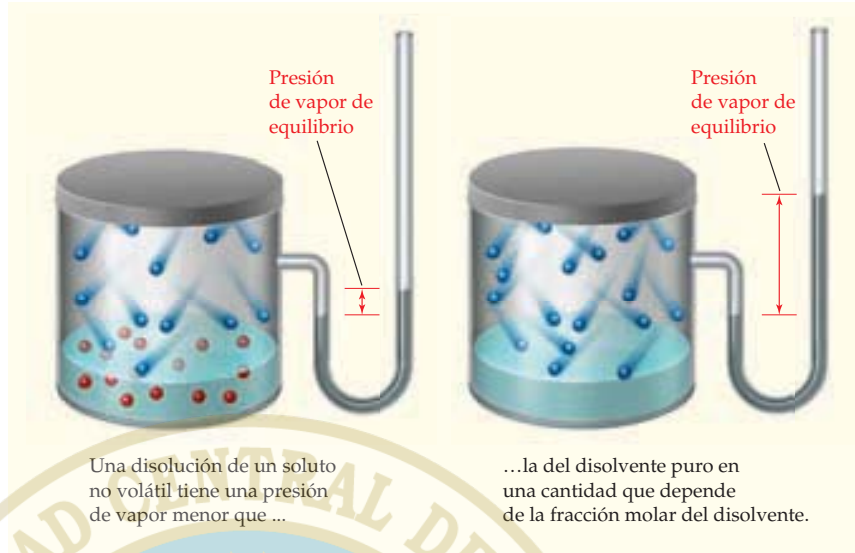
En equilibrio, la velocidad de evaporación del líquido a vapor es igual a la velocidad de condensación de vapor a líquido. La **presión de vapor** resultante es la presión parcial del gas en equilibrio.

(Sección 10.5)

Disoluciones con un soluto no volátil

Es fácil demostrar con manómetros que la disolución de un soluto no volátil tiene una presión de vapor más baja que la del disolvente puro (figura 11.9). De manera alternativa, se obtiene el mismo efecto si se compara la velocidad de evaporación de un disolvente

FIGURA 11.9
Presión de vapor de equilibrio de las disoluciones.



puro con la de una disolución. Una disolución se evapora siempre con más lentitud que un disolvente puro, porque su presión de vapor es menor, por lo que sus moléculas escapan con menos facilidad.

De acuerdo con la **ley de Raoult**, la presión de vapor de una disolución que contiene un soluto no volátil es igual a la presión de vapor del disolvente puro multiplicada por la fracción molar del disolvente. Es decir,

LEY DE RAOULT $P_{\text{disoln}} = P_{\text{disolv}} \times X_{\text{disolv}}$

donde P_{disoln} es la presión de vapor de la disolución, P_{disolv} es la presión de vapor del disolvente puro a la misma temperatura, y X_{disolv} es la fracción molar del disolvente en la disolución.

Por ejemplo, tomemos una disolución de 1.00 mol de glucosa en 15.0 moles de agua a 25 °C. La presión de vapor del agua pura a 25 °C es de 23.76 mm Hg, en tanto la fracción molar del agua en la disolución es de 15.0 moles/(1.0 mol + 15.0 moles) = 0.938. Así, la ley de Raoult pronostica una presión de vapor para la disolución de 23.76 mm Hg × 0.938 = 22.3 mm Hg, que corresponde a una presión de vapor menor, ΔP_{disoln}, de 1.5 mm Hg:

$$P_{\text{disoln}} = P_{\text{disolv}} \times X_{\text{disolv}} = 23.76 \text{ mm Hg} \times \frac{15.0 \text{ moles}}{1.00 \text{ mol} + 15.0 \text{ moles}} = 22.3 \text{ mm Hg}$$

$$\Delta P_{\text{disoln}} = P_{\text{disolv}} - P_{\text{disoln}} = 23.76 \text{ mm Hg} - 22.3 \text{ mm Hg} = 1.5 \text{ mm Hg}$$

De manera alternativa, la cantidad que disminuye la presión de vapor se calcula multiplicando la fracción molar del *soluto* por la presión de vapor del disolvente puro. Es decir,

$$\Delta P_{\text{disoln}} = P_{\text{disolv}} \times X_{\text{soluto}} = 23.76 \text{ mm Hg} \times \frac{1.00 \text{ mol}}{1.00 \text{ mol} + 15.0 \text{ moles}}$$
$$= 1.5 \text{ mm Hg}$$

Si una sustancia iónica como el NaCl es el soluto, hay que calcular las fracciones molares con base en la concentración total de *partículas* del soluto (iones), en vez de las unidades fórmula del NaCl. Por ejemplo, una disolución 1.00 molar de NaCl en 15.0 moles de agua a 25 °C contiene 2.00 moles de partículas disueltas, suponiendo una diso-

ciación completa, lo que da por resultado una fracción molar de 0.882 para el agua y una presión de vapor de la disolución de 21.0 mm Hg.

$$X_{\text{agua}} = \frac{15.0 \text{ moles } H_2O}{1.00 \text{ mol } Na^+ + 1.00 \text{ mol } Cl^- + 15.0 \text{ moles } H_2O} = 0.882$$

$$P_{\text{disoln}} = P_{\text{disolv}} \times X_{\text{disolv}} = 23.76 \text{ mm Hg} \times 0.882 = 21.0 \text{ mm Hg}$$

Observe que debido a que la fracción molar del agua es menor en la disolución de NaCl que en la disolución de glucosa, la presión de vapor de la disolución de NaCl es más baja: 21.0 mm Hg, para este compuesto, contra 22.3 mm Hg para la glucosa a 25 °C.

Así como la ley del gas ideal que se estudió en la sección 9.3 se aplica sólo a gases "ideales", la ley de Raoult se aplica sólo a disoluciones ideales. La ley de Raoult modela el comportamiento de la mayoría de las disoluciones reales, aunque surgen desviaciones significativas de lo ideal a medida que se incrementa la concentración del soluto. La ley funciona mejor cuando las concentraciones de soluto son bajas, y cuando las partículas del soluto y el disolvente tienen fuerzas intermoleculares similares.

Si las fuerzas intermoleculares entre las partículas del soluto y las moléculas del disolvente son más débiles que las fuerzas entre las moléculas del disolvente solas, entonces éstas se encuentran unidas con menos fuerza en la disolución, y la presión de vapor es mayor de lo que pronostica la ley de Raoult. Por el contrario, si las fuerzas intermoleculares entre las moléculas del soluto y las del disolvente son más intensas que aquéllas entre las moléculas del disolvente solas, entonces las moléculas del disolvente están unidas con más fuerza en la disolución, y la presión de vapor es menor de lo que se pronostica. Las disoluciones de sustancias iónicas, en particular, con frecuencia tienen una presión de vapor significativamente más baja de lo que se pronostica, porque las fuerzas ion-dipolo entre los iones disueltos y las moléculas polares del agua son muy intensas.

Una complicación adicional consiste en que es raro que las sustancias iónicas se disocien por completo, de manera que es habitual que una disolución de un compuesto iónico contenga menos partículas de las que sugiere su fórmula. El grado real de disociación se expresa como el **factor de van't Hoff (*i*):**

FACTOR DE VAN'T HOFF $$i = \frac{\text{moles de las partículas en disolución}}{\text{moles de solutos disuelto}}$$

Si se toma como ejemplo una disolución de NaCl, el factor de van't Hoff determinado en forma experimental para NaCl 0.05 *m* es de 1.9, lo que significa que cada mol de NaCl sólo da 1.9 moles de partículas, en vez de los 2.0 moles esperados para la disociación completa. De los 1.9 moles de partículas, 0.1 mol es de NaCl no disociado, 0.9 moles son de Cl^- y 0.9 moles son de Na^+. Entonces, en una disolución 0.05 *m*, el NaCl sólo está disociado (0.9/1.0) × 100% = 90% y la disminución de la presión de vapor es menor de lo que se esperaba.

¿Qué es lo que interviene en la disminución de la presión de vapor cuando un soluto no volátil se disuelve en un disolvente? Como ya se dijo muchas veces, un proceso físico como el de la evaporación de un líquido a gas va acompañado de un cambio de energía libre, $\Delta G_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} - T\Delta S_{\text{vap}}$. Cuanto más negativo sea el valor de ΔG_{vap} más se favorece el proceso de evaporación. Entonces, si queremos comparar la facilidad de evaporación de un disolvente puro con la que tiene en disolución, hay que comparar los signos y las magnitudes relativas de los términos ΔH_{vap} y ΔS_{vap} en los dos casos.

La evaporación de un líquido a gas se ve desfavorecida por la entalpía (ΔH_{vap} positivo) ya que se requiere energía para vencer las atracciones intermoleculares en el líquido. Sin embargo, al mismo tiempo la entropía (ΔS_{vap} positiva) favorece la evaporación, porque la aleatoriedad molecular se incrementa cuando las moléculas pasan del estado líquido al gaseoso.

Los calores de vaporización de un disolvente puro y en disolución son similares, ya que en ambos casos se deben vencer fuerzas intermoleculares parecidas para que las moléculas del disolvente escapen del líquido. Sin embargo, las entropías de vaporización para un disolvente puro y uno en disolución *no* son similares. Como un disolvente en disolución tiene más aleatoriedad molecular y mayor entropía que uno puro, el cambio de entropía, al pasar de líquido a vapor, es menor para el disolvente en disolución que para

el puro. Entonces, al restar un $T\Delta S_{vap}$ más pequeño de ΔH_{vap} se obtiene un ΔG_{vap} mayor (menos negativo) para la disolución. Como resultado, la evaporación se ve menos favorecida para la disolución y la presión de vapor de ésta en equilibrio es menor (figura 11.10).

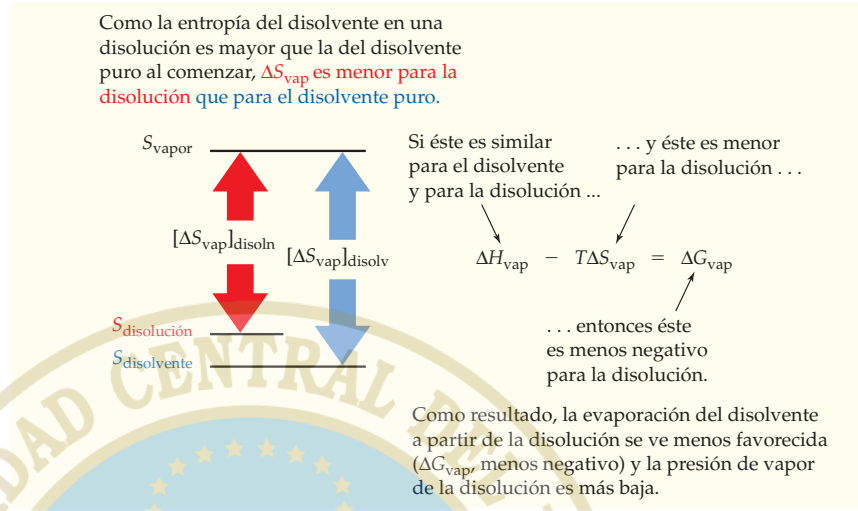


FIGURA 11.10
La menor presión de vapor de una disolución, en relación con la del disolvente puro, se debe a la diferencia en sus entropías de vaporización, ΔS_{vap}.

EJEMPLO RESUELTO 11.8

CÁLCULO DE LA PRESIÓN DE VAPOR DE UNA DISOLUCIÓN

¿Cuál es la presión de vapor (en mm Hg) de una disolución que se prepara disolviendo 18.3 g de NaCl en 500.0 g de H_2O a 70 °C, si se supone **a)** disociación completa y **b)** un factor de van't Hoff de 1.9? La presión de vapor del agua a 70 °C es de 233.7 mm Hg.

ESTRATEGIA

De acuerdo con la ley de Raoult, la presión de vapor de una disolución es igual a la presión de vapor del disolvente puro multiplicada por la fracción molar del disolvente en la disolución. Entonces, habrá que encontrar los moles de disolvente y soluto, así como calcular la fracción molar del disolvente.

SOLUCIÓN

a) En primer lugar, se utiliza la masa molar para calcular los moles de NaCl y H_2O.

$$\text{Moles de NaCl} = 18.3 \text{ g NaCl} \times \frac{1 \text{ mol NaCl}}{58.44 \text{ g NaCl}} = 0.313 \text{ moles de NaCl}$$

$$\text{Moles de } H_2O = 500.0 \text{ g } H_2O \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18.02 \text{ g } H_2O} = 27.75 \text{ moles de } H_2O$$

A continuación se calcula la fracción molar del agua en la disolución. Si se supone que el NaCl se disocia por completo en dos partículas cuando se disuelve en agua, la disolución contiene 0.626 moles de partículas disueltas: 0.313 moles de iones Na^+ y 0.313 moles de iones Cl^-. Así, la fracción molar del agua es

$$\text{Fracción molar del } H_2O = \frac{27.75 \text{ moles}}{0.626 \text{ moles} + 27.75 \text{ moles}} = 0.9779$$

De la ley de Raoult, la presión de vapor de la disolución es

$$P_{disoln} = P_{disolv} \times X_{disolv} = 233.7 \text{ mm Hg} \times 0.9779 = 228.5 \text{ mm Hg}$$

b) Un factor de van't Hoff de 1.9 significa que el NaCl se disocia en forma incompleta y sólo da 1.9 partículas por unidad de fórmula, en vez de 2. De esta forma, la disolución contiene 1.9×0.313 moles = 0.59 moles de partículas disueltas y la fracción molar del agua es

$$\text{Fracción molar del } H_2O = \frac{27.75 \text{ moles}}{0.59 \text{ moles} + 27.75 \text{ moles}} = 0.9792$$

A partir de la ley de Raoult, la presión de vapor de la disolución es

$$P_{disoln} = P_{disolv} \times X_{disolv} = 233.7 \text{ mm Hg} \times 0.9792 = 228.8 \text{ mm Hg}$$

EJEMPLO RESUELTO 11.9

CÁLCULO DE LA DISMINUCIÓN DE LA PRESIÓN DE VAPOR

¿Cuántos gramos de sacarosa deben agregarse a 320 g de agua para disminuir la presión de vapor en 1.5 mm de Hg a 25 °C? La presión de vapor del agua a 25 °C es de 23.8 mm Hg y la masa molar de la sacarosa es de 342.3 g/mol.

ESTRATEGIA

De acuerdo con la ley de Raoult, $P_{\text{disoln}} = P_{\text{disolv}} \times X_{\text{disolv}}$, que se reescribe como $X_{\text{disolv}} = P_{\text{disoln}}/P_{\text{disolv}}$. Esta ecuación se resuelve para encontrar los moles de sacarosa y con ello los gramos.

SOLUCIÓN

En primer lugar, hay que calcular la presión de vapor de la disolución, P_{disoln}, restando la disminución de la presión de vapor de la presión de vapor del disolvente puro, P_{disolv}.

$$P_{\text{disoln}} = 23.8 \text{ mm Hg} - 1.5 \text{ mm Hg} = 22.3 \text{ mm Hg}$$

Ahora, se calcula la fracción molar del agua, X_{disolv}.

$$\text{Como} \qquad P_{\text{disoln}} = P_{\text{disolv}} \times X_{\text{disolv}}$$

$$\text{entonces} \qquad X_{\text{disolv}} = \frac{P_{\text{disoln}}}{P_{\text{disolv}}} = \frac{22.3 \text{ mm Hg}}{23.8 \text{ mm Hg}} = 0.937$$

Esta fracción molar del agua son los moles de agua divididos entre los moles totales de sacarosa más agua:

$$X_{\text{disolv}} = \frac{\text{Moles de agua}}{\text{Total de moles}}$$

Como los moles del agua son

$$\text{Moles de agua} = 320 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{18.0 \text{ g}} = 17.8 \text{ moles}$$

entonces, los moles totales de sacarosa más agua son

$$\text{Total de moles} = \frac{\text{moles de agua}}{X_{\text{disolv}}} = \frac{17.8 \text{ moles}}{0.937} = 19.0 \text{ moles}$$

Se restan los moles del agua de los moles totales, de lo que se obtienen los moles de sacarosa que se necesitan:

$$\text{Moles de sacarosa} = 19.0 \text{ moles} - 17.8 \text{ moles} = 1.2 \text{ moles}$$

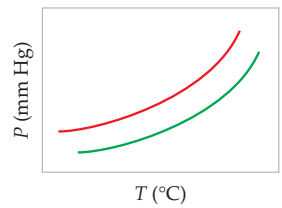
Al convertir los moles a gramos obtenemos la masa de sacarosa que se necesita:

$$\text{Gramos de sacarosa} = 1.2 \text{ moles} \times 342.3 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 4.1 \times 10^2 \text{ g}$$

PROBLEMA 11.13 ¿Cuál es la presión de vapor (en mm Hg) de una disolución que se prepara disolviendo 5.00 g de ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) en 100.00 g de alcohol etílico (C_2H_6O) a 35 °C? La presión de vapor del alcohol etílico a 35 °C es de 100.5 mm Hg.

PROBLEMA 11.14 ¿Cuántos gramos de NaBr deben agregarse a 250 g de agua para bajar la presión de vapor en 1.30 mm Hg a 40 °C, si se supone disociación completa? La presión de vapor del agua a 40 °C es de 55.3 mm Hg.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 11.15 El siguiente diagrama muestra un acercamiento de la región de la curva de presión de vapor para un disolvente puro y una disolución de soluto no volátil. ¿Cuál curva representa al disolvente puro y cuál a la disolución?



Recuerde...

La **ley de Dalton de las presiones parciales** establece que la presión total ejercida por una mezcla de gases en un recipiente, a volumen y temperatura constantes, es igual a la suma de las presiones de cada gas individual en el recipiente.

(Sección 9.5)

Disoluciones con un soluto volátil

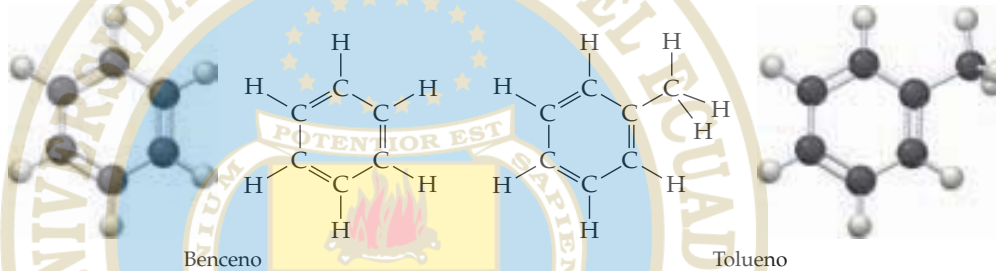
Como se esperaba de la **ley de Dalton de las presiones parciales** (sección 9.5), la presión de vapor total P_{total} de una mezcla de dos líquidos volátiles A y B es la suma de las contribuciones de la presión de vapor de los componentes individuales, P_A y P_B:

$$P_{total} = P_A + P_B$$

Las presiones de vapor individuales, P_A y P_B, se calculan con la ley de Raoult. Es decir, la presión de vapor de A es igual a la fracción molar de A (X_A), multiplicada por la presión de valor de A puro ($P°_A$), mientras la presión de vapor de B es igual a la fracción molar de B (X_B), multiplicada por la presión de vapor de B puro ($P°_B$). De esta forma, la presión de vapor total de la disolución es

$$P_{total} = P_A + P_B = (P°_A \cdot X_A) + (P°_B \cdot X_B)$$

Como ejemplo, tomemos una mezcla de dos líquidos orgánicos similares, benceno (C_6H_6, p eb = 80.1 °C) y tolueno (C_7H_8, p eb = 110.6 °C). El benceno puro tiene una presión de vapor $P°$ = 96.0 mm Hg a 25 °C, en tanto que el tolueno puro tiene $P°$ = 30.3 mm Hg a la misma temperatura. En una mezcla 1:1 molar de los dos, en la que la fracción molar de cada uno es X = 0.500, la presión de vapor de la disolución es de 63.2 mm Hg:



Benceno Tolueno

$$\begin{aligned} P_{total} &= (P°_{benceno})(X_{benceno}) + (P°_{tolueno})(X_{tolueno}) \\ &= (96.0 \text{ mm Hg} \times 0.500) + (30.3 \text{ mm Hg} \times 0.500) \\ &= 48.0 \text{ mm Hg} + 15.2 \text{ mm Hg} = 63.2 \text{ mm Hg} \end{aligned}$$

Observe que la presión de vapor de la mezcla es intermedia entre las presiones de vapor de los dos líquidos puros (figura 11.11).

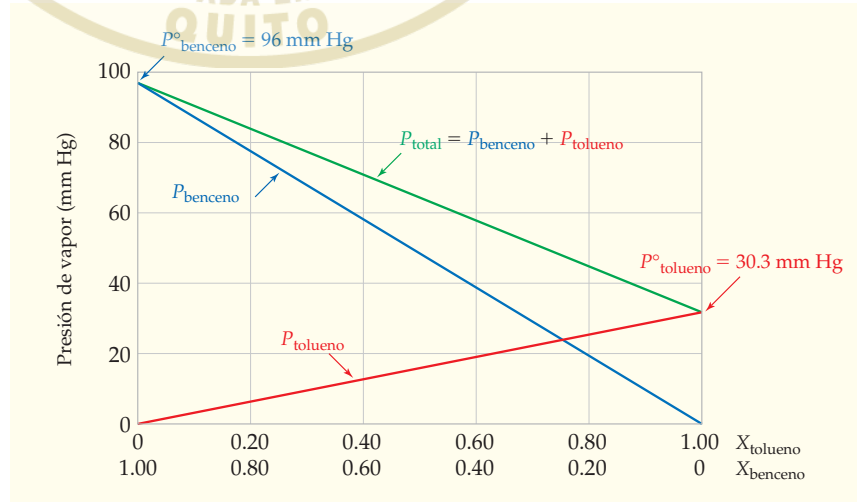


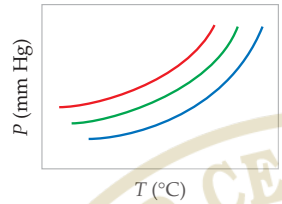
FIGURA 11.11
La presión de vapor de una disolución de los dos líquidos volátiles, benceno y tolueno, a 25 °C, es la suma de las dos contribuciones individuales, cada una calculada con la ley de Raoult.

Como sucede con los solutos no volátiles, la ley de Raoult para una mezcla de líquidos volátiles sólo se aplica a disoluciones ideales. La mayoría de las disoluciones reales tienen un comportamiento que se desvía un poco del ideal, ya sea en forma positiva o negativa, lo que depende de los tipos y las intensidades de las fuerzas intermoleculares presentes en la disolución.

EJEMPLO RESUELTO DE CONCEPTO CLAVE 11.10

INTERPRETACIÓN DE LAS CURVAS DE PRESIÓN DE VAPOR

El siguiente diagrama muestra un acercamiento de la región de las curvas de presión de vapor para dos líquidos puros y una mezcla de ambos. ¿Cuál curva representa a los líquidos puros y cuál a la mezcla?



ESTRATEGIA Y SOLUCIÓN

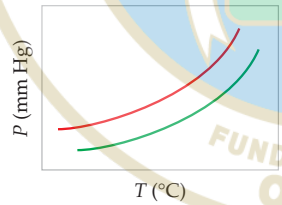
La presión de vapor de una mezcla de dos líquidos volátiles siempre está intermedia entre las presiones de vapor de los dos líquidos puros. De esta forma, las curvas superior (color rojo) e inferior (color azul) representan los líquidos puros y la del medio (color verde), la mezcla.

PROBLEMA 11.16

a) ¿Cuál es la presión de vapor (en mm Hg) de una disolución preparada al disolver 25.0 g de alcohol etílico (C_2H_5OH) en 100.0 g de agua a 25 °C? La presión de vapor del agua pura es de 23.8 mm Hg y la del alcohol etílico es de 61.2 mm Hg a 25 °C.

b) ¿Cuál es la presión de vapor de la disolución si se disuelven 25.0 g de agua en 100.0 g de alcohol etílico a 25 °C?

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 11.17 El siguiente diagrama de fases muestra parte de las curvas de presión de vapor de un líquido puro (curva de color verde) y una disolución del primer líquido con otro volátil (curva de color rojo).



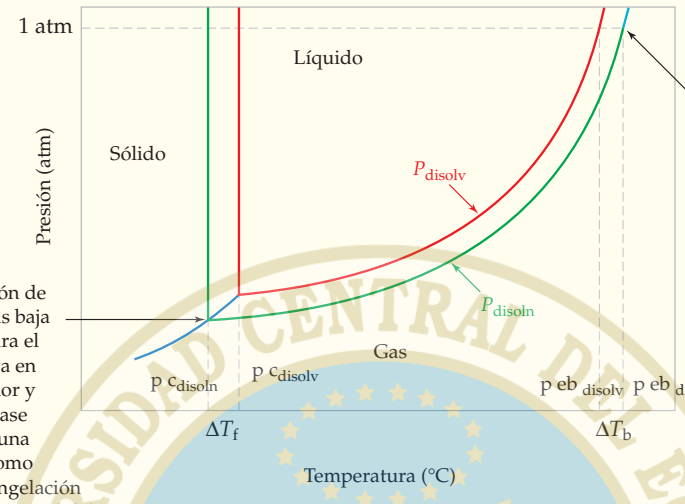
a) El punto de ebullición del segundo líquido, ¿es más alto o más bajo que el del primero?

b) Dibuje en el diagrama la posición aproximada de la curva de presión de vapor para el segundo líquido.

11.7 ELEVACIÓN DEL PUNTO DE EBULLICIÓN Y ABATIMIENTO O DISMINUCIÓN DEL PUNTO DE CONGELACIÓN DE LAS DISOLUCIONES

En la sección 10.5 vimos que la presión de vapor de un líquido se eleva con el aumento de temperatura, y que el líquido hierve cuando su presión de vapor se iguala a la presión atmosférica. Como una disolución de un soluto no volátil tiene una presión de vapor menor que la de un disolvente puro a una temperatura dada, la disolución debe calentarse a una temperatura más alta para que hierva. Además, la menor presión de vapor de la disolución significa que, en un diagrama de fases, la línea de transición de fase líquido/vapor siempre es más baja para la disolución que para el disolvente puro. Como

resultado, la temperatura en el punto triple (T_t) es menor para la disolución, y la línea de transición de fase sólido/líquido cambia a temperatura más baja para la disolución, por lo que ésta debe enfriarse a una temperatura menor para que se congele. La figura 11.12 ilustra la situación descrita.



Como la línea de transición de fase líquido/vapor es más baja para la disolución que para el disolvente, la temperatura en el punto triple, T_t es menor y la línea de transición de fase sólido/líquido cambia a una temperatura más baja. Como resultado, el punto de congelación de la disolución es menor que el del disolvente puro, en una ΔT_f.

Como la línea de presión de vapor de la disolución (verde) es más baja que la del disolvente puro (rojo) a una temperatura dada, la temperatura a la que la presión de vapor alcanza la presión atmosférica es mayor para la disolución que para el disolvente. Así, el punto de ebullición de la disolución es más alto en una ΔT_b.

FIGURA 11.12
Diagramas de fases para un disolvente puro y una disolución de soluto no volátil.

La elevación del punto de ebullición de una disolución respecto del de un disolvente puro depende de la concentración de partículas disueltas, igual que ocurre con la disminución de la presión de vapor. Así, una disolución 1.00 *m* de glucosa en agua hierve a 100.51 °C a 1 atm de presión (0.51 °C más de lo normal), pero una disolución 1.00 *m* de NaCl en agua hierve a 101.02 °C (1.02 °C arriba de lo normal), porque hay dos veces más partículas disueltas (iones) en la disolución de NaCl que en la de glucosa.

El cambio en el punto de ebullición ΔT_b (el subíndice b corresponde a *boiling*, ebullición) para una disolución es

$$\Delta T_b = K_b \cdot m$$

donde *m* es la concentración *molal* (no molar) de las partículas de soluto y K_b es la **constante molal de elevación del punto de ebullición** característica de cada líquido. La concentración debe expresarse en molalidad —moles de partículas de soluto por kilogramo de disolvente— y no en molaridad, ya que la concentración de soluto es independiente de la temperatura. En la tabla 11.4 se dan constantes molales de elevación del punto de ebullición para algunas sustancias comunes.

El abatimiento del punto de congelación de una disolución respecto del de un disolvente puro depende de la concentración de partículas de soluto, igual que ocurre con la elevación del punto de ebullición. Por ejemplo, una disolución 1.00 *m* de glucosa en agua se congela a −1.86 °C y una de NaCl al 1.00 *m* se congela a −3.72 °C. El cambio en el punto de congelación, ΔT_f, para una disolución es (el subíndice f corresponde a *freezing*, congelación)

$$\Delta T_f = K_f \cdot m$$

donde *m* es la concentración molal de las partículas de soluto y K_f es la **constante molal del abatimiento del punto de congelación** característica de cada disolvente. En la tabla 11.4 también se dan algunas constantes molales de abatimiento del punto de congelación.

Igual que pasa con la disminución de la presión de vapor (sección 11.6), la cantidad real de elevación del punto de ebullición y del abatimiento del punto de congelación que se

TABLA 11.4 Constantes molales de elevación del punto de ebullición (K_b) y abatimiento del punto de congelación (K_f) para algunas sustancias comunes.

Sustancia	K_b [(°C · kg)/mol]	K_f [(°C · kg)/mol]
Benceno (C_6H_6)	2.53	5.12
Alcanfor ($C_{10}H_{16}O$)	5.95	37.7
Cloroformo ($CHCl_3$)	3.63	4.70
Éter dietílico ($C_4H_{10}O$)	2.02	1.79
Alcohol etílico (C_2H_6O)	1.22	1.99
Agua (H_2O)	0.51	1.86

observan en una disolución de una sustancia iónica depende del grado de disociación, según indica el factor de van't Hoff. Las fórmulas de la elevación del punto de ebullición y del abatimiento del punto de congelación se modifican con la finalidad de tomar en cuenta la disociación:

$$\Delta T_b = K_b \cdot m \cdot i$$

$$\Delta T_f = K_f \cdot m \cdot i$$

donde m es la concentración molal de las unidades fórmula e i es el factor de van't Hoff

La causa fundamental del aumento del punto de ebullición y la disminución o abatimiento del punto de congelación en las disoluciones es la misma que la disminución de la presión de vapor (sección 11.6): la diferencia de entropía entre el disolvente puro y el disolvente en una solución. En primer lugar, consideremos las elevaciones del punto de ebullición. Sabemos que en el punto de ebullición (T_b) las fases de líquido y vapor están en equilibrio, por lo que la diferencia de energía libre entre las dos fases (ΔG_{vap}) es igual a cero (sección 8.14).

Como $$\Delta G_{vap} = \Delta H_{vap} - T_b \Delta S_{vap} = 0$$

entonces $$\Delta H_{vap} = T_b \Delta S_{vap} \quad \text{y} \quad T_b = \frac{\Delta H_{vap}}{\Delta S_{vap}}$$

Al comparar los calores de vaporización (ΔH_{vap}) para un disolvente puro y para un disolvente en disolución, se observa que los dos valores son similares porque en ambos casos deben vencerse fuerzas intermoleculares parecidas que mantienen unidas a las moléculas del disolvente. Sin embargo, al comparar las entropías de vaporización se observa que los dos valores no son similares. Como el disolvente en una disolución tiene más aleatoriedad molecular que un disolvente puro, el cambio de entropía entre la disolución y el vapor es menor que el que hay entre un disolvente puro y un vapor (figura

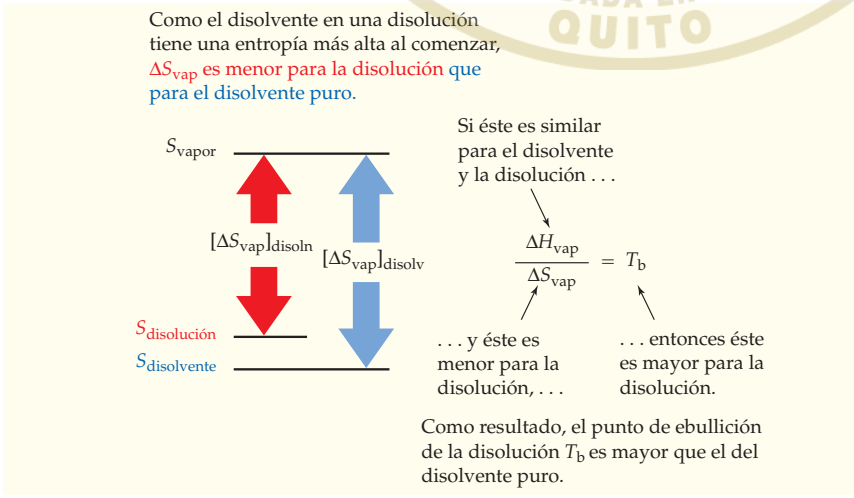


FIGURA 11.13
El aumento del punto de ebullición de una disolución, en relación con el del disolvente puro se debe a la diferencia en sus entropías de vaporización, ΔS_{vap}.

11.13). Pero si ΔS_{vap} es menor para la disolución, entonces T_b debe ser mayor de manera correspondiente. En otras palabras, el punto de ebullición de la disolución (T_b) es más alto que el del disolvente puro.

Hay una explicación similar para el abatimiento del punto de congelación. Sabemos que en el punto de congelación las fases líquida y sólida están en equilibrio, por lo que la diferencia de energía libre entre las fases ($\Delta G_{fusión}$) es igual a cero.

$$\text{Como} \qquad \Delta G_{fusión} = \Delta H_{fusión} - T_f \Delta S_{fusión} = 0$$

$$\text{entonces} \qquad \Delta H_{fusión} = T_f \Delta S_{fusión} \qquad \text{y} \qquad T_f = \frac{\Delta H_{fusión}}{\Delta S_{fusión}}$$

Al comparar el disolvente en una disolución con el disolvente puro, se observa que los calores de fusión ($\Delta H_{fusión}$) son similares porque están implicadas fuerzas intermoleculares parecidas entre las moléculas del disolvente. Sin embargo, las entropías de fusión ($\Delta S_{fusión}$) no son similares. Como el disolvente en una disolución tiene más aleatoriedad molecular que un disolvente puro, el cambio de entropía entre el disolvente en la disolución y el sólido es mayor que el cambio de entropía entre el disolvente puro y el sólido. Con mayor $\Delta S_{fusión}$ en la solución, T_f debe ser correspondientemente menor, lo que significa que el punto de congelación de la disolución (T_f) es menor que el del disolvente puro (figura 11.14).

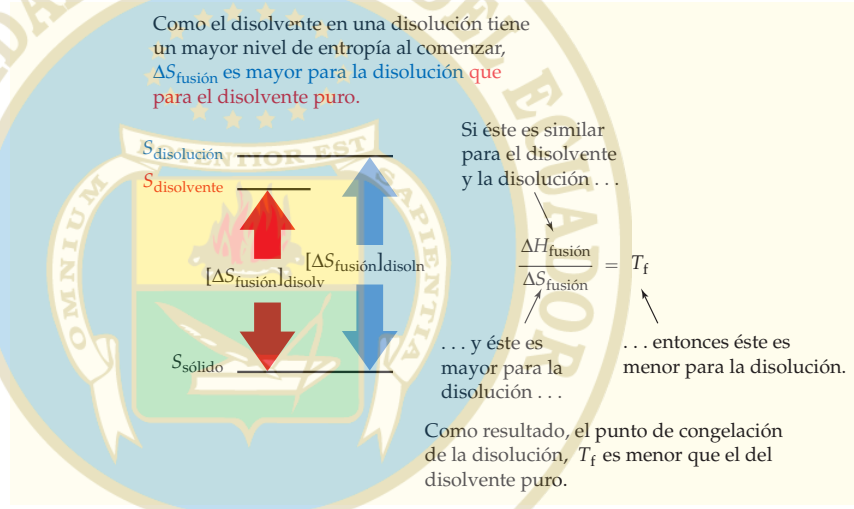


FIGURA 11.14
El menor punto de congelación de una disolución respecto del de un disolvente puro se debe a la diferencia de sus entropías de fusión, $\Delta S_{fusión}$.

EJEMPLO RESUELTO 11.11

USO DE LA ELEVACIÓN DEL PUNTO DE EBULLICIÓN PARA CALCULAR LA MOLALIDAD DE UNA DISOLUCIÓN

¿Cuál es la molalidad de una disolución acuosa de glucosa si su punto de ebullición de la disolución a 1 atm de presión es de 101.27 °C? La constante molal de elevación del punto de ebullición para el agua se indica en la tabla 11.4.

ESTRATEGIA

Se reacomoda la ecuación para la elevación molal del punto de ebullición y se despeja m:

$$\Delta T_b = K_b \cdot m \qquad \text{por lo que} \qquad m = \frac{\Delta T_b}{K_b}$$

donde $K_b = 0.51\ (°C \cdot kg)/mol$ y $\Delta T_b = 101.27\ °C - 100.00\ °C = 1.27\ °C$.

SOLUCIÓN

$$m = \frac{1.27\ °C}{0.51\ \dfrac{°C \cdot kg}{mol}} = 2.5\ \frac{mol}{kg} = 2.5\ m$$

La molalidad de la disolución es 2.5 m.

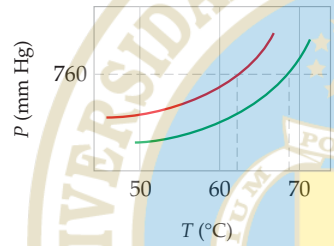
PROBLEMA 11.18 ¿Cuál es el punto de ebullición normal (en °C) de una disolución que se prepara disolviendo 1.50 g de aspirina (ácido acetilsalicílico, $C_9H_8O_4$) en 75.00 g de cloroformo ($CHCl_3$)? El punto de ebullición normal de este compuesto es de 61.7 °C y su K_b se indica en la tabla 11.4.

PROBLEMA 11.19 ¿Cuál es el punto de congelación (en °C) de una disolución que se prepara disolviendo 7.40 g de $MgCl_2$ en 110 g de agua? El valor de K_f para el agua aparece en la tabla 11.4 y el factor de van't Hoff para el $MgCl_2$ es $i = 2.7$.

PROBLEMA 11.20 Si se supone disociación completa, ¿cuál es la molalidad de una disolución acuosa de KBr cuyo punto de congelación es −2.95 °C? La constante molal del abatimiento del punto de congelación del agua se indica en la tabla 11.4.

PROBLEMA 11.21 Cuando se disolvieron 9.12 g de HCl en 190 g de agua, el punto de congelación de la disolución fue de −4.65 °C. ¿Cuál es el valor del factor de van't Hoff para el HCl?

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 11.22 El siguiente diagrama de fases muestra un acercamiento de las fronteras de transición de fase líquido/vapor para el cloroformo puro y una disolución de un soluto no volátil en éste.



a) ¿Cuál es el punto de ebullición aproximado del cloroformo puro?
b) ¿Cuál es la concentración molal aproximada del soluto no volátil? (Para encontrar la K_b del cloroformo, consulte la tabla 11.4).

11.8 ÓSMOSIS Y PRESIÓN OSMÓTICA

Ciertos materiales, incluidos los que constituyen las membranas de las células vivas, son *semipermeables*. Es decir, permiten que el agua y otras moléculas pequeñas pasen por ellas, pero bloquean el paso de moléculas de soluto o iones grandes. Cuando una disolución y un disolvente puro, o dos disoluciones de concentraciones distintas, están separados por la membrana semipermeable adecuada, las moléculas del disolvente pasan a través de ésta por un proceso llamado **ósmosis**. Aunque el paso del disolvente a través de la membrana tiene lugar en ambas direcciones, el paso del lado del disolvente puro al lado de la disolución es más rápido y se ve favorecido. Como resultado, disminuye la cantidad de líquido en el lado de la membrana donde está el disolvente puro, aumenta el volumen del líquido en el lado de la disolución y disminuye la concentración de ésta.

La ósmosis se demuestra con un experimento como el de la figura 11.15, en el que una disolución en el bulbo está separada del disolvente puro en el vaso de precipitados por una membrana semipermeable. El disolvente pasa a través de ésta, del vaso al bulbo, lo que hace que el nivel del líquido en el tubo suba. El aumento de peso del líquido en el tubo genera un incremento de presión que empuja al disolvente de regreso a través de la membrana, hasta que las velocidades de salida y entrada del líquido se igualan, y el nivel del líquido deja de subir. La presión necesaria para alcanzar este equilibrio se denomina **presión osmótica** de la disolución, que se denota con Π (letra griega pi, mayúscula). Las presiones osmóticas pueden ser sumamente altas, aun para disoluciones relativamente diluidas. La presión osmótica de una disolución 0.15 M de NaCl a 25 °C, por ejemplo, es de 7.3 atm, ¡un valor que soportaría una diferencia aproximada en el nivel del agua de 250 pies!



▲ Cuando un pepino se sumerge en agua salada (arriba), se arruga y se reduce de tamaño (abajo) porque la presión osmótica extrae agua de sus células.

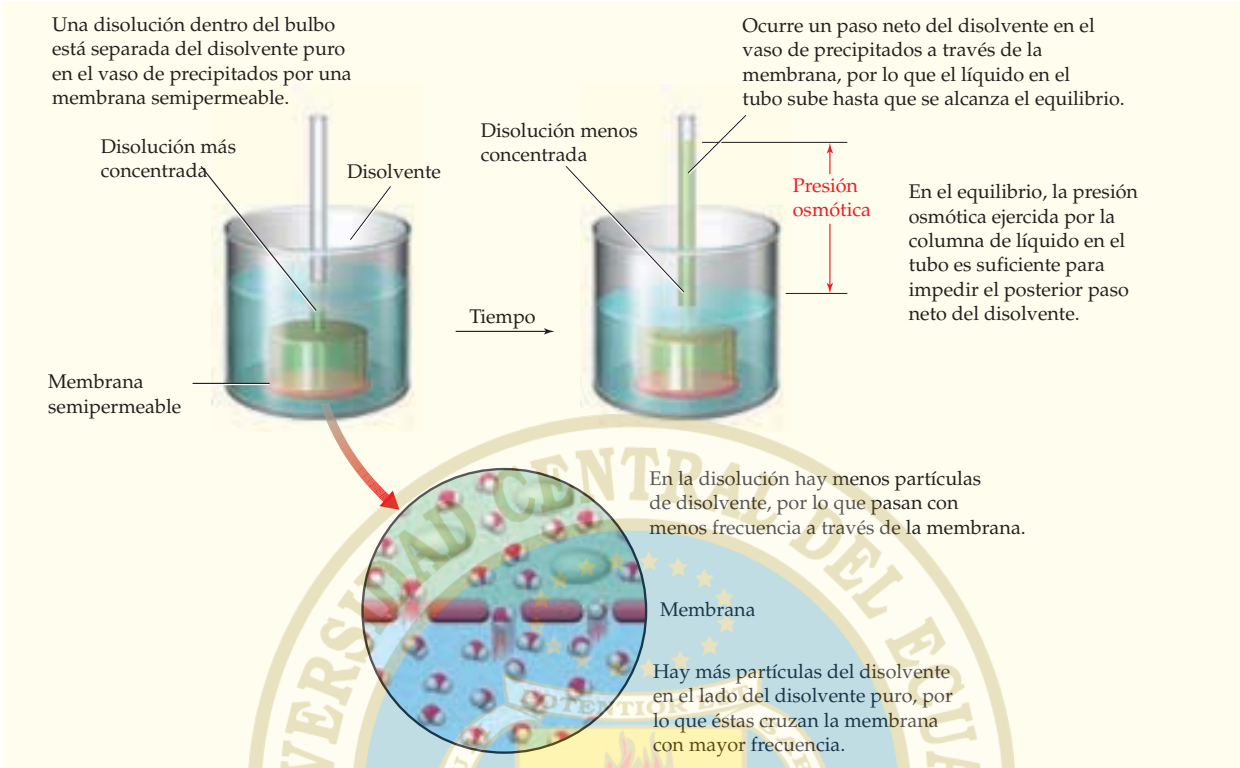


FIGURA 11.15
El fenómeno de ósmosis.

La presión osmótica en el equilibrio depende de la concentración de partículas de soluto en la disolución, de acuerdo con la ecuación

$$\Pi = MRT$$

donde M es la concentración molar de partículas de soluto, R es la constante de los gases [0.082 06 (L · atm)/(K · mol)], y T es la temperatura en kelvin. Por ejemplo, una disolución 1.00 M de glucosa en agua a 300 K tiene una presión osmótica de 24.6 atm:

$$\Pi = MRT = \left(1.00\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)\left(0.082\ 06\ \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right)(300\ \text{K}) = 24.6\ \text{atm}$$

Observe que la concentración del soluto está dada en *molaridad* cuando se calcula la presión osmótica en vez de la molalidad. Como las mediciones de la presión osmótica se efectúan a la temperatura específica dada en la ecuación $\Pi = MRT$, no es necesario expresar la concentración en unidades independientes de la temperatura tales como la molalidad.

La ósmosis, igual que todas las propiedades coligativas, es resultado de un incremento favorable en la entropía del disolvente puro, a medida que pasa a través de la membrana y se mezcla con la disolución. La ósmosis también se explica a nivel molecular, si se observa que las moléculas en el lado de la membrana donde está el disolvente, gracias a su mayor concentración, se acercan a ésta con un poco más de frecuencia que las del lado de la disolución, por lo que la cruzan más veces (figura 11.15).

EJEMPLO RESUELTO 11.12

CÁLCULO DE LA PRESIÓN OSMÓTICA DE UNA DISOLUCIÓN

La concentración total de las partículas disueltas dentro de los glóbulos rojos de la sangre es 0.30 M, aproximadamente, en tanto que la membrana que los rodea es semipermeable. ¿Cuál sería la presión osmótica (en atmósferas) dentro de los glóbulos si éstos se extrajeran del plasma sanguíneo y se colocaran en agua pura a 298 K?

continúa en la siguiente página

ESTRATEGIA

Si los glóbulos rojos se retiraran del cuerpo y se colocaran en agua pura, ésta pasaría a través de la membrana y ocasionaría un aumento de la presión dentro de los glóbulos. La presión sería

$$\Pi = MRT$$

donde M = 0.30 mol/L, R = 0.082 06 (L · atm)/(K · mol), T = 298 K.

SOLUCIÓN

$$\Pi = \left(0.30\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)\left(0.082\ 06\ \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right)(298\ \text{K}) = 7.3\ \text{atm}$$

El aumento de la presión interior haría que los glóbulos se reventaran.

EJEMPLO RESUELTO 11.13

USO DE LA PRESIÓN OSMÓTICA PARA CALCULAR LA MOLARIDAD DE UNA DISOLUCIÓN

La disolución de una sustancia desconocida en agua a 293 K origina una presión osmótica de 5.66 atm. ¿Cuál es la molaridad de la disolución?

ESTRATEGIA

Se dan los valores de Π y T, pero se necesita despejar M en la ecuación $\Pi = MRT$. Esta ecuación se reacomoda así:

$$M = \frac{\Pi}{RT}$$

donde Π = 5.66 atm, R = 0.082 06 (L · atm)/(K · mol), y T = 293 K.

SOLUCIÓN

$$M = \frac{5.66\ \text{atm}}{\left(0.082\ 06\ \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right)(293\ \text{K})} = 0.235\ \text{M}$$

▶ **PROBLEMA 11.23** ¿Qué presión osmótica (en atmósferas) se esperaría para una disolución 0.125 M de $CaCl_2$ que se separó de agua pura por medio de una membrana semipermeable a 310 K? Suponga una disociación del 100% para el $CaCl_2$.

▶ **PROBLEMA 11.24** Una disolución de una sustancia desconocida en agua a 300 K genera una presión osmótica de 3.85 atm. ¿Cuál es la molaridad de la disolución?

11.9 ALGUNOS USOS DE LAS PROPIEDADES COLIGATIVAS

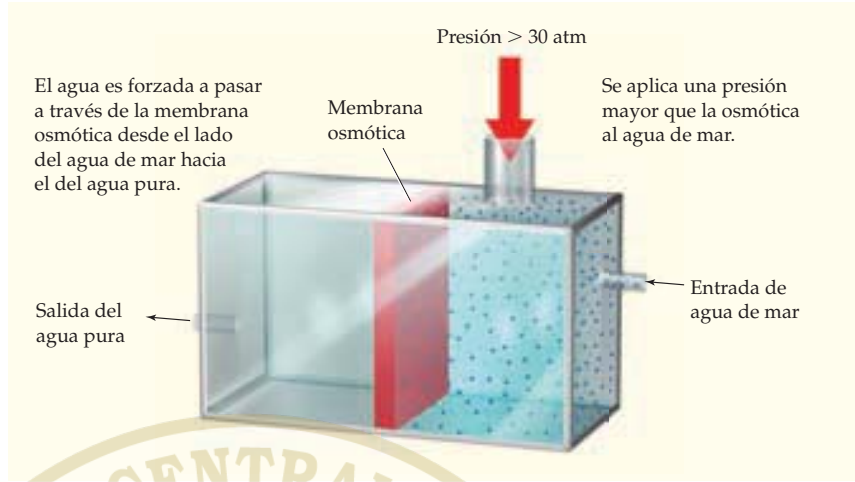
Las propiedades coligativas pueden parecer algo oscuro, aunque en realidad tienen muchos usos prácticos, tanto en los laboratorios químicos como en la vida cotidiana. Por ejemplo, cuando los motociclistas manejan en invierno en lugares donde la nieve se ha fundido, esparcen sal para abatir el punto de congelación del agua. El anticongelante que se agrega a los radiadores de los automóviles y la disolución descongelante que se rocía en las alas de los aviones también funcionan con base en la disminución o abatimiento del punto de congelación del agua. El mismo anticongelante de los automóviles impide que hierva el agua del radiador en verano, porque eleva su punto de ebullición.

Uno de los usos más interesantes de las propiedades coligativas es la desalinización del agua del mar por el proceso llamado *ósmosis inversa*. Cuando el agua pura y el agua de mar se separan por medio de una membrana apropiada, el paso de las moléculas de agua del lado del agua pura hacia el lado de la disolución es más rápido que el movimiento en sentido inverso. Pero a medida que aumenta la presión osmótica, las velocidades de entrada y salida del agua terminan por igualarse a una presión osmótica de aproximadamente 30 atm a 25 °C. Sin embargo, si se aplica una presión *mayor que* 30 atm en el lado de la disolución, entonces se favorece el movimiento a la inversa del agua. El resultado es que se obtiene agua pura del agua del mar (figura 11.16).



▲ Con la desalinización por ósmosis inversa, se obtiene agua dulce del agua del mar.

FIGURA 11.16
Desalinización del agua del mar por ósmosis inversa.



En el laboratorio, las propiedades coligativas en ocasiones se utilizan para determinar la masa molecular de una sustancia desconocida. Para ello se puede utilizar cualquiera de las cuatro propiedades coligativas que se han estudiado, pero los valores más exactos se obtienen de las mediciones de la presión osmótica, porque la magnitud del efecto de la ósmosis es muy grande. Por ejemplo, una disolución 0.0200 M de glucosa en agua a 300 K dará una lectura de presión osmótica de 374.2 mm Hg, valor que se lee con facilidad hasta con cuatro cifras significativas. No obstante, la misma disolución disminuirá el punto de congelación en sólo 0.04 °C, valor que sólo se lee con una cifra significativa. El ejemplo resuelto 11.14 ilustra el modo en que se emplea la presión osmótica para obtener la masa molecular.

EJEMPLO RESUELTO 11.14

USO DE LA PRESIÓN OSMÓTICA PARA CALCULAR LA MASA MOLECULAR DE UN SOLUTO

Una disolución preparada al disolver 20.0 mg de insulina en agua y diluida a un volumen de 5.00 mL, da una presión osmótica de 12.5 mm Hg a 300 K. ¿Cuál es la masa molecular de la insulina?

ESTRATEGIA

Para determinar la masa molecular, se necesita saber los moles de insulina representados por la muestra de 20.0 mg. Para hacerlo, primero se reacomoda la ecuación de la presión osmótica para encontrar la concentración molar de la disolución de insulina, y entonces se multiplica por el volumen de la disolución con la finalidad de obtener los moles de insulina.

SOLUCIÓN

$$\text{Como} \quad \Pi = MRT, \quad \text{entonces} \quad M = \frac{\Pi}{RT}$$

$$M = \frac{12.5 \text{ mm Hg} \times \dfrac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}}{0.082\,06 \dfrac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \times 300 \text{ K}} = 6.68 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Como el volumen de la disolución es 5.00 mL, los moles de insulina son

$$\text{Moles de insulina} = 6.68 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times 5.00 \text{ mL} = 3.34 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

continúa en la siguiente página

Una vez que se conocen la masa y los moles de la insulina, se calcula la masa molar y con ello la masa molecular:

$$\text{Masa molar} = \frac{\text{masa de insulina}}{\text{moles de insulina}} = \frac{0.0200 \text{ g de insulina}}{3.34 \times 10^{-6} \text{ moles de insulina}} = 5990 \text{ g/mol}$$

La masa molecular de la insulina es de 5990 uma.

PROBLEMA 11.25 Una disolución de 0.250 g de naftaleno (bolitas) en 35.00 g de alcanfor abate el punto de congelación en 2.10 °C. ¿Cuál es la masa molar del naftaleno? La constante de abatimiento del punto de congelación para el alcanfor es de 37.7(°C·kg)/mol.

PROBLEMA 11.26 ¿Cuál es la masa molar de la sacarosa (azúcar de mesa) si una disolución que se prepara disolviendo 0.822 g de sacarosa en 300 mL de agua tiene una presión osmótica de 149 mm Hg a 298 K?

11.10 DESTILACIÓN FRACCIONADA DE MEZCLAS DE LÍQUIDOS

Es posible que la aplicación comercial más importante de todas las aplicaciones de las propiedades coligativas ocurra en la refinación de petróleo para obtener gasolina. Las refinerías de petróleo parecen un conjunto enorme de tubos, tanques y torres. No obstante, los tubos sólo sirven para transportar el petróleo o sus productos, en tanto que los tanques sirven sólo para almacenarlos. Es en las torres donde tiene lugar la separación del petróleo crudo en fracciones utilizables. Como se vio en la sección 8.12, el petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos que se refinan por destilación en fracciones diferentes: gasolina simple (p eb 30 a 200 °C), queroseno (p eb 175 a 300 °C) y gasóleo (p eb 275 a 400 °C).

La separación del petróleo en fracciones con puntos de ebullición distintos, llamada **destilación fraccionada**, ocurre cuando se hace hervir una mezcla de líquidos volátiles y se condensan sus vapores. Como el vapor está enriquecido con el componente que tiene la presión de vapor más alta, de acuerdo con la ley de Raoult (sección 11.6), los vapores condensados también están enriquecidos con ese componente, por lo que se puede efectuar una purificación parcial. Si el ciclo ebullición/condensación se repite gran número de veces, se logra la purificación completa del componente líquido más volátil.

Analicemos la separación por destilación fraccionada de una mezcla molar 1:1 de benceno y tolueno. Si se comienza por calentar la mezcla, la ebullición sucede cuando la suma de las presiones de vapor se iguala a la presión atmosférica, es decir, cuando $X \cdot P°_{\text{benceno}} + X \cdot P°_{\text{tolueno}} = 760$ mm Hg. Con la lectura de las curvas de presión de vapor en la figura 11.17 (o el cálculo de los valores con la **ecuación Clausius-Clapeyron**, como



▲ La destilación del petróleo en fracciones, de acuerdo con su punto de ebullición, se lleva a cabo en las grandes torres de las refinerías.

Recuerde...

La **ecuación Clausius–Clapeyron** describe la relación entre la presión de vapor y el calor de vaporización, de acuerdo con la expresión $\ln P_{\text{vap}} = (-\Delta H_{\text{vap}}/R)(1/T) + C$.

(Sección 10.5)

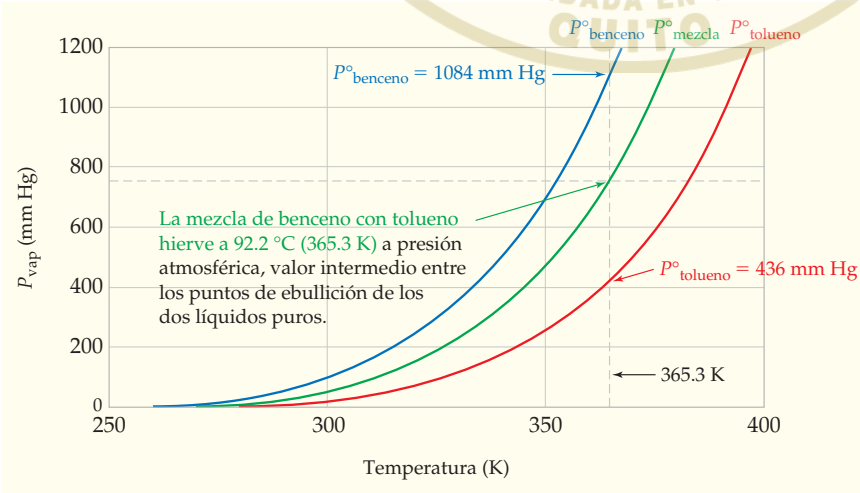


FIGURA 11.17
Curvas de presión de vapor para el benceno puro (azul), tolueno puro (rojo) y una mezcla de ambos (verde).

se estudió en la sección 10.5), se encuentra que la ebullición ocurre a 365.3 K (92.2 °C), donde $P°_{\text{benceno}} = 1084$ mm Hg y $P°_{\text{tolueno}} = 436$ mm Hg:

$$\begin{aligned} P_{\text{mezcla}} &= X \cdot P°_{\text{benceno}} + X \cdot P°_{\text{tolueno}} \\ &= (0.5000)(1084 \text{ mm Hg}) + (0.500)(436 \text{ mm Hg}) \\ &= 542 \text{ mm Hg} + 218 \text{ mm Hg} \\ &= 760 \text{ mm Hg} \end{aligned}$$

Aunque la mezcla *líquida* de inicio de benceno con tolueno tiene una composición molar 1:1, la composición del *vapor* no es 1:1. De la presión de vapor total de 760 mm Hg para la mezcla en ebullición, 542/760 = 71.3% se debe al benceno y 218/760 = 28.7% al tolueno. Si ahora se condensa el vapor, el líquido resultante tiene esta misma composición de 71.3:28.7. Al hervir esta nueva mezcla líquida, la composición del vapor se transforma en 86.4% benceno y 13.6% tolueno. Un tercer ciclo de condensación y ebullición hace que la composición del vapor sea 94.4% benceno y 5.6% tolueno, y así sucesivamente hasta que se alcance el nivel de pureza deseado.

La destilación fraccionada se representa en un diagrama de fases líquido/vapor con la gráfica de temperatura contra composición, como se muestra en la figura 11.18. La región inferior del diagrama representa la fase líquida, y la superior es la fase de vapor. Entre las dos hay una región delgada de equilibrio en la que coexisten líquido y vapor.

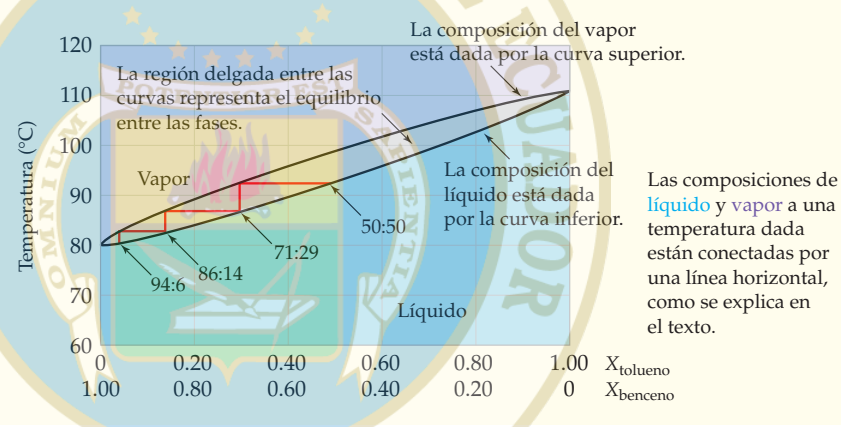


FIGURA 11.18
Diagrama de fases de temperatura contra composición (fracción molar) para una mezcla de benceno y tolueno.

Para comprender la forma en que opera el diagrama, imagine que se comienza con una mezcla 50:50 de benceno y tolueno, la cual se calienta a su punto de ebullición (92.2 °C, en el diagrama). La curva inferior representa la composición del líquido (50:50), pero la superior representa la composición del vapor (aproximadamente 71:29 a 92.2 °C). Los dos puntos están conectados por una línea horizontal corta llamada *línea de unión*, la cual indica que la temperatura es la misma en ambos puntos. Al condensar la mezcla de vapor 71:29 bajando la temperatura, se obtiene una mezcla líquida 71:29, que al calentarse a *su* punto de ebullición (86.6 °C) genera un vapor cuya composición es 86:14, como se representa con otra línea de unión. En esencia, la destilación fraccionada es tan sólo un recorrido por líneas de unión sucesivas, con el número de pasos que sea necesario para alcanzar la pureza que se desea.

En la práctica, los ciclos sucesivos de ebullición y condensación ocurren naturalmente en la columna de destilación, por lo que no hay necesidad de aislar mezclas líquidas en etapas intermedias de purificación. Por lo tanto, la destilación fraccionada es relativamente sencilla de lograr y se utiliza a diario en refinerías, plantas químicas y laboratorios de todo el mundo (figura 11.19).

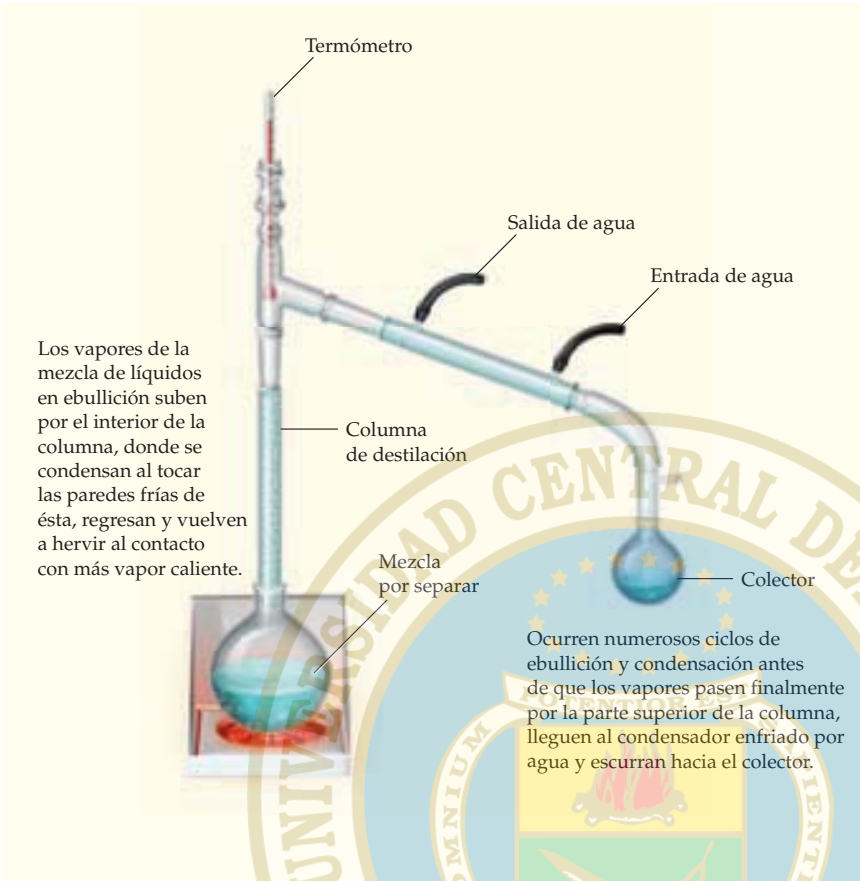
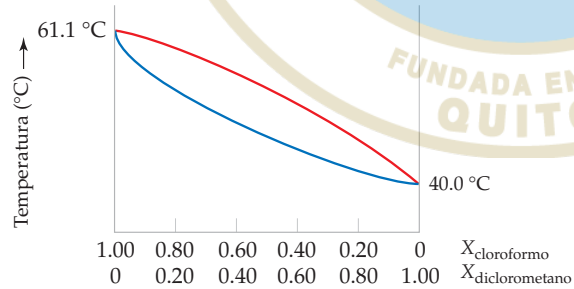


FIGURA 11.19
Equipo de destilación fraccionada que se utiliza en los laboratorios de química.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 11.27 La siguiente gráfica es un diagrama de fases de la temperatura contra la composición de mezclas de dos líquidos, cloroformo y diclorometano.



a) Anote en el diagrama los letreros que correspondan al líquido y al vapor.

b) Suponga que se comienza con una mezcla de 60% de cloroformo y 40% de diclorometano. ¿A qué temperatura aproximada comenzará a hervir la mezcla? Marque como punto *a* en el diagrama la composición del líquido en el punto de ebullición, y como *b* la del vapor en el punto de ebullición.

c) Suponga que el vapor en el punto *b* se condensa y vuelve a hervir. Indique como punto *c* la composición del líquido del vapor condensado y como *d* la del vapor del material que vuelve a hervir.

d) ¿Cuál será la composición aproximada del líquido después de efectuar dos ciclos de ebullición y condensación?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM SCIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Diálisis



▲ La hemodiálisis en este riñón artificial purifica la sangre de pacientes cuyos riñones tienen una disfunción.

El proceso de *diálisis* es similar al de ósmosis, excepto que a través de la membrana semipermeable de diálisis pueden pasar tanto moléculas del disolvente como partículas pequeñas del soluto. Sólo está impedido el paso de partículas grandes coloidales tales como células y moléculas de gran tamaño, por ejemplo, las proteínas. (Es imprecisa la línea que divide con exactitud una molécula "pequeña" de una "grande", pero existen membranas de diálisis con poros de varios tamaños.) Como las proteínas no se dializan, se separan de los iones y las moléculas pequeñas, lo que hace que la diálisis sea un procedimiento valioso para purificar a las proteínas necesarias en estudios de laboratorio.

El uso médico más importante de la diálisis tal vez sea en las máquinas que funcionan como riñones artificiales, en las que se utiliza *hemodiálisis* para purificar la sangre de pacientes cuyos riñones tienen una disfunción. La sangre se desvía del cuerpo y se bombea a través de un tubo de diálisis de celofán suspendido en una disolución cuya fórmula contiene muchos de los componentes del plasma sanguíneo. Estas sustancias —glucosa, NaCl, $NaHCO_3$ y KCl— tienen en la diálisis las mismas concentraciones que en la sangre, por lo que no pasan a través de la membrana de celofán.

Los productos de desecho diminutos, tales como la urea, cruzan la membrana de diálisis desde la sangre hacia la disolución, de donde se retiran, en tanto que las células, las proteínas y otros componentes sanguíneos importantes no atraviesan la membrana en virtud de su tamaño. La disolución limpia se cambia cada dos horas y el tratamiento normal de hemodiálisis dura aproximadamente de cuatro a siete horas.

PROBLEMA 11.28 ¿Cuál es la diferencia entre una membrana de diálisis y una semipermeable que se utiliza para la ósmosis?

UNIVERSIDAD ... DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR ... SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

RESUMEN

Las **disoluciones** son mezclas homogéneas que contienen partículas del tamaño de un ion común o una molécula pequeña. Cualquier estado de la materia se puede mezclar con cualquier otro, lo que lleva a siete posibles clases de disoluciones. Para aquéllas en las que un gas o un sólido están disueltos en un líquido, la sustancia disuelta se llama **soluto** y el líquido, **disolvente**.

La disolución de un soluto en un disolvente trae asociado un cambio en la energía libre, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. El cambio en la entalpía es el **calor de disolución (ΔH_{disoln})** y el cambio en la entropía es la **entropía de disolución (ΔS_{disoln})**. Los calores de disolución pueden ser positivos o negativos, lo que depende de las intensidades relativas de las fuerzas intermoleculares disolvente-disolvente, soluto-soluto y disolvente-soluto. Las entropías de disolución por lo general son positivas porque la aleatoriedad molecular se incrementa cuando un soluto puro se disuelve en un disolvente.

La concentración de una disolución se expresa en muchas formas, incluyendo la **molaridad** (moles de soluto por litro de disolución), **fracción molar** (moles de soluto por moles de disolución), **porcentaje en masa** (masa de soluto por masa de disolución multiplicada por 100%) y **molalidad** (moles de soluto por kilogramo de disolvente). Cuando se alcanza el equilibrio y ya no se disuelve más soluto en una cantidad dada de disolvente, se dice que la disolución está **saturada**. La concentración en este punto representa la **solubilidad** del soluto. Las solubilidades, por lo general, dependen de la temperatura, aunque no es frecuente que la relación sea sencilla. Las solubilidades de los gases casi siempre disminuyen con el aumento de temperatura, pero las solubilidades de los sólidos pueden subir o bajar. Las solubilidades de los gases también dependen de la presión. De acuerdo con la **ley de Henry**, la solubilidad de un gas en un líquido a una temperatura dada es proporcional a la presión parcial del gas sobre la disolución.

En comparación con un disolvente puro, una disolución tiene una presión de vapor más baja a cierta temperatura, así como puntos de congelación y de ebullición. Además, una disolución separada del disolvente, por medio de una membrana semipermeable, da lugar al fenómeno de la **ósmosis**. Estas cuatro propiedades de las disoluciones dependen sólo de la concentración de las partículas de soluto disuelto y no de la identidad química de éstas, por lo que reciben el nombre de **propiedades coligativas**. La causa fundamental de todas las propiedades coligativas es la misma: la mayor entropía del disolvente en una disolución en relación con la del disolvente puro.

Las propiedades coligativas tienen muchos usos prácticos, por ejemplo la fusión de la nieve con sal, la desalinización del agua de mar por ósmosis inversa, la separación y purificación de líquidos volátiles por destilación fraccionada y la determinación de la masa molecular por medio de la presión osmótica.

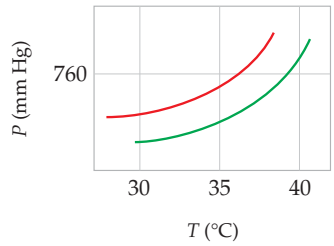
TÉRMINOS CLAVE

calor de disolución (ΔH_{disoln}) *402*
coloide *399*
constante molal de disminución del punto de congelación (K_f) *420*
constante molal de elevación del punto de ebullición (K_b) *420*
destilación fraccionada *427*
disolución *399*
disolución saturada *409*
disolución sobresaturada *409*
disolvente *400*
entropía de disolución (ΔS_{disoln}) *402*
factor de van't Hoff (i) *415*
ley de Henry *411*
ley de Raoult *414*
miscible *410*
molalidad (m) *407*
ósmosis *423*
partes por miles de millón (ppb) *405*
partes por millón (ppm) *405*
porcentaje en masa (% de masa) *405*
presión osmótica (Π) *423*
propiedades coligativas *413*
solubilidad *410*
soluto *400*

PROBLEMAS DE CONCEPTOS CLAVE

Los problemas 11.1 a 11.28 se encuentran en el interior del capítulo.

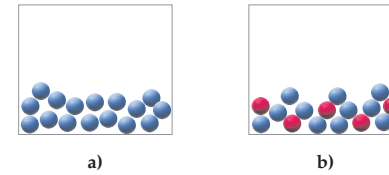
11.29 El siguiente diagrama de fases muestra parte de las fronteras de la transición de fase líquido/vapor para el éter puro y para una disolución de un soluto no volátil en éter.



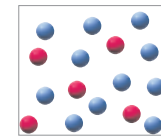
a) ¿Cuál es el punto de ebullición normal del éter puro?

b) ¿Cuál es la concentración molal aproximada del soluto? [El K_b para el éter es 2.02 (°C·kg)/mol].

11.30 Ordene las situaciones representadas por las siguientes ilustraciones en orden creciente de entropía.

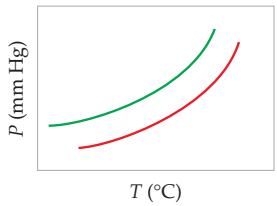


a) **b)**

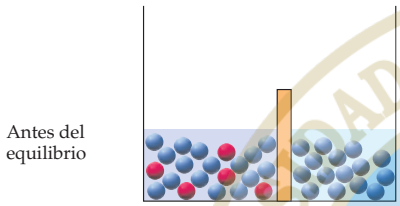


c)

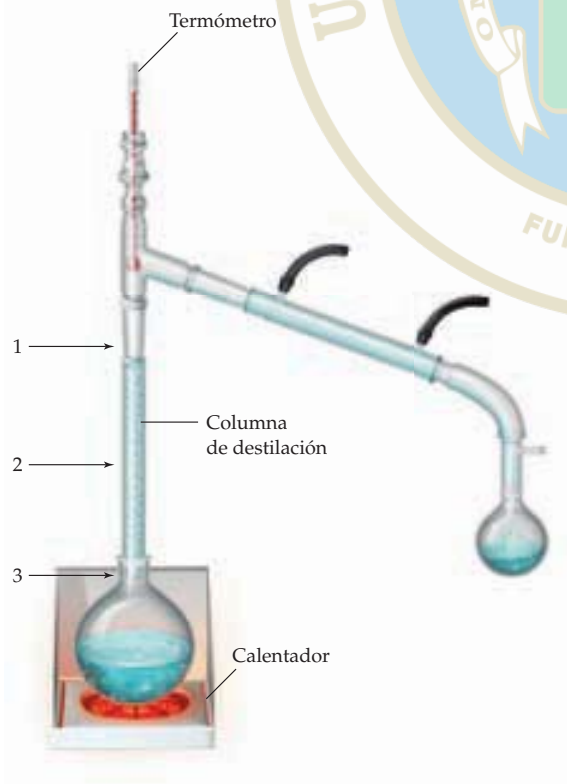
11.31 El siguiente diagrama es un acercamiento de la región de las curvas de presión de vapor para un disolvente (curva roja) y una disolución del disolvente con otro líquido (curva verde). El segundo líquido, ¿es más volátil o menos volátil que el disolvente?



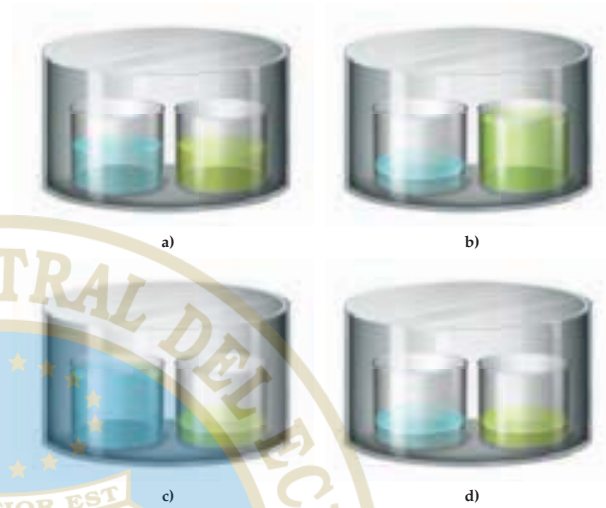
11.32 Suponga que dos líquidos están separados por una membrana semipermeable. Elabore un dibujo que ilustre la situación una vez que se alcanza el equilibrio.



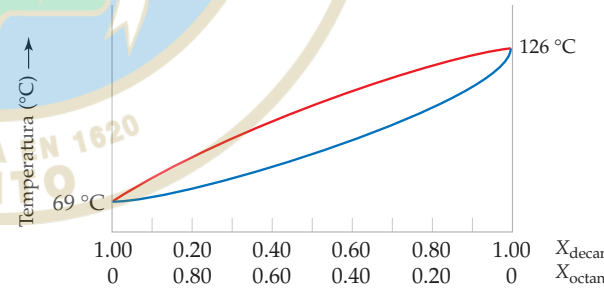
11.33 Suponga que destila una mezcla molar 1:1 de cloroformo ($CHCl_3$; p eb = 61.7 °C) y tetraclorometano o tetracloruro de carbono (CCl_4; p eb = 76.5 °C). Una vez que la mezcla se calienta hasta su punto de ebullición y el vapor alcanza la parte superior de la columna, pronostique las temperaturas aproximadas en los tres puntos que se señalan en la figura.



11.34 Se colocan dos vasos de precipitados en un contenedor cerrado, uno con agua pura (azul) y otro con una disolución de NaCl en agua (verde), como se muestra en la figura **a)**. ¿Cuál de los dibujos **b)** a **d)** representa la forma en que se verán los vasos después de que transcurre mucho tiempo?



11.35 A continuación se presenta un diagrama de fases de temperatura contra composición para una mezcla de dos líquidos volátiles, octano (p eb = 69 °C) y decano (p eb = 126 °C). Suponga que se comienza con una mezcla que contiene 0.60 mol de decano y 0.40 mol de octano.



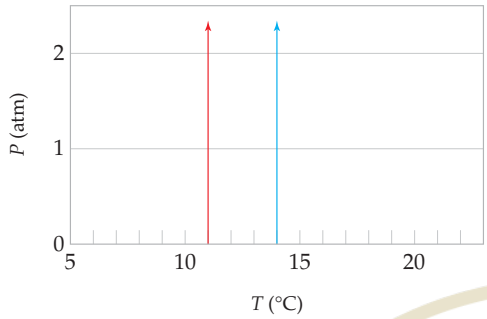
a) ¿Cuál región del diagrama corresponde al vapor y cuál al líquido?

b) ¿A qué temperatura aproximada comenzará a hervir la mezcla? En el diagrama, marque como punto *a* la composición del líquido en el punto de ebullición y como punto *b*, la del vapor en el punto de ebullición.

c) Suponga que en el punto *b*, el vapor se condensa y se vuelve a hervir. Marque como punto *c* la composición del líquido del vapor condensado y como punto *d*, la del vapor del material que se volvió a hervir.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

11.36 El siguiente diagrama de fases muestra una parte muy pequeña de las fronteras de transición de fase sólido-líquido para dos disoluciones de igual concentración. La sustancia **A** tiene $i = 1$ y la **B** tiene $i = 3$.

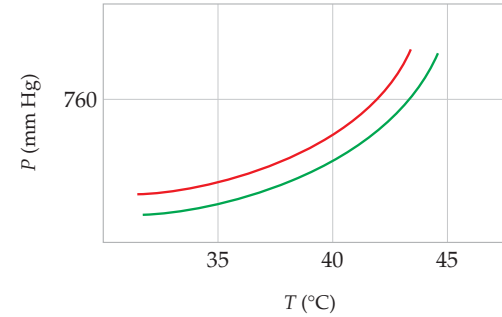


a) ¿Cuál línea, la roja o la azul, representa una disolución de **A** y cuál una disolución de **B**?

b) ¿Cuál es el punto de fusión aproximado del disolvente líquido puro?

c) ¿Cuál es la concentración molal aproximada de cada disolución si el disolvente tiene $K_f = 3.0\ °C/m$?

11.37 El siguiente diagrama de fases presenta parte de las fronteras de transición de fase líquido-vapor para dos disoluciones de igual concentración, una contiene un soluto no volátil y la otra un soluto volátil cuya presión de vapor a una temperatura dada es aproximadamente la mitad de la del disolvente puro.



a) ¿Cuál curva, la roja o la verde, representa la disolución de un soluto volátil y cuál la de un soluto no volátil?

b) Dibuje en el diagrama la posición aproximada de la curva de presión de vapor para el disolvente líquido puro.

c) Con base en el dibujo, diga cuál es la concentración molal aproximada del soluto no volátil si el disolvente tiene $K_b = 20\ °C/m$?

d) De acuerdo con el dibujo, ¿cuál es el punto de ebullición normal aproximado del disolvente puro?

PROBLEMAS POR SECCIONES

Soluciones y cambios de energía (sección 11.2)

11.38 Si se coloca en agua un bloque de 5 g de NaCl, se disuelve con lentitud, pero si se hace lo mismo con 5 g de NaCl en polvo, éste se disuelve con rapidez. Explique lo que sucede.

11.39 Dé un ejemplo de cada uno de los siguientes tipos de disoluciones:

a) Gas en un líquido

b) Sólido en un sólido

c) Líquido en un sólido

11.40 Explique la regla práctica "lo similar disuelve a lo similar", en términos de las fuerzas intermoleculares que ocurren en las disoluciones.

11.41 El Br_2 es mucho más soluble en tetraclorometano o tetracloruro de carbono, CCl_4, que en agua. Explique la situación.

11.42 ¿Por qué las sustancias iónicas con energías de red más elevadas tienden a ser menos solubles en agua que las sustancias con menores energías de red?

11.43 ¿Cuál se esperaría que tuviera la mayor energía de hidratación, SO_4^{2-} o Cl_4^-? Explique su respuesta.

11.44 El alcohol etílico, CH_3CH_2OH, es miscible con agua a 20 °C, pero el alcohol pentílico, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$, es soluble en agua sólo hasta 2.7 g/100 mL. Explique por qué ocurre esto.

11.45 El alcohol pentílico (véase el problema 11.44) es miscible con octano, C_8H_{18}, pero el alcohol metílico, CH_3OH, es insoluble en octano. Explique lo que ocurre.

11.46 La disolución de $CaCl_2(s)$ en agua es exotérmica, con $\Delta H_{disoln} = -81.3 kJ/mol$. Si se fuera a preparar una disolución 1.00 *m* de $CaCl_2$, comenzando con agua a 25 °C, ¿cuál sería la temperatura final de la disolución (en °C)? Suponga que los calores específicos del H_2O pura y de la disolución son los mismos, 4.18 J/(K·g).

11.47 La disolución de $NH_4ClO_4(s)$ en agua es endotérmica, con $\Delta H_{disoln} = +33.5$ kJ/mol. Si se prepara una disolución 1.00 *m* de NH_4ClO_4 con agua a 25.0 °C al comenzar, ¿cuál será la temperatura final de la disolución (en °C)? Suponga que los calores específicos del H_2O tanto pura como en disolución son iguales, 4.18 J/(K·g).

Unidades de concentración (sección 11.3)

11.48 ¿Cuál es la diferencia entre molaridad y molalidad?

11.49 ¿Cuál es la diferencia entre una disolución saturada y una sobresaturada?

11.50 ¿Cómo prepararía cada una de las siguientes disoluciones?

a) Disolución 0.150 M de glucosa en agua

b) Disolución 1.135 *m* de KBr en agua

c) Disolución de alcohol metílico y agua en la que $X_{CH_3OH} = 0.15$ y $X_{H_2O} = 0.85$

11.51 ¿Cómo prepararía cada una de las siguientes disoluciones?

a) 100 mL de una disolución con 155 ppm de urea, CH_4N_2O, en agua.

b) 100 mL de una disolución acuosa cuya concentración de K^+ es 0.075 M

11.52 ¿Cómo prepararía 165 mL de una disolución 0.0268 M de ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) en cloroformo ($CHCl_3$)?

11.53 ¿Cómo se prepararían 165 mL de una disolución 0.0268 *m* de ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) en cloroformo ($CHCl_3$)?



Ácido benzoico

11.54 ¿Cuál de las siguientes disoluciones está más concentrada?
- **a)** KCl 0.500 M o al 0.500% en masa en agua
- **b)** Glucosa 1.75 M o 1.75 *m* en agua

11.55 ¿Cuál de las siguientes disoluciones tiene la mayor molaridad?
- **a)** KI con 10 ppm en agua o KBr con 10,000 ppb, en agua
- **b)** KCl al 0.25% en masa en agua o ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) al 0.25% en masa, en agua

11.56 ¿Cuál es la concentración en porcentaje en masa de las siguientes disoluciones?
- **a)** 0.655 mol de ácido cítrico, $C_6H_8O_7$, en 1.00 kg de agua.
- **b)** 0.135 mg de KBr en 5.00 mL de agua.
- **c)** 5.50 g de aspirina, $C_9H_8O_4$, en 145 g de diclorometano, CH_2Cl_2.

11.57 ¿Cuál es la molalidad de cada una de las disoluciones preparadas en el problema 11.56?

11.58 La *capa de ozono* en la estratosfera de la Tierra tiene una presión total promedio de 10 mm Hg (1.3×10^{-2} atm). La presión parcial del ozono en esa capa es alrededor de 1.2×10^{-6} mm Hg (1.6×10^{-9} atm). ¿Cuál es la concentración del ozono (en partes por millón), si se supone que la masa molar promedio del aire es de 29 g/mol?

11.59 Se considera que las personas sufren de envenenamiento por plomo si tienen una concentración mayor de 10 microgramos de plomo por decilitro de sangre. ¿Cuál es esta concentración en partes por miles de millón?

11.60 ¿Cuál es la concentración de cada una de las siguientes disoluciones?
- **a)** La molalidad de una disolución preparada al disolver 25.0 g de H_2SO_4 en 1.30 L de agua
- **b)** La fracción molar de cada componente de una disolución que se prepara disolviendo 2.25 g de nicotina, $C_{10}H_{14}N_2$, en 80.0 g de CH_2Cl_2

11.61 El blanqueador de uso doméstico es una disolución acuosa al 5.0% en masa de hipoclorito de sodio, NaOCl. ¿Cuál es la molalidad del blanqueador? ¿Cuál es la fracción molar del NaOCl en el blanqueador?

11.62 La densidad de una disolución al 16.0% en masa de ácido sulfúrico en agua es de 1.1094 g/mL a 25.0 °C. ¿Cuál es la molaridad de la disolución?

11.63 El etilenglicol, $C_2H_6O_2$, es el constituyente principal del anticongelante para automóviles. Si la densidad de una disolución al 40.0% en masa de etilenglicol en agua es de 1.0514 g/mL a 20 °C, ¿cuál es su molaridad?

11.64 ¿Cuál es la molalidad de la disolución al 40.0% en masa de etilenglicol usada en el anticongelante para automóviles (problema 11.63)?



Etilenglicol

11.65 ¿Cuál es la molalidad de la disolución al 16.0% en masa de ácido sulfúrico del problema 11.62?

11.66 La nalorfina ($C_{19}H_{21}NO_3$), una sustancia relacionada con la morfina, se utiliza para combatir el síndrome de supresión en los consumidores de narcóticos. ¿Cuántos gramos de una disolución acuosa 1.3×10^{-3} *m* de nalorfina se necesitan para obtener una dosis de 1.5 mg?



Nalorfina

11.67 ¿Cuántos gramos de agua deben agregarse a 32.5 g de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, para obtener una disolución 0.850 *m*.

11.68 Una disolución 0.944 M de glucosa, $C_6H_{12}O_6$, en agua tiene una densidad de 1.0624 g/mL, a 20 °C. ¿Cuál es su concentración en las siguientes unidades?
- **a)** Fracción molar
- **b)** Porcentaje en masa
- **c)** Molalidad

11.69 La lactosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, es un azúcar natural que se encuentra en la leche materna. Una disolución 0.335 M de lactosa en agua tiene una densidad de 1.0432 g/mL a 20 °C. ¿Cuál es la concentración de esta disolución en las siguientes unidades?
- **a)** Fracción molar
- **b)** Porcentaje en masa
- **c)** Molalidad

La solubilidad y la ley de Henry (sección 11.4)

11.70 El cloruro de vinilo ($H_2C{=}CHCl$), materia prima con la que se elabora el polímero PVC, tiene una constante de la ley de Henry de 0.091 mol/(L·atm) a 25 °C. ¿Cuál es la solubilidad del cloruro de vinilo en agua (en mol/L) a 25 °C y presión parcial de 0.75 atm?

11.71 El sulfuro de hidrógeno, H_2S, es el gas tóxico responsable del olor de los huevos podridos. La solubilidad del $H_2S(g)$ en agua a TPE es de 0.195 M. ¿Cuál es la constante de la ley de Henry del H_2S a 0 °C? ¿Cuál es la solubilidad del H_2S en agua a 0 °C y presión parcial de 25.5 mm Hg?

11.72 Para sobrevivir, los peces requieren por lo general una concentración de O_2 en el agua de al menos 4 mg/L. ¿Qué presión parcial del oxígeno en el agua (en atmósferas a 0 °C) debe haber para obtener esa concentración? La solubilidad del O_2 en agua a 0 °C y presión parcial de 1 atm es de 2.21×10^{-3} mol/L.

11.73 A una altitud de 10,000 pies, la presión parcial del oxígeno en los pulmones es de alrededor de 68 mm Hg. ¿Cuál es la concentración (en mg/L) del O_2 disuelto en la sangre (o agua) a esa presión parcial y a la temperatura normal del cuerpo de 37 °C? La solubilidad del O_2 en agua a 37 °C y 1 atm de presión parcial es de 1.93×10^{-3} mol/L.

11.74 Consulte la gráfica de solubilidad de la figura 11.7 y estime una constante aproximada de la ley de Henry para el xenón a TPE.

11.75 El amoniaco, NH_3, es uno de los pocos gases que no obedecen la ley de Henry. Sugiera una razón para ello.

Propiedades coligativas (secciones 11.5 a 11.8)

11.76 ¿Qué factor es responsable de todas las propiedades coligativas?

11.77 ¿Qué es la presión osmótica?

11.78 Cuando se agrega 1 mol de NaCl a 1 L de agua, el punto de ebullición aumenta. Cuando se añade 1 mol de alcohol metílico a 1 L de agua, el punto de ebullición disminuye. Explique estos comportamientos diferentes.

11.79 Cuando se agregan 100 mL de H_2SO_4 9 M a 0 °C a 100 mL de agua líquida a 0 °C, la temperatura sube a 12 °C. Cuando se añaden 100 mL de H_2SO_4 9 M a 0 °C a 100 g de hielo sólido a 0 °C, la temperatura baja a −12 °C. Explique las diferencias en tal comportamiento.

11.80 Dibuje un diagrama de fases que muestre en qué difieren las fronteras entre las fases para un disolvente puro comparado con una disolución.

11.81 La concentración de una disolución debe expresarse en molalidad cuando se considere la elevación del punto de ebullición o la reducción del punto de congelación, pero puede expresarse en molaridad cuando se tome en cuenta la presión osmótica. ¿Por qué?

11.82 ¿Cuál es la presión de vapor (en mm Hg) de las siguientes disoluciones? (Cada una de ellas contiene un soluto no volátil.) La presión de vapor del agua a 45.0 °C es de 71.93 mm Hg.

a) Una disolución de 10.0 g de urea, CH_4N_2O, en 150.0 g de agua a 45 °C

b) Una disolución de 10.0 g de LiCl en 150.0 g de agua a 45.0 °C, si se supone disociación completa.

11.83 ¿Cuál es la presión de vapor (en mm Hg) de una disolución de 16.0 g de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en 80.0 g de metanol (CH_3OH) a 27 °C? La presión de vapor del metanol puro a 27 °C es de 140 mm Hg.

11.84 ¿Cuál es el punto de ebullición (en °C) de cada una de las disoluciones del problema 11.82? Para el agua, $K_b = 0.51$ (°C·kg)/mol.

11.85 ¿Cuál es el punto de congelación (en °C) de cada una de las disoluciones del problema 11.82? Para el agua, $K_f = 1.86$ (°C·kg)/mol.

11.86 Una disolución 1.0 *m* de K_2SO_4 en agua tiene un punto de congelación de −4.3 °C. ¿Cuál es el valor del factor de van't Hoff, *i*, para el K_2SO_4?

11.87 El factor de van't Hoff para el KCl es $i = 1.85$. ¿Cuál es el punto de ebullición de una disolución 0.75 *m* de KCl en agua? Para el agua, $K_b = 0.51$ (°C·kg)/mol.

11.88 La acetona, C_3H_6O, y el acetato de etilo, $C_4H_8O_2$, son líquidos orgánicos que se utilizan con frecuencia como disolventes. A 30 °C, la presión de vapor de la acetona es de 285 mm Hg, y la del acetato de etilo es de 118 mm Hg. ¿Cuál es la presión de vapor (en mm Hg) a 30 °C de una disolución que se prepara disolviendo 25.0 g de acetona en 25.0 g de acetato de etilo?



Acetona



Acetato de etilo

11.89 Los disolventes industriales: cloroformo, $CHCl_3$, y diclorometano, CH_2Cl_2, se preparan en forma comercial por medio de la reacción del metano con el cloro, seguida de una destilación fraccionada de la mezcla de reacción. A 25 °C, la presión de vapor del $CHCl_3$ es de 205 mm Hg y la presión de vapor del CH_2Cl_2 es de 415 mm Hg. ¿Cuál es la presión de vapor (en mm Hg) a 25 °C de una mezcla de 15.0 g de $CHCl_3$ y 37.5 g de CH_2Cl_2?

11.90 ¿Cuál es la fracción molar de cada componente en la mezcla líquida del problema 11.88 y cuál la de cada componente en el vapor a 30 °C?

11.91 ¿Cuál es la fracción molar de cada componente en la mezcla líquida del problema 11.89 y cuál es la de cada componente en el vapor a 25 °C?

11.92 Una disolución que se prepara disolviendo 5.00 g de aspirina, $C_9H_8O_4$, en 215 g de cloroformo, tiene un punto de ebullición normal que se eleva en $\Delta T = 0.47$ °C sobre el del cloroformo puro. ¿Cuál es el valor de la constante molal de la elevación del punto de ebullición para el cloroformo?

11.93 Una disolución que se prepara al disolver 3.00 g de ácido ascórbico (vitamina C, $C_6H_8O_6$) en 50.0 g de ácido acético tiene un punto de congelación que llega a $\Delta T = 1.33$ °C, por debajo del que tiene el ácido acético puro. ¿Cuál es el valor de la constante molal de disminución del punto de congelación para el ácido acético?

11.94 Una disolución de ácido cítrico, $C_6H_8O_7$, en 50.0 g de ácido acético tiene una elevación del punto de ebullición de $\Delta T = 1.76$ °C. ¿Cuál es la molalidad de la solución si la constante molal de elevación del punto de ebullición para el ácido acético es $K_b = 3.07$ (°C·kg)/mol.

11.95 ¿Cuál es el punto de ebullición normal (en °C) del alcohol etílico, si una disolución preparada con 26.0 g de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en 285 g de alcohol etílico tiene un punto de ebullición de 79.1 °C? Consulte la tabla 11.4 para saber el K_b del alcohol etílico.

11.96 ¿Qué presión osmótica (en atmósferas) se esperaría para cada una de las siguientes disoluciones?

a) 5.00 g de NaCl en 350.0 mL de disolución acuosa a 50 °C

b) 6.33 g de acetato de sodio, CH_3CO_2Na, en 55.0 mL de disolución acuosa a 10 °C

11.97 ¿Cuál es la presión osmótica (en mm Hg) que se esperaría para una disolución acuosa de 11.5 mg de insulina (masa molecular = 5990 uma) en 6.60 mL de disolución a 298 K? ¿Cuál sería la altura (en metros) de la columna de agua? La densidad del mercurio es de 13.534 g/mL a 298 K.

11.98 La disolución de una sustancia molecular desconocida en agua a 300 K da lugar a una presión osmótica de 4.85 atm. ¿Cuál es la molaridad de la disolución?

11.99 La sangre humana genera una presión osmótica de aproximadamente 7.7 atm a la temperatura corporal, 37.0 °C. ¿Cuál debe ser la molaridad de una disolución de glucosa intravenosa para que dé la misma presión osmótica que la sangre?

Usos de las propiedades coligativas (sección 11.9)

11.100 ¿Cuál de las cuatro propiedades coligativas se usa con más frecuencia para determinar la masa molecular? ¿Por qué?

11.101 Si no importara el costo por gramo, ¿cuál de las siguientes sustancias sería la más eficiente por unidad de masa para derretir la nieve en las banquetas y los caminos: glucosa ($C_6H_{12}O_6$), LiCl, NaCl, $CaCl_2$? Explique su respuesta.

11.102 La celobiosa es un azúcar que se obtiene por degradación de la celulosa. Si 200.0 mL de una disolución acuosa que contienen 1.500 g de celobiosa a 25.0 °C generan una presión osmótica de 407.2 mm Hg, ¿cuál es la masa molecular de la celobiosa?

11.103 La metaencefalina es una de las llamadas endorfinas, un tipo de producto químico que existe de manera natural en el cerebro y se parece a la morfina. ¿Cuál es la masa molecular de la metaencefalina si 20.0 mL de una disolución acuosa que contienen 15.0 mg de metaencefalina a 298 K soportan una columna de agua de 32.9 cm de alto? La densidad del mercurio a 298 K es de 13.534 g/mL.

11.104 El punto de congelación de una disolución preparada con 1.00 mol de fluoruro de hidrógeno, HF, en 500 g de agua es de −3.8 °C, pero el de otra preparada con 1.00 mol de cloruro de hidrógeno, HCl, en 500 g de agua es de −7.4 °C. Explique esta situación.

11.105 El punto de ebullición de una disolución preparada con 71 g de Na_2SO_4 disueltos en 1.00 kg de agua es de 100.8 °C. Explique este hecho.

11.106 El análisis elemental del β-caroteno, fuente alimenticia de la vitamina A, muestra que contiene 10.51% de H y 89.49% de C. Al disolver 0.0250 g de β-caroteno en 1.50 g de alcanfor, el punto de congelación experimenta una disminución de 1.17 °C. ¿Cuáles son la masa molecular y la fórmula del β-caroteno? [El K_f para el alcanfor es de 37.7 (°C·kg)/mol]].

11.107 La lisina, una de las sustancias formadoras de aminoácidos que se encuentran en las proteínas, contiene 49.29% de C, 9.65% de H, 19.16% de N y 21.89% de O, según un análisis elemental. Una disolución preparada con 30.0 mg de lisina, disueltos en 1.200 g del disolvente orgánico bifenilo, ocasiona una disminución de 1.37 °C en el punto de congelación. ¿Cuáles son la masa molecular y la fórmula de la lisina? [El K_f para el bifenilo es de 8.00 (°C·kg)/mol].

PROBLEMAS DEL CAPÍTULO

11.108 Cuando se esparce sal en los caminos cubiertos por la nieve a −2 °C, ésta se derrite. Cuando se hace lo mismo a −30 °C no pasa nada. Explique este fenómeno.

11.109 ¿Cuántos gramos de KBr disueltos en 125 g de agua se necesitan para elevar el punto de ebullición del agua a 103.2 °C?

11.110 ¿Cuántos gramos de etilenglicol (anticongelante para automóviles, $C_2H_6O_2$) disueltos en 3.55 kg de agua se necesitan para bajar el punto de congelación del agua del radiador de un automóvil a −22.0 °C?

11.111 Cuando se agrega 1 mL de tolueno a 100 mL de benceno (p eb = 80.1 °C), el punto de ebullición de la disolución de benceno sube, pero cuando se agrega 1 mL de benceno a 100 mL de tolueno (p eb = 110.6 °C), el punto de ebullición de la disolución del tolueno baja. Explique por qué ocurre esto.

11.112 Cuando se agrega $CaCl_2$ sólido al agua líquida, la temperatura aumenta, pero cuando ese sólido se agrega al hielo a 0 °C, la temperatura disminuye. Dé una explicación para este fenómeno.

11.113 El cloruro de plata tiene una solubilidad de 0.007 mg/mL en agua a 5 °C. ¿Cuál es la presión osmótica (en atmósferas) de una disolución saturada de AgCl?

11.114 ¿Cuántos gramos de naftaleno, $C_{10}H_8$ (que se usa en los hogares comúnmente en forma de bolitas), deben agregarse a 150.0 g de benceno para abatir su punto de congelación en 0.35 °C? Consulte la tabla 11.4 para encontrar el K_f del benceno.

11.115 El bromo se utiliza a veces como disolución en tetraclorometano, CCl_4. ¿Cuál es la presión de vapor (en mm Hg) de una disolución de 1.50 g de Br_2 en 145.0 g de CCl_4 a 300 K? La presión de vapor del bromo puro a 300 K es de 30.5 kPa y la del CCl_4 es de 16.5 kPa.

11.116 Suponga que el agua del mar es una disolución al 3.5% en masa de NaCl y que su densidad es de 1.00 g/mL. Calcule sus puntos de ebullición y de congelación en °C.

11.117 En el agua de mar en realidad hay mucho más que sólo NaCl disuelto. Entre los iones presentes se hallan 19,000 ppm de Cl^-, 10,500 ppm de Na^+, 2650 ppm de SO_4^{2-}, 1350 ppm de Mg^{2+}, 400 ppm de Ca^{2+}, 380 ppm de K^+, 140 ppm de HCO_3^- y 65 ppm de Br^-.

a) ¿Cuál es la molalidad total de todos los iones presentes en el agua de mar?

b) Si se supone que la molalidad y la molaridad son iguales, ¿qué presión osmótica (en atmósferas) alcanza el agua de mar a 300 K?

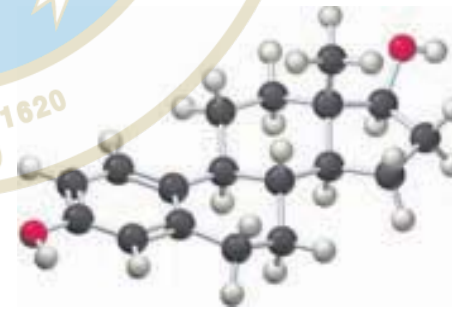
11.118 El alcohol para frotar es una disolución al 90% en masa de alcohol isopropílico, C_3H_8O, en agua.

a) ¿Cuántos gramos de alcohol para frotar están contenidos en 10.5 g de alcohol isopropílico?

b) ¿Cuántos moles de alcohol isopropílico hay en 50.0 g de alcohol para frotar?

11.119 Aunque inconveniente, es posible usar la presión osmótica para medir la temperatura. ¿Cuál es la temperatura (en kelvin) si una disolución preparada con 17.5 mg de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en 50.0 mL de disolución acuosa da origen a una presión osmótica de 37.8 mm Hg?

11.120 La hormona esteroide *estradiol* contiene sólo C, H y O; el análisis de la combustión de una muestra de 3.47 mg determina que hay 10.10 mg de CO_2 y 2.76 mg de H_2O. Al disolver 7.55 mg de estradiol en 0.500 g de alcanfor, el punto de fusión de éste disminuye 2.10 °C. ¿Cuál es la masa molecular del estradiol y cuál su fórmula probable? [Para el alcanfor, K_f = 37.7 (°C · kg)/mol.]



Estradiol

11.121 Muchos ácidos se disocian parcialmente en iones en disolución acuosa. El ácido tricloroacético (CCl_3CO_2H), por ejemplo, se disocia parcialmente en agua de acuerdo con la ecuación

$$CCl_3CO_2H(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + CCl_3CO_2^-(ac)$$

¿Cuál es el porcentaje de moléculas disociadas si el punto de congelación de una disolución 1.00 *m* de ácido tricloroacético en agua es de −2.53 °C?

11.122 La adición de 50.00 mL de H_2SO_4 2.238 *m* (densidad de la disolución = 1.1243 g/mL) a 50.00 mL de $BaCl_2$ 2.238 M produce un precipitado blanco.

a) ¿Cuál es la masa, en gramos, del precipitado?

b) Si se filtrara la mezcla y se agregara más disolución de H_2SO_4 al filtrado, ¿se obtendría más precipitado? Explique su respuesta.

11.123 Una mezcla sólida de KCl, KNO_3 y $Ba(NO_3)_2$ tiene 20.92% en masa de cloro, en tanto que una muestra de 1.000 g de la mezcla en 500.0 mL de disolución acuosa a 25 °C tiene presión osmótica de 744.7 mm Hg. ¿Cuáles son los porcentajes en masa del KCl, KNO_3 y $Ba(NO_3)_2$ en la mezcla?

11.124 Una disolución de LiCl en una mezcla de agua y metanol (CH_3OH) tiene una presión de vapor de 39.4 mm Hg a 17 °C, y de 68.2 mm Hg a 27 °C. La presión de vapor del agua pura es de 14.5 mm Hg a 17 °C y de 26.8 mm Hg a 27 °C, mientras que la presión de vapor del metanol puro es de 82.5 mm Hg a 17 °C y de 140.3 mm Hg a 27 °C. ¿Cuál es la composición de la disolución (en porcentaje en masa)?

11.125 Una disolución acuosa de KI tiene un punto de congelación de −1.95 °C y una presión osmótica de 25.0 atm a 25.0 °C. Si se supone que el KI se disocia por completo en agua, ¿cuál es la densidad de la disolución?

11.126 Una disolución acuosa de cierto compuesto orgánico tiene una densidad de 1.063 g/mL, una presión osmótica de 12.16 atm a 25.0 °C y un punto de congelación de −1.03 °C. Se sabe que el compuesto no se disocia en agua. ¿Cuál es la masa molar del compuesto?

11.127 Un compuesto *X* a 60 °C tiene presión de vapor de 96 mm Hg, el benceno (C_6H_6) tiene presión de vapor de 395 mm Hg, en tanto que una mezcla 50:50 en masa de benceno y *X* tiene una presión de vapor de 299 mm Hg. ¿Cuál es la masa molar de *X*?

11.128 Una disolución acuosa que contiene 100.0 g de NaCl y 100.0 g de $CaCl_2$ tiene un volumen de 1.00 L y una densidad de 1.15 g/mL. La presión de vapor del agua pura a 25 °C es de 23.8 mm Hg; se supone disociación completa para ambos solutos.

a) ¿Cuál es el punto de ebullición de la disolución?

b) ¿Cuál es la presión de vapor de la disolución a 25 °C?

11.129 El ácido yódico, HIO_3, es un ácido débil que en agua experimenta sólo disociación parcial. Si una disolución 1.00 M de HIO_3 tiene densidad de 1.07 g/mL y un punto de congelación de −2.78 °C, ¿qué porcentaje del HIO_3 se disocia?

11.130 Una disolución 1.24 M de KI tiene una densidad de 1.15 g/cm^3.

a) ¿Cuál es la molalidad de la disolución?

b) ¿Cuál es el punto de congelación de la disolución si se supone disociación completa del KI?

c) El punto de congelación de la disolución es de −4.46 °C. ¿Cuál es el porcentaje de disociación del KI?

11.131 Países desérticos como Arabia Saudita han construido plantas de ósmosis inversa para producir agua dulce a partir del agua de mar. Suponga que esta última tiene la composición NaCl 0.470 M y $MgCl_2$ 0.068 M, y que ambos compuestos están disociados por completo.

a) ¿Cuál es la presión osmótica del agua marina a 25 °C?

b) Si el equipo de ósmosis inversa ejerce una presión máxima de 100.0 atm a 25.0 °C, ¿cuál es el volumen máximo de agua dulce que se obtiene de 1.00 L de agua del mar?

11.132 Una disolución preparada con 100.0 g de una mezcla de azúcar ($C_{12}H_{22}O_{11}$) y sal de mesa (NaCl) en 500.0 g de agua tiene un punto de congelación de −2.25 °C. ¿Cuál es la masa de cada soluto individual? Suponga que el NaCl se disocia por completo.

PROBLEMAS DE CONCEPTOS MÚLTIPLES

11.133 El tratamiento de 1.385 g de un metal desconocido M, con un exceso de HCl acuoso, produjo un gas que tenía un volumen de 382.6 mL a 20.0 °C y una presión de 755 mm Hg. El calentamiento posterior de la mezcla de reacción para evaporar el agua y el HCl restante dio un compuesto cristalino, MCl_x. Después de disolver el compuesto en 25.0 g de agua, el punto de fusión de la disolución resultante fue de −3.53 °C.

a) ¿Cuántos moles de H_2 gaseoso se produjeron?

b) ¿Qué masa de MCl_x se formó?

c) ¿Cuál es la molalidad de las partículas (iones) en la disolución de MCl_x?

d) ¿Cuántos moles de iones hay en la disolución?

e) ¿Cuáles son la fórmula y la masa molecular del MCl_x?

f) ¿Cuál es la identidad del metal M?

11.134 Un compuesto que contiene sólo C y H se quemó ante exceso de O_2 y se produjeron CO_2 y H_2O. Cuando se quemaron 0.270 g del compuesto, la cantidad de CO_2 formada reaccionó por completo con 20.0 mL de disolución de NaOH 2.00 M, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$2\,OH^-(ac) + CO_2(g) \longrightarrow CO_3^{2-}(ac) + H_2O(l)$$

Cuando se disolvieron 0.270 g del compuesto en 50.0 g de alcanfor, la disolución resultante tuvo un punto de congelación de 177.9 °C. (El alcanfor puro se congela a 179.8 °C y tiene K_f = 37.7 °C/*m*.)

a) ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto?

b) ¿Cuál es la masa molecular del compuesto?

c) ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?

11.135 El análisis de la combustión de una muestra de 36.72 mg de la testosterona, hormona masculina, dio 106.43 mg de CO_2 y 32.100 mg de H_2O como los únicos productos de la combustión. Cuando se disolvieron 5.00 mg de testosterona en 15.0 mL de un disolvente apropiado a 25 °C, se midió una presión osmótica de 21.5 mm Hg. ¿Cuál es la fórmula molecular de la testosterona?

11.136 Cuando en 150.0 g de agua se disolvieron 8.900 g de una mezcla de un cloruro metálico alcalino (XCl) y un cloruro alcalinotérreo (YCl_2), el punto de congelación de la disolución resultante fue de −4.42 °C. Al agregar un exceso de $AgNO_3$ acuoso a la disolución, se produjo un precipitado blanco con masa de 27.575 g. ¿Qué cantidad de cada cloruro metálico estaba presente en la mezcla original y cuáles son las identidades de los dos metales, X y Y?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

CAPÍTULO

12

Cinética química



▲ La velocidad de este esquiador se define como el cambio de posición por unidad de tiempo (metros sobre segundo, m/s). De manera similar, la velocidad de una reacción química se define como el cambio de concentración por unidad de tiempo (molar sobre segundo, M/s).

Los químicos hacen tres preguntas fundamentales cuando estudian las reacciones químicas: ¿Qué pasa? ¿Hasta qué punto pasa? ¿Qué tan rápido pasa? La respuesta a la primera pregunta está dada por la ecuación química balanceada, que identifica reactivos, productos y estequiometría de la reacción. Nos ocuparemos de la respuesta a la segunda pregunta en el capítulo 13, que trata del equilibrio químico. En este capítulo analizaremos la respuesta a la tercera pregunta: las velocidades a las que ocurren las reacciones químicas. El área de la química que se ocupa de las velocidades de reacción y la secuencia de etapas en las que ocurren las reacciones es la **cinética química**.

La cinética química es un tema de importancia crucial en cuanto al ambiente, la biología y la economía. Por ejemplo, en la atmósfera superior la conservación o el agotamiento de la capa de ozono, que nos protege de la dañina radiación ultravioleta del Sol, depende de las velocidades relativas de las reacciones que producen y destruyen moléculas de O_3. En nuestros cuerpos, moléculas grandes de proteínas llamadas *enzimas* incrementan las velocidades de numerosas reacciones esenciales para los procesos vitales. En la industria química, la rentabilidad de muchos procesos requiere que las reacciones sean rápidas. Por ejemplo, la síntesis del amoniaco, que se usa como fertilizante, depende de la velocidad a la que el N_2 y el H_2 gaseosos se convierten en NH_3.

En este capítulo se describirán las velocidades de reacción y se examinará el modo en que se ven afectadas por variables tales como las concentraciones y la temperatura. También se verá la manera en que los químicos emplean los datos de las velocidades para proponer un *mecanismo*, o una trayectoria, por la que ocurre la reacción. Al comprender los mecanismos de la reacción, se controlan las reacciones conocidas y se predicen otras nuevas.

CONTENIDO

12.1 Velocidades de reacción
12.2 Leyes de velocidad y orden de reacción
12.3 Determinación experimental de la ley de velocidad
12.4 Ley de velocidad integrada para una reacción de primer orden
12.5 Vida media de una reacción de primer orden
12.6 Reacciones de segundo orden
12.7 Reacciones de orden cero
12.8 Mecanismos de reacción
12.9 Leyes de velocidad para reacciones elementales
12.10 Leyes de velocidad para reacciones globales
12.11 Las velocidades de reacción y la temperatura: La ecuación de Arrhenius
12.12 Uso de la ecuación de Arrhenius
12.13 Catálisis
12.14 Catalizadores homogéneos y heterogéneos
■ *Interludio:* Catálisis enzimática

12.1 VELOCIDADES DE REACCIÓN

Las velocidades de las reacciones químicas difieren mucho. Algunas reacciones, como la combinación de sodio con bromo, ocurren al instante. Otras, como la oxidación del hierro, son extremadamente lentas.

Para describir en forma cuantitativa la velocidad de una reacción, se debe especificar qué tan rápido cambia la concentración de un reactivo por unidad de tiempo.

$$\text{Velocidad} = \frac{\text{Cambio en la concentración}}{\text{Cambio en el tiempo}}$$

► ¿Cuál de estas reacciones es más rápida?



¿La reacción entre el sodio y el bromo



o la oxidación del hierro?

Una reacción que se ha estudiado con detalle es la descomposición térmica del gas de pentaóxido de dinitrógeno, N_2O_5, que produce dióxido de nitrógeno gaseoso color café, contaminante común del aire, y oxígeno molecular:

$$2\,N_2O_5(g) \longrightarrow 4\,NO_2(g) + O_2(g)$$

Incoloro — Café — Incoloro

Los cambios en la concentración como función del tiempo se determinan midiendo el aumento de la presión, a medida que dos moles de gas se convierten en cinco moles de gas. En forma alternativa, tales cambios se analizan midiendo la intensidad del color café que se debe al NO_2. En la tabla 12.1 se indican las concentraciones de reactivos y productos como función del tiempo a 55 °C.

TABLA 12.1 Las concentraciones como función del tiempo a 55 °C para la reacción $2\,N_2O_5(g) \rightarrow 4\,NO_2(g) + O_2(g)$

Tiempo (s)	Concentración (M)		
	N_2O_5	NO_2	O_2
0	0.0200	0	0
100	0.0169	0.0063	0.0016
200	0.0142	0.0115	0.0029
300	0.0120	0.0160	0.0040
400	0.0101	0.0197	0.0049
500	0.0086	0.0229	0.0057
600	0.0072	0.0256	0.0064
700	0.0061	0.0278	0.0070

Observe que las concentraciones de NO_2 y O_2 se incrementan a medida que disminuye la concentración de N_2O_5.

La **velocidad de reacción** se define ya sea como el *incremento* en la concentración de un *producto* por unidad de tiempo o como la *disminución* en la concentración de un *reactivo* por unidad de tiempo. Analicemos en primer lugar la formación del producto. En la descomposición del N_2O_5, la velocidad de formación del O_2 está dada por la ecuación

$$\text{Velocidad de formación del } O_2 = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{\text{Conc. del } O_2 \text{ en el tiempo } t_2 - \text{Conc. del } O_2 \text{ en el tiempo } t_1}{t_2 - t_1}$$

donde los paréntesis rectangulares que rodean al O_2 denotan su concentración molar; $\Delta[O_2]$ es el cambio en la concentración molar de O_2, Δt es el cambio en el tiempo y $\Delta[O_2]/\Delta t$ es la velocidad promedio del cambio en la concentración molar del O_2 durante el intervalo t_1 a t_2. Por ejemplo, durante el periodo de 300 a 400 s, la velocidad promedio de formación del O_2 es 9×10^{-6} M/s:

$$\text{Velocidad de formación de } O_2 = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{0.0049\ \text{M} - 0.0040\ \text{M}}{400\ \text{s} - 300\ \text{s}} = 9 \times 10^{-6}\ \text{M/s}$$

Las unidades más comunes de la velocidad de reacción son concentración molar por segundo, M/s, o, en forma equivalente, moles por litro-segundo, mol/(L·s). La velocidad de reacción se define en términos de la concentración (moles por litro), y no de la cantidad de sustancia (moles), porque queremos que la velocidad sea independiente de la escala de la reacción. Cuando se descompone el doble de N_2O_5 0.0200 M, en un recipiente con el doble de volumen, se forma el doble de moles por segundo, pero los de moles de O_2 *por litro* que se forman por segundo permanecen sin cambio.

La gráfica de los datos de la tabla 12.1 para obtener las tres curvas de la figura 12.1 amplía el concepto de velocidad de reacción. Al ver el periodo que va de 300 a 400 s sobre la curva O_2, $\Delta[O_2]$ y Δt quedan representadas, respectivamente, por los lados vertical y horizontal de un triángulo rectángulo. La pendiente del tercer lado, la hipotenusa del triángulo, es $\Delta[O_2]/\Delta t$, que es la velocidad promedio de formación de O_2 durante ese periodo. Cuanto más inclinada sea la pendiente de la hipotenusa, mayor será la velocidad. Por ejemplo, observe el triángulo definido por $\Delta[NO_2]$ y Δt. La velocidad promedio de formación de NO_2 durante el periodo de 300 a 400 s es de 3.7×10^{-5} M/s, que es cuatro veces la velocidad de formación del O_2, de acuerdo con la relación 4:1 de los coeficientes del NO_2 y O_2 en la ecuación química para la descomposición del N_2O_5.

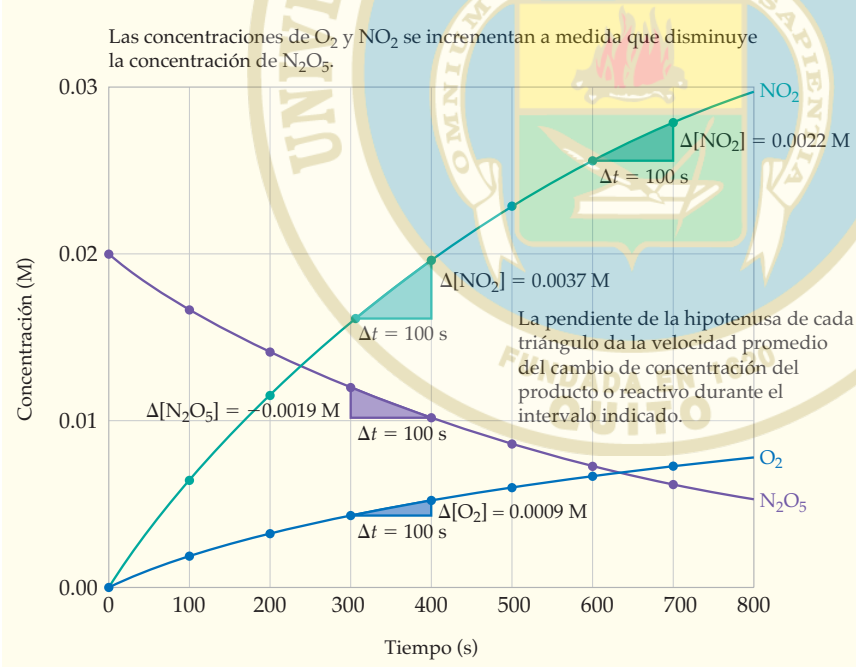


FIGURA 12.1
Las concentraciones medidas como función del tiempo cuando el N_2O_5, 0.0200 M se descompone en NO_2 y O_2 gaseosos a 55 °C.

$$\text{Velocidad de formación del } NO_2 = \frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = \frac{0.0197\ \text{M} - 0.0160\ \text{M}}{400\ \text{s} - 300\ \text{s}} = 3.7 \times 10^{-5}\ \text{M/s}$$

A medida que se forman el O_2 y el NO_2, desaparece el N_2O_5. En consecuencia, el cociente $\Delta[N_2O_5]/\Delta t$ es negativo, en concordancia con la pendiente negativa de la hipotenusa del triángulo definido por $\Delta[N_2O_5]$ y Δt en la figura 12.1. Como la *velocidad de reacción está definida como una cantidad positiva*, siempre debe introducirse un signo menos cuando se calcule la velocidad de desaparición de un reactivo. Por ejemplo, durante el periodo de 300 a 400 s, la velocidad promedio de descomposición del N_2O_5 es de 1.9×10^{-5} M/s:

$$\begin{aligned}\text{Velocidad de descomposición del } N_2O_5 &= \frac{-\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} \\ &= \frac{-(0.0101\ \text{M} - 0.0120\ \text{M})}{400\ \text{s} - 300\ \text{s}} \\ &= 1.9 \times 10^{-5}\ \text{M/s}\end{aligned}$$

Cuando se busca una velocidad de reacción, es importante especificar el reactivo o producto en el que se basa la velocidad porque las velocidades de formación del producto y el consumo del reactivo pueden diferir, lo que depende de los coeficientes en la ecuación química balanceada. Para la descomposición del N_2O_5, se forman cuatro moles de NO_2 y desaparecen dos moles de N_2O_5 por cada mol de O_2 que se forma. Por lo tanto, la velocidad de formación del O_2 es la cuarta parte de la velocidad de formación de NO_2 y la mitad de la de descomposición del N_2O_5:

$$\left(\begin{array}{c}\text{Velocidad de} \\ \text{formación de } O_2\end{array}\right) = \frac{1}{4}\left(\begin{array}{c}\text{Velocidad de} \\ \text{formación del } NO_2\end{array}\right) = \frac{1}{2}\left(\begin{array}{c}\text{Velocidad de} \\ \text{decomposición de } N_2O_5\end{array}\right)$$

o bien $$\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4}\left(\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}\right) = -\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t}\right)$$

Para evitar la ambigüedad que genera tener más de una velocidad, los químicos han definido una velocidad *general* de reacción, que es igual a la velocidad de consumo de un reactivo o la formación de un producto dividido entre su coeficiente en la ecuación balanceada. De esta manera, para la reacción

$$2\ N_2O_5(g) \longrightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$$

la velocidad general de reacción tiene un solo valor, dado por la ecuación

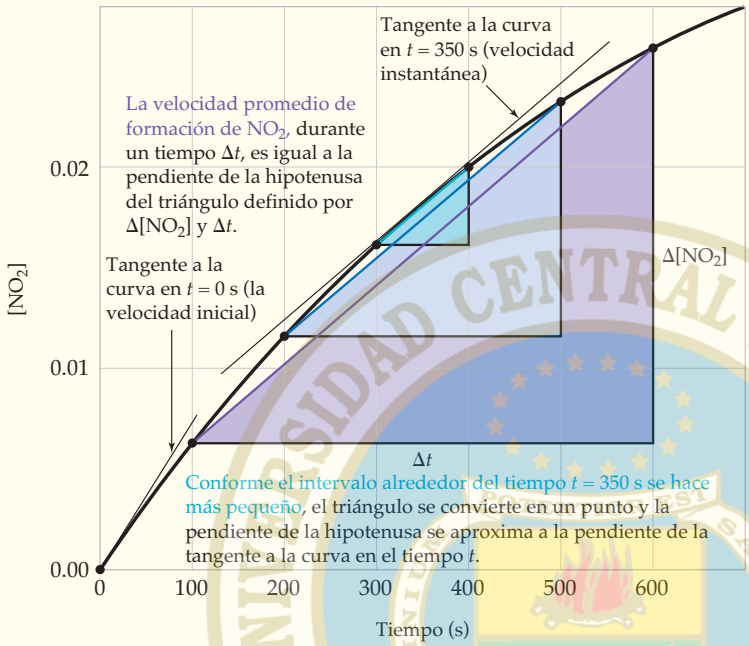
$$\text{Velocidad general de la reacción} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t}\right) = \frac{1}{4}\left(\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}\right) = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

Sin embargo, en este libro, por lo general, se calcularán velocidades de reacción en términos de la velocidad de consumo o la formación de una sustancia específica; además, se tendrá cuidado en especificar la sustancia en que se basa la velocidad.

También es importante especificar el tiempo cuando se mencione una velocidad, ya que ésta cambia a medida que se desarrolla la reacción. Por ejemplo, la velocidad promedio de formación del NO_2 es de 3.7×10^{-5} M/s durante el periodo de 300 a 400 s, pero sólo es de 2.2×10^{-5} M/s durante el periodo de 600 a 700 s (figura 12.1). Comúnmente, las velocidades de reacción dependen de las concentraciones de al menos algunos de los reactivos, por lo que disminuyen conforme la mezcla de la reacción se queda sin reactivos, como lo indican las pendientes decrecientes de las curvas en la figura 12.1, a medida que pasa el tiempo.

Es frecuente que los químicos deseen saber la velocidad de una reacción en un momento específico, t, más que la velocidad promedio en un intervalo Δt. Por ejemplo, ¿cuál es la velocidad de formación del NO_2 en el momento en que $t = 350$ s? Si se hacen mediciones en intervalos cada vez más cortos, el triángulo definido por $\Delta[NO_2]$ y Δt se

convertirán en un punto, mientras la pendiente de la hipotenusa del triángulo se aproximará a la pendiente de la tangente de la curva, como se indica en la figura 12.2. La pendiente de la tangente, a una curva de concentración contra tiempo en el momento t, se denomina **velocidad instantánea** en ese momento particular. La velocidad instantánea al principio de la reacción ($t = 0$) recibe el nombre de **velocidad inicial**.



La pendiente de la tangente en el tiempo t se define como la velocidad en ese momento particular. La velocidad inicial es la pendiente de la tangente a la curva en $t = 0$.

FIGURA 12.2
Concentración del NO_2 contra tiempo cuando se descompone N_2O_5 a 55 °C.

EJEMPLO RESUELTO 12.1

CÁLCULO DE VELOCIDADES RELATIVAS DE FORMACIÓN DEL PRODUCTO Y CONSUMO DE REACTIVOS

El etanol (C_2H_5OH), el ingrediente activo de las bebidas alcohólicas y que incrementa el índice de octano en las gasolinas, se produce por la fermentación de la glucosa. La ecuación balanceada es la siguiente:

$$C_6H_{12}O_6(ac) \longrightarrow 2\,C_2H_5OH(ac) + 2\,CO_2(g)$$

a) ¿Cómo se relaciona la velocidad de formación del etanol con la velocidad de consumo de la glucosa?

b) Escriba la relación en términos de $\Delta[C_2H_5OH]/\Delta t$ y $\Delta[C_6H_{12}O_6]/\Delta t$.

ESTRATEGIA

Para encontrar las velocidades relativas, hay que observar los coeficientes en la ecuación química balanceada.

SOLUCIÓN

a) De acuerdo con la ecuación balanceada, por cada mol de glucosa que reacciona se producen dos moles de etanol. Por lo tanto, la velocidad de formación del etanol es el doble de la velocidad de consumo de glucosa.

b) Como la velocidad de formación del etanol es $\Delta[C_2H_5OH]/\Delta t$ y la de consumo de glucosa es $-\Delta[C_6H_{12}O_6]/\Delta t$ (observe el signo menos), se escribe:

$$\frac{\Delta[C_2H_5OH]}{\Delta t} = -2\,\frac{\Delta[C_6H_{12}O_6]}{\Delta t}$$

PROBLEMA 12.1 La oxidación del ion yoduro por el ácido arsénico, H_3AsO_4, queda descrita por la siguiente ecuación balanceada:

$$3\,I^-(ac) + H_3AsO_4(ac) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow I_3^-(ac) + H_3AsO_3(ac) + H_2O(l)$$

a) Si $-\Delta[I^-]/\Delta t = 4.8 \times 10^{-4}$ M/s, ¿cuál es el valor de $\Delta[I_3^-]/\Delta t$ durante el mismo tiempo?

b) ¿Cuál es la velocidad promedio de consumo de H^+ durante ese intervalo de tiempo?

PROBLEMA 12.2 Utilice los datos de la tabla 12.1 para calcular la velocidad promedio de descomposición del N_2O_5 y la velocidad promedio de formación del O_2 durante el intervalo que va de 200 a 300 s.

12.2 LEYES DE VELOCIDAD Y ORDEN DE REACCIÓN

En la sección 12.1 se dijo que la velocidad de descomposición del N_2O_5 depende de su concentración, pero disminuye a medida que baja la concentración del N_2O_5. Para explorar más la forma en que las velocidades de reacción dependen de las concentraciones, consideremos la reacción general

$$a\,A + b\,B \longrightarrow \text{Productos}$$

donde A y B son los reactivos, y a y b son coeficientes estequiométricos en la ecuación química balanceada. La dependencia de la velocidad de reacción de la concentración de cada reactivo está dada por una ecuación llamada **ley de velocidad**.

La ley de velocidad se escribe por lo general en la forma

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^m[B]^n$$

donde k es una constante de proporcionalidad llamada **constante de velocidad**. Hemos expresado arbitrariamente la velocidad como la rapidez de desaparición de A ($-\Delta[A]/\Delta t$), pero también hubiéramos podido escribirla como la velocidad de desaparición de cualquier otro reactivo (digamos, $-\Delta[B]/\Delta t$) o como la velocidad de aparición de algún producto. Los exponentes m y n en la ley de velocidad de reacción indican lo sensible que es la velocidad a los cambios en [A] y [B], mientras que por lo general no se relacionan con los coeficientes a y b en la ecuación balanceada. Para las reacciones simples que se estudian en este libro, los exponentes en general son enteros positivos pequeños. Sin embargo, para reacciones más complejas pueden ser negativos, cero e incluso fracciones.

Un exponente de 1 significa que la velocidad depende linealmente de la concentración del reactivo correspondiente. Por ejemplo, si $m = 1$ y [A] se duplica, la velocidad se duplica. Si $m = 2$ y [A] se duplica, $[A]^2$ se cuadruplica y la velocidad se incrementa en un factor de 4. En general, la velocidad es proporcional a $[A]^m$. La figura 12.3 ilustra cómo dependen los cambios de la velocidad del valor del exponente. Cuando m es igual a cero, la velocidad es independiente de la concentración de A debido a que cualquier número elevado al exponente cero es igual a 1 ($[A]^0 = 1$). Cuando m es negativa, la velocidad *disminuye* a medida que se incrementa [A]. Por ejemplo, si $m = -1$ y [A] se duplica, $[A]^{-1}$ se reduce a la mitad y la velocidad disminuye en un factor de 2.

Los valores de los exponentes m y n determinan el **orden de reacción**, en relación con A y B, respectivamente. La suma de los exponentes ($m + n$) define el orden *general* de reacción. Así, si la ley de velocidad es

$$\text{Velocidad} = k[A]^2[B] \qquad m = 2;\ n = 1;\ \text{y}\ m + n = 3$$

se dice que la reacción es de segundo orden con respecto a A, de primer orden con respecto B y de tercer orden en general.

Los valores de los exponentes en una ley de velocidad deben determinarse por experimentación; no se pueden deducir de la estequiometría de la reacción. Como lo indica la tabla 12.2, no hay una relación general entre los coeficientes estequiométricos en la ecuación química balanceada y los exponentes en la ley de velocidad. En la primera reacción de la tabla 12.2, por ejemplo, los coeficientes de $(CH_3)_3CBr$ y H_2O en la ecuación balanceada son ambos iguales a 1, pero los exponentes en la ley de velocidad son 1 para $(CH_3)_3CBr$ y 0 para el H_2O: Velocidad $= k[(CH_3)_3CBr]^1[H_2O]^0 = k[(CH_3)_3CBr]$. En la sección 12.10 se verá que los exponentes en una ley de velocidad dependen del mecanismo de la reacción.

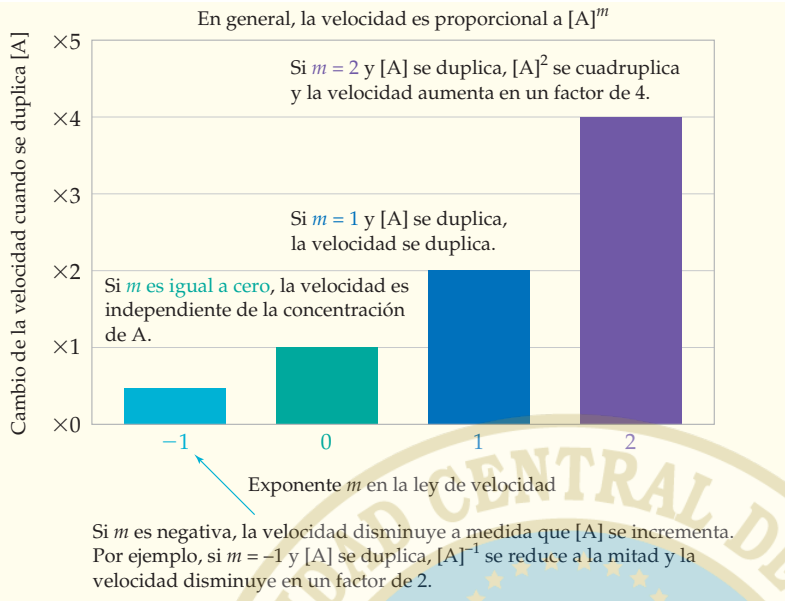


FIGURA 12.3
Cambio en la velocidad de reacción cuando la concentración del reactivo A se duplica para diferentes valores del exponente m, en la ley de velocidad, velocidad = $k[A]^m[B]^n$.

TABLA 12.2 Ecuaciones químicas balanceadas y leyes de velocidad determinadas experimentalmente para ciertas reacciones

Reacción	Ley de velocidad
$(CH_3)_3CBr(ac) + H_2O(ac) \rightarrow (CH_3)_3COH(ac) + H^+(ac) + Br^-(ac)$	Velocidad = $k[(CH_3)_3CBr]$
$HCO_2H(ac) + Br_2(ac) \rightarrow 2\,H^+(ac) + 2\,Br^-(ac) + CO_2(g)$	Velocidad = $k[Br_2]$
$BrO_3^-(ac) + 5\,Br^-(ac) + 6\,H^+(ac) \rightarrow 3\,Br_2(ac) + 3\,H_2O(l)$	Velocidad = $k[BrO_3^-][Br^-][H^+]^2$
$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2\,HI(g)$	Velocidad = $k[H_2][I_2]$

En general, los exponentes en la ley de velocidad no son los mismos que los coeficientes estequiométricos en la ecuación química balanceada de la reacción.

EJEMPLO RESUELTO 12.2

CÁLCULO DEL ORDEN DE REACCIÓN A PARTIR DE LA LEY DE VELOCIDAD

La segunda reacción en la tabla 12.2, cuyo desarrollo se ilustra en la figura 12.4, es

$$HCO_2H(ac) + Br_2(ac) \longrightarrow 2\,H^+(ac) + 2\,Br^-(ac) + CO_2(g)$$

Incoloro Rojo Incoloro

¿Cuál es el orden de reacción con respecto a cada uno de los reactivos y cuál es el orden general de la reacción?



FIGURA 12.4
Reacción del ácido fórmico (HCO_2H) con el bromo (Br_2). Conforme el tiempo pasa (de izquierda a derecha), el color rojo del bromo desaparece porque el Br_2 se reduce al ion incoloro Br^-. La concentración del Br_2 como función del tiempo y, por lo tanto, la velocidad de reacción se determinan midiendo la intensidad del color.

continúa en la siguiente página

ESTRATEGIA

Para encontrar el orden de reacción con respecto a cada reactivo se analizan los exponentes en la ley de velocidad, no los coeficientes en la ecuación química balanceada. Después se suman los exponentes para obtener el orden de reacción global.

SOLUCIÓN

La ley de velocidad para la segunda reacción en la tabla 12.2 es

$$\text{Velocidad} = k[Br_2]$$

Como el HCO_2H (ácido fórmico) no aparece en la ley de velocidad, ésta es independiente de la concentración del HCO_2H, por lo que la reacción es de orden cero con respecto a HCO_2H. Como el exponente (sobreentendido) del $[Br_2]$ es 1, en éste la reacción es de primer orden. La reacción global es de primer orden porque la suma de los exponentes es 1.

PROBLEMA 12.3 Considere las dos últimas reacciones en la tabla 12.2. ¿Cuál es el orden de cada reacción con respecto a los diferentes reactivos y cuál es el orden de la reacción global para cada una?

12.3 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA LEY DE VELOCIDAD

Un método para determinar los valores de los exponentes en una ley de velocidad —*el método de las velocidades iniciales*— consiste en efectuar una serie de experimentos en los que la velocidad inicial de una reacción se mide como función de diferentes conjuntos de concentraciones iniciales. Considere, por ejemplo, la oxidación en el aire del óxido nítrico, uno de los reactivos que contribuye a la formación de la lluvia ácida:

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$

En la tabla 12.3 se presentan algunos datos de velocidades iniciales.

TABLA 12.3 Concentración inicial y datos de velocidades para la reacción $2\,NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO_2(g)$

Experimento	[NO] inicial	$[O_2]$ inicial	Velocidad inicial de formación de NO_2 (M/s)
1	0.015	0.015	0.048
2	0.030	0.015	0.192
3	0.015	0.030	0.096
4	0.030	0.030	0.384

Observe que se han diseñado pares de experimentos para investigar el efecto que tiene sobre la velocidad inicial un cambio en la concentración inicial de un solo reactivo. En los dos primeros experimentos, por ejemplo, se duplica la concentración de NO de 0.015 M a 0.030 M, al tiempo que se mantiene constante la concentración de O_2. La velocidad inicial se incrementa en un factor de 4, de 0.048 M/s a 0.192 M/s, lo que indica que la velocidad depende de la concentración de NO al cuadrado, $[NO]^2$. Cuando [NO] se mantiene constante y $[O_2]$ se duplica (experimentos 1 y 3), la velocidad inicial se duplica de 0.048 M/s a 0.096 M/s, lo que indica que la velocidad depende de la concentración de O_2 elevada a la primera potencia, $[O_2]^1$. Por lo tanto, la ley de velocidad para la formación de NO_2 es

$$\text{Velocidad} = \frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = k[NO]^2[O_2]$$

De acuerdo con esta ley de velocidad, que es de segundo orden con respecto al NO, de primer orden con respecto al O_2 y de tercer orden en general, la velocidad inicial se incrementa en un factor de 8 cuando las concentraciones tanto del NO como del O_2 se duplican (experimentos 1 y 4).

El método anterior utiliza velocidades iniciales, y no velocidades en una etapa más avanzada de la reacción, porque las reacciones químicas son reversibles y se quiere evitar complicaciones derivadas de la reacción inversa: reactivos ← productos. A medida que las concentraciones del producto aumentan, la velocidad de la reacción inversa se incrementa. Si la velocidad de la reacción inversa se vuelve comparable con la velocidad de la reacción hacia productos, la velocidad medida dependerá de las concentraciones tanto de los reactivos como de los productos. Sin embargo, al comenzar la reacción, las concentraciones de los productos son iguales a cero, por éstos no afectan la velocidad medida. Cuando se mide una velocidad inicial, sólo se está midiendo la velocidad de la reacción hacia los productos, por lo que en la ley de velocidad de reacción sólo aparecen reactivos (y catalizadores; sección 12.3).

Un aspecto de la determinación de una ley de velocidad, como vimos, es establecer el orden de la reacción. Otro es determinar el valor numérico de la constante k de velocidad. Cada reacción tiene su propio valor característico para la constante de velocidad, el cual depende de la temperatura, pero no de las concentraciones. Para evaluar k en la formación del NO_2, por ejemplo, se usan los datos de cualquiera de los experimentos de la tabla 12.3. Al despejar k en la ley de velocidad de reacción y sustituir la velocidad y las concentraciones iniciales del primer experimento, se obtiene lo siguiente:

$$k = \frac{\text{Velocidad}}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]} = \frac{0.048\ \frac{\text{M}}{\text{s}}}{(0.015\ \text{M})^2(0.015\ \text{M})} = 1.4 \times 10^4/(\text{M}^2 \cdot \text{s})$$

Intente repetir el cálculo para los experimentos 2 a 4, luego demuestre que se obtiene el mismo valor de k. Observe que en este ejemplo las unidades de k son $1/(\text{M}^2 \cdot \text{s})$, que se lee como "uno sobre molaridad al cuadrado por segundo". En general, las unidades de k dependen del número de términos de concentración en la ley de velocidad y de los valores de los exponentes. Las unidades para ciertos casos comunes están dadas como sigue:

Ley de velocidad	Orden general de reacción	Unidades para k
Velocidad = k	Orden cero	M/s o M s^{-1}
Velocidad = k[A]	Primer orden	$1/\text{s o s}^{-1}$
Velocidad = k[A][B]	Segundo orden	$1/(\text{M} \cdot \text{s})$ o $\text{M}^{-1}\ \text{s}^{-1}$
Velocidad = k[A][B]^2	Tercer orden	$1/(\text{M}^2 \cdot \text{s})$ o $\text{M}^{-2}\ \text{s}^{-1}$

Hay que tener cuidado de no confundir la velocidad de una reacción con su constante de velocidad. La *velocidad* depende de las concentraciones, mientras que la *constante* de velocidad no, pues es una constante. La velocidad por lo general se expresa en unidades de M/s, mientras que las unidades de la constante de velocidad dependen del orden general de la reacción.

El ejemplo resuelto 12.3 ilustra otra forma de determinar una ley de velocidad de reacción a partir de las velocidades iniciales.

EJEMPLO RESUELTO 12.3

DETERMINACIÓN DE UNA LEY DE VELOCIDAD A PARTIR DE LAS VELOCIDADES INICIALES

Los datos de la velocidad inicial para la descomposición de N_2O_5 gaseoso a 55 °C son los siguientes:

Experimento	$[N_2O_5]$ inicial	Velocidad inicial de descomposición del N_2O_5 (M/s)
1	0.020	3.4×10^{-5}
2	0.050	8.5×10^{-5}

continúa en la página siguiente

a) ¿Cuál es la ley de velocidad?
b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad?
c) ¿Cuál es la velocidad inicial de descomposición del N_2O_5 a 55 °C, si su concentración inicial es de 0.030 M?

ESTRATEGIA

a) La ley de velocidad para la descomposición del N_2O_5 se escribe como

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = k[N_2O_5]^m$$

donde m es tanto el orden de la reacción para el N_2O_5 como el orden general de reacción. Para encontrar el valor del exponente m, se compara el cambio en la concentración inicial del N_2O_5 para los experimentos 1 y 2, con el cambio en la velocidad inicial.

b) Para determinar el valor de la constante de velocidad k, se despeja k en la ley de velocidad y luego se sustituye en los datos del experimento.

c) Para calcular la velocidad inicial, se sustituyen la constante de velocidad calculada en el inciso b) y la concentración dada (0.030 M) en la ley de velocidad de reacción.

SOLUCIÓN

a) Al comparar los experimentos 1 y 2, se observa que un incremento en un factor de 2.5 en la concentración inicial del N_2O_5 aumenta la velocidad inicial en un factor de 2.5:

$$\frac{[N_2O_5]_2}{[N_2O_5]_1} = \frac{0.050\ \text{M}}{0.020\ \text{M}} = 2.5 \qquad \frac{(\text{Velocidad})_2}{(\text{Velocidad})_1} = \frac{8.5 \times 10^{-5}\ \text{M/s}}{3.4 \times 10^{-5}\ \text{M/s}} = 2.5$$

La velocidad es proporcional a la concentración del N_2O_5, por lo que la ley de velocidad es de primer orden con respecto al N_2O_5:

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = k[N_2O_5]$$

Si la velocidad se hubiera incrementado en un factor de $(2.5)^2 = 6.25$, la reacción habría sido de segundo orden para el N_2O_5. Si la velocidad hubiera aumentado en un factor de $(2.5)^3 = 15.6$, la reacción habría sido de tercer orden para N_2O_5, y así sucesivamente.

Un modo más formal de enfrentar este problema consiste en escribir la ley de velocidad para cada experimento:

$$(\text{Velocidad})_1 = k[N_2O_5]_1 = k(0.020\ \text{M})^m \qquad (\text{Velocidad})_2 = k[N_2O_5]_2 = k(0.050\ \text{M})^m$$

Si después se divide la segunda ecuación entre la primera, se obtiene

$$\frac{(\text{Velocidad})_2}{(\text{Velocidad})_1} = \frac{k(0.050\ \text{M})^m}{k(0.020\ \text{M})^m} = (2.5)^m$$

La comparación de esta relación con la de las velocidades experimentales

$$\frac{(\text{Velocidad})_2}{(\text{Velocidad})_1} = \frac{8.5 \times 10^{-5}\ \text{M/s}}{3.4 \times 10^{-5}\ \text{M/s}} = 2.5$$

muestra que el exponente m debe tener un valor de 1. Entonces, la ley de velocidad de reacción es

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = k[N_2O_5]$$

continúe en la siguiente página

b) Al despejar k en la ley de velocidad y sustituir en los datos del primer experimento, se obtiene

$$k = \frac{\text{Velocidad}}{[N_2O_5]} = \frac{3.4 \times 10^{-5}\,\frac{M}{s}}{0.020\ M} = 1.7 \times 10^{-3}\ s^{-1}$$

c) La sustitución de la concentración inicial (0.030 M) y la constante de velocidad del inciso *b*) ($1.7 \times 10^{-3}\ s^{-1}$) en la ley de velocidad produce

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = k[N_2O_5] = \left(\frac{1.7 \times 10^{-3}}{s}\right)(0.030\ M) = 5.1 \times 10^{-5}\ M/s$$

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

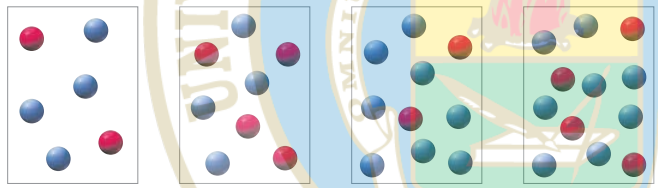
b) Es una buena idea comprobar las unidades de la constante de velocidad. Para la reacción de primer orden, las unidades esperadas de k son, $1/s$ o s^{-1}.

c) Como la reacción es de primer orden con respecto al N_2O_5 y la concentración inicial del N_2O_5 es 3/2 veces la del experimento 1, la velocidad de descomposición se incrementará en un factor de 3/2 de 3.4×10^{-5} M/s a alrededor de 5×10^{-5} M/s, lo que concuerda con la solución detallada.

EJEMPLO RESUELTO DE CONCEPTO CLAVE 12.4

USO DEL MÉTODO DE LAS VELOCIDADES INICIALES

Las velocidades relativas de la reacción A + 2B ⟶ productos, en los recipientes (1) a (4), son 1:2:2:4. Las esferas rojas representan a las moléculas A; las azules a las moléculas B.



a) ¿Cuál es el orden de la reacción en A y B? ¿Cuál es el orden general de la reacción?

b) Escriba la ley de velocidad.

ESTRATEGIA

a) Para encontrar el orden de reacción, se aplica el método de las velocidades iniciales. Se cuenta el número de moléculas de A y de B en los recipientes 1) a 4) y luego se comparan las velocidades relativas con el número relativo de moléculas de cada tipo. Suponga que los cuatro recipientes tienen el mismo volumen, de manera que las concentraciones son proporcionales al número de moléculas.

b) La ley de velocidad de reacción se escribe como velocidad = $k[A]^m[B]^n$, donde los exponentes m y n son los órdenes de la reacción en A y en B, respectivamente.

SOLUCIÓN

a) Compare pares de recipientes en los que la concentración de un reactivo varía, mientras la del otro permanece constante. La concentración de las moléculas de A en el recipiente 2) es el doble que la del recipiente 1), en tanto que la concentración de B permanece constante. Como la velocidad de reacción en el recipiente 2) es el doble de la del recipiente 1), la velocidad es proporcional a [A]; por ello, la reacción es de primer orden con respecto al reactivo A. Cuando se duplica la concentración de B, mientras permanece constante la de A [compare los recipientes 1) y 3)], la velocidad se duplica, por lo que la reacción es de primer orden con respecto a B. Cuando las concentraciones tanto de A como de B

continúa en la siguiente página

se duplican, la velocidad se incrementa en un factor de 4 [compare los reci-pientes 1) y 4)], de acuerdo con una reacción que es de primer orden con respecto a los reactivos A y B. El orden general de la reacción es la suma de los órdenes en A y B, es decir, 1 + 1 = 2.

b) Como la reacción es de primer orden con respecto a los reactivos A y B, la ley de velocidad es: velocidad = k[A][B]. Observe que los exponentes en la ley de velocidad de reacción difieren de los coeficientes en la ecuación química balanceada, A + 2 B → productos.

PROBLEMA 12.4 La oxidación del ion yoduro por el peróxido de hidrógeno en una disolución ácida queda descrita por la ecuación balanceada

$$H_2O_2(ac) + 3\,I^-(ac) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow I_3^-(ac) + 2\,H_2O(l)$$

La velocidad de formación del ion triyoduro rojo, $\Delta[I_3^-]/\Delta t$, se determina por la medición de la velocidad de aparición del color (figura 12.5). Los datos de la velocidad inicial a 25 °C son los siguientes:

Experimento	$[H_2O_2]$ inicial	$[I^-]$ inicial	Velocidad inicial de formación de I_3^- (M/s)
1	0.100	0.100	1.15×10^{-4}
2	0.100	0.200	2.30×10^{-4}
3	0.200	0.100	2.30×10^{-4}
4	0.200	0.200	4.60×10^{-4}

a) ¿Cuál es la ley de velocidad para la formación de I_3^-?

b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad?

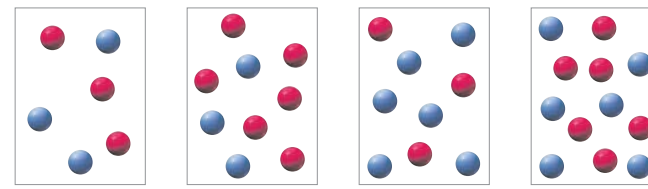
c) ¿Cuál es la velocidad inicial de formación de I_3^- si las concentraciones iniciales son $[H_2O_2] = 0.300$ M y $[I^-] = 0.400$ M?



FIGURA 12.5
Secuencia de fotografías que muestra el avance de la reacción del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con el ion yoduro (I^-). A medida que transcurre el tiempo (de izquierda a derecha), se incrementa la intensidad del color rojo debido al ion triyoduro (I_3^-).

PROBLEMA 12.5 ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad para cada una de las reacciones en la tabla 12.2?

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 12.6 Las velocidades relativas de la reacción A + B → productos en los recipientes 1) a 4) son 1:1:4:4. Las esferas rojas representan moléculas A; las azules representan moléculas B.



a) ¿Cuál es el orden de la reacción con respecto a los reactivos A y B? ¿Cuál es el orden general de la reacción?

b) Escriba la ley de velocidad.

12.4 LEY DE VELOCIDAD INTEGRADA PARA UNA REACCIÓN DE PRIMER ORDEN

Hasta este momento nos hemos centrado en la ley de velocidad, una ecuación que describe la forma en que la velocidad de una reacción depende de las concentraciones de los reactivos. Sin embargo, también es de interés la variación de las concentraciones de reactivos y productos con el paso del tiempo. Por ejemplo, es importante conocer la velocidad a la que los contaminantes del aire están destruyendo la capa de ozono de la atmósfera, pero también queremos saber cuál será la concentración de ozono en 20 años y cuánto tiempo tomaría que la concentración se redujera en una cantidad dada, digamos 10%.

Como la cinética de la descomposición del ozono inducida por la contaminación es un proceso muy complicado, consideremos una reacción sencilla, una general y una de primer orden:

$$\text{A} \longrightarrow \text{Productos}$$

Una **reacción de primer orden** es aquella que depende de la concentración de un solo reactivo elevado a la primera potencia.

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = k[\text{A}]$$

Un ejemplo es la descomposición del peróxido de hidrógeno en una disolución básica, que se estudiará en el ejemplo resuelto 12.5 al final de esta sección:

$$2\,H_2O_2(ac) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$$

Empleando el cálculo, es posible dar otra forma a la ley de velocidad, llamada **ley de velocidad integrada**:

$$\ln\frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = -kt$$

En esta ecuación, ln denota el logaritmo natural, $[\text{A}_0]$ designa la concentración de A en cierto momento inicial (se considera en forma arbitraria que $t = 0$) y $[\text{A}]_t$ es la concentración de A en cualquier tiempo t. (Para un repaso de los logaritmos, véase el apéndice A.2.) La relación $[\text{A}]_t/[\text{A}]_0$ es la fracción de A que queda en el tiempo t. Entonces, la ley de velocidad integrada es una *ecuación de concentración-tiempo* que permite calcular la concentración de A o la fracción de A que permanece en cualquier tiempo t. También se usa para calcular el tiempo que se requiere para que la concentración inicial de A disminuya a cualquier valor particular o cualquier fracción particular de su concentración inicial (figura 12.6a). El ejemplo resuelto 12.5 ilustra el modo de usar la ley de velocidad integrada.

Como $\ln([\text{A}]_t/[\text{A}]_0) = \ln[\text{A}]_t - \ln[\text{A}]_0$, la ley de velocidad de reacción integrada se reescribe como

$$\ln[\text{A}]_t = -kt + \ln[\text{A}]_0$$

Esta ecuación es de la forma $y = mx + b$, una línea recta, por lo que $\ln[\text{A}]_t$ es una función lineal del tiempo:

$$\underset{\uparrow\, y}{\ln[\text{A}]_t} = \underset{\uparrow\uparrow\, m\ x}{(-k)t} + \underset{\uparrow\, b}{\ln[\text{A}]_0}$$

Si se grafica $\ln[\text{A}]_t$ contra el tiempo, se obtiene una línea recta cuya pendiente es $m = -k$, y una intersección de $b = \ln[\text{A}]_0$ (figura 12.6b). El valor de la constante de velocidad es sencillamente igual a menos la pendiente de la línea recta:

$$k = -(\text{Pendiente})$$

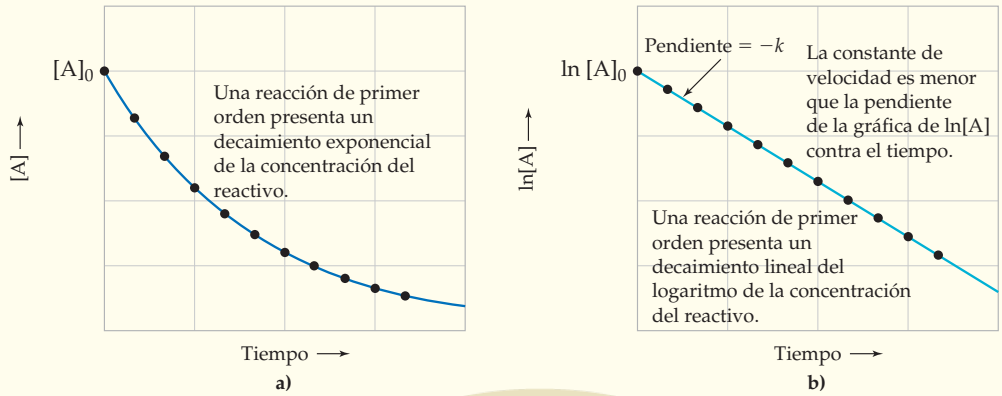


FIGURA 12.6
Gráficas de **a)** concentración del reactivo contra el tiempo y **b)** logaritmo natural de la concentración del reactivo contra el tiempo para una reacción de primer orden.

El método gráfico para determinar una constante de velocidad, que se ilustra en el ejemplo resuelto 12.6, es un método alternativo al de las velocidades iniciales que se empleó en el ejemplo resuelto 12.3. Sin embargo, una gráfica de ln [A] contra el tiempo será una recta sólo si la reacción es de primer orden con respecto a A. En realidad, una buena manera de probar si una reacción es de primer orden es examinar el aspecto de esa gráfica.

EJEMPLO RESUELTO 12.5

USO DE LA LEY DE VELOCIDAD INTEGRADA PARA UNA REACCIÓN DE PRIMER ORDEN

La descomposición del peróxido de hidrógeno en una disolución diluida de hidróxido de sodio está descrita por la ecuación

$$2\,H_2O_2(ac) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$$

La reacción es de primer orden con respecto a H_2O_2, la constante de velocidad para el consumo de H_2O_2 a 20 °C es de $1.8 \times 10^{-5}\ s^{-1}$, y la concentración inicial del H_2O_2 es 0.30 M.

a) ¿Cuál es la concentración del H_2O_2 después de 4.00 h?
b) ¿Cuánto tiempo habrá de pasar para que la concentración del H_2O_2 se reduzca a 0.12 M?
c) ¿Cuánto tiempo se requiere para que se descomponga el 90% del H_2O_2?

ESTRATEGIA

Como esta reacción tiene una ley de velocidad de primer orden, $-\Delta[H_2O_2]/\Delta t = k[H_2O_2]$, se puede usar la ecuación correspondiente concentración-tiempo de una reacción de primer orden:

$$\ln \frac{[H_2O_2]_t}{[H_2O_2]_0} = -kt$$

Se sustituyen en cada lado de la ecuación las cantidades conocidas y se resuelve para la desconocida.

SOLUCIÓN

a) Como k tiene unidades de s^{-1}, primero se debe convertir el tiempo de horas a segundos:

$$t = (4.00\ h)\left(\frac{60\ min}{h}\right)\left(\frac{60\ s}{min}\right) = 1.44 \times 10^4\ s$$

continúa en la siguiente página

Después, se sustituyen los valores de $[H_2O_2]_0$, k y t, en la ecuación concentración-tiempo:

$$\ln \frac{[H_2O_2]_t}{0.30\ M} = -(1.8 \times 10^{-5}\ s^{-1})(1.44 \times 10^4\ s) = -0.259$$

Se determinan antilogaritmos (antilog) en ambos lados y queda

$$\frac{[H_2O_2]_t}{0.30\ M} = e^{-0.259} = 0.772$$
$$[H_2O_2]_t = (0.772)(0.30\ M) = 0.23\ M$$

b) Primero se despeja la literal del tiempo en la ecuación concentración-tiempo:

$$t = -\frac{1}{k} \ln \frac{[H_2O_2]_t}{[H_2O_2]_0}$$

Después se evalúa el tiempo sustituyendo las concentraciones y el valor de k:

$$t = -\left(\frac{1}{1.8 \times 10^{-5}\ s^{-1}}\right) \ln \frac{0.12\ M}{0.30\ M}$$
$$= -\left(\frac{1}{1.8 \times 10^{-5}\ s^{-1}}\right)(-0.916)$$
$$= 5.1 \times 10^4\ s$$

Así, la concentración de H_2O_2 alcanza una concentración 0.12 M en el tiempo de 5.1×10^4 s (14 h).

c) Cuando se ha descompuesto el 90% de H_2O_2, permanece un 10%. Por lo tanto,

$$\frac{[H_2O_2]_t}{[H_2O_2]_0} = \frac{(0.10)(0.30\ M)}{0.30\ M} = 0.10$$

El tiempo que se requiere para una descomposición del 90% es

$$t = -\left(\frac{1}{1.8 \times 10^{-5}\ s^{-1}}\right) \ln 0.10$$
$$= -\left(\frac{1}{1.8 \times 10^{-5}\ s^{-1}}\right)(-2.30)$$
$$= 1.3 \times 10^5\ s\ (36\ h)$$

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

La concentración del H_2O_2 (0.23 M) después de 4.00 h es menor que la concentración inicial (0.30 M). Se requiere un periodo más largo (14 h) para que la concentración disminuya a 0.12 M y todavía más (36 h) para que se reduzca a 0.030 M (10% de la concentración original). Estos resultados parecen razonables. Una gráfica de $[H_2O_2]$ contra el tiempo mostrará un decaimiento exponencial de la concentración de H_2O_2, como se espera para una reacción de primer orden.

EJEMPLO RESUELTO 12.6

GRÁFICA DE LOS DATOS PARA UNA REACCIÓN DE PRIMER ORDEN

En la tabla 12.1 se presentan datos experimentales de concentración contra el tiempo para la descomposición del N_2O_5 gaseoso a 55 °C, y esos datos están graficados en la figura 12.1. Use los datos para confirmar que la descomposición del N_2O_5 es una reacción de primer orden. ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad para el consumo del N_2O_5?

ESTRATEGIA

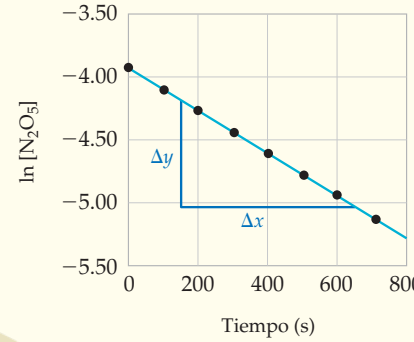
Para confirmar que la reacción es de primer orden, hay que revisar si la gráfica de $\ln[N_2O_5]$ contra el tiempo es una línea recta. La constante de velocidad para una reacción de primer orden es igual a menos la pendiente de la recta.

continúa en la página siguiente

SOLUCIÓN

En la siguiente tabla se muestran valores de $\ln[N_2O_5]$ que están graficados contra el tiempo:

Tiempo (s)	$[N_2O_5]$	$\ln[N_2O_5]$
0	0.0200	−3.912
100	0.0169	−4.080
200	0.0142	−4.255
300	0.0120	−4.423
400	0.0101	−4.595
500	0.0086	−4.756
600	0.0072	−4.934
700	0.0061	−5.099



Como los datos están sobre una línea recta, la reacción es de primer orden en N_2O_5. La pendiente de la recta se determina con las coordenadas de dos puntos cualesquiera de la recta y la constante de velocidad se calcula con la pendiente:

$$\text{Pendiente} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{(-5.02) - (-4.17)}{650\text{ s} - 150\text{ s}} = \frac{-0.85}{500\text{ s}} = -1.7 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$$

$$k = -(\text{pendiente}) = 1.7 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$$

Observe que la pendiente es negativa, k es positiva y su valor concuerda con el valor obtenido antes en el ejemplo resuelto 12.3 con el método de las velocidades iniciales.

PROBLEMA 12.7 En disolución acuosa ácida, el ion complejo púrpura $Co(NH_3)_5Br^{2+}$ pasa por una reacción lenta en la que el ion bromuro es reemplazado por una molécula de agua, lo que produce un ion complejo de color rosa-anaranjado $Co(NH_3)_5(H_2O)^{3+}$:

$$Co(NH_3)_5Br^{2+}(ac) + H_2O(l) \longrightarrow Co(NH_3)_5(H_2O)^{3+}(ac) + Br^-(ac)$$

Púrpura — Rosa-anaranjado

La reacción es de primer orden en $Co(NH_3)_5Br^{2+}$, la constante de velocidad a 25 °C es de $6.3 \times 10^{-6}\text{ s}^{-1}$ y la concentración inicial del $Co(NH_3)_5Br^{2+}$ es de 0.100 M.

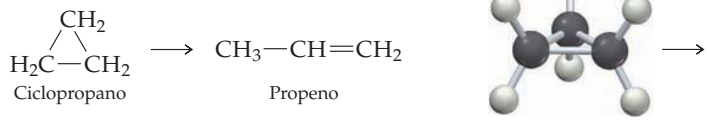
a) ¿Cuál es su molaridad después de un tiempo de reacción de 10.0 h?

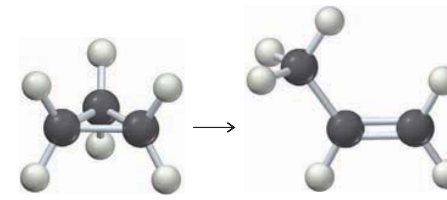
b) ¿Cuántas horas se requieren para que reaccione el 75% del $Co(NH_3)_5Br^{2+}$?



▲ Disoluciones acuosas de $Co(NH_3)_5Br^{2+}$ (izquierda) y $Co(NH_3)_5(H_2O)^{3+}$ (derecha).

PROBLEMA 12.8 A temperaturas elevadas, el ciclopropano se convierte en propeno, el material del que están elaborados los plásticos de polipropileno:





A partir de los siguientes datos de concentración, compruebe si la reacción es de primer orden y calcule el valor de la constante de velocidad:

Tiempo (min)	0	5.0	10.0	15.0	20.0
[Ciclopropano]	0.098	0.080	0.066	0.054	0.044

12.5 VIDA MEDIA DE UNA REACCIÓN DE PRIMER ORDEN

La **vida media** de una reacción, que se simboliza con $t_{1/2}$, es el tiempo que se requiere para que la concentración del reactivo disminuya a la mitad de su valor inicial. Considere la reacción de primer orden

$$\text{A} \longrightarrow \text{Productos}$$

Para relacionar la vida media de la reacción con la constante de velocidad, se comenzará con la ley de velocidad de reacción integrada:

$$\ln \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = -kt$$

Cuando $t = t_{1/2}$, la fracción de A que permanece, $[\text{A}]_t/[\text{A}]_0$, es 1/2, por lo que

$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

$$\text{de manera que} \quad t_{1/2} = \frac{-\ln \frac{1}{2}}{k} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$\text{o bien,} \quad t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

Así, la vida media de una reacción de primer orden se calcula a partir de la constante de velocidad y viceversa.

La vida media de una reacción de primer orden es constante porque sólo depende de la constante de velocidad y no de la concentración del reactivo. Este punto es de utilidad porque las reacciones que no son de primer orden tienen vidas medias que *sí* dependen de la concentración, es decir, el tiempo en una vida media cambia a medida que la concentración del reactivo se modifica para una reacción que no sea de primer orden.

La constancia de la vida media para una reacción de primer orden se ilustra en la figura 12.7. Como la vida media de una reacción de primer orden es constante, cada vida media sucesiva es un periodo igual en el que la concentración del reactivo disminuye en un factor de 2.

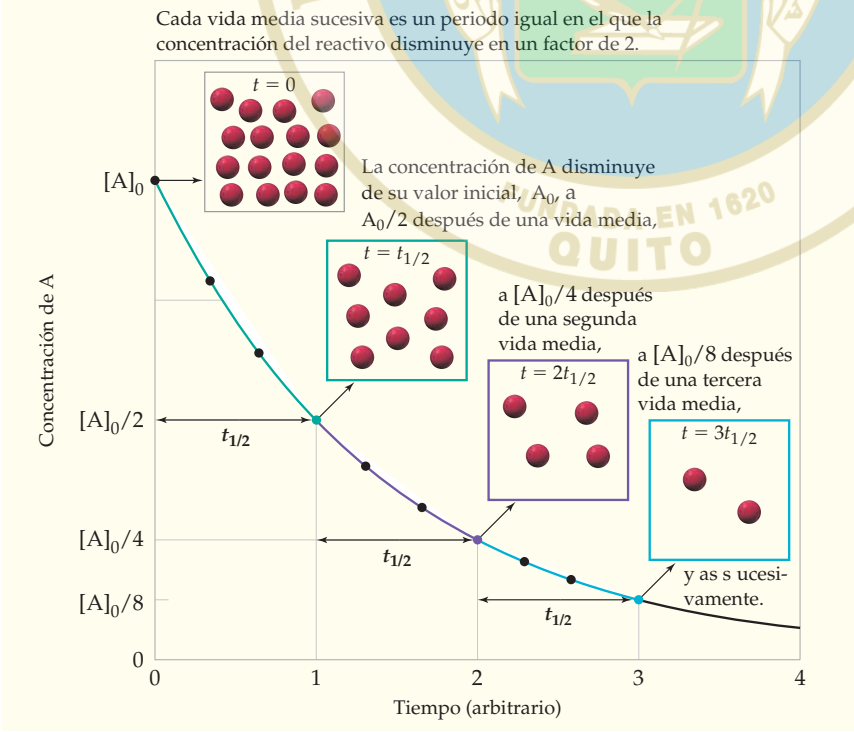


FIGURA 12.7
Concentración de un reactivo A como función del tiempo para una reacción de primer orden. Cada vida media representa una cantidad igual de tiempo.

EJEMPLO RESUELTO 12.7

DETERMINACIÓN DE LA VIDA MEDIA PARA UNA REACCIÓN DE PRIMER ORDEN

a) Estime la vida media para la descomposición del N_2O_5 gaseoso a 55 °C a partir de la gráfica de la concentración contra el tiempo de la figura 12.1.

b) Calcule la vida media de la constante de velocidad ($1.7 \times 10^{-3}\ s^{-1}$).

c) Si la concentración inicial del N_2O_5 es de 0.020 M, ¿cuál es la concentración del N_2O_5 después de cinco vidas medias?

d) ¿Cuánto tiempo pasará para que la concentración del N_2O_5 baje a 12.5% de su valor inicial?

ESTRATEGIA

Como la descomposición del N_2O_5 es una reacción de primer orden (ejemplo resuelto 12.6), se puede determinar su vida media, ya sea con el tiempo que se requiere para que $[N_2O_5]$ disminuya a la mitad de su valor inicial, o con la ecuación $t_{1/2} = 0.693/k$. Para calcular $[N_2O_5]$, después de n vidas medias, se multiplica su concentración inicial por $(1/2)^n$, puesto que $[N_2O_5]$ disminuye en un factor de 2 durante cada vida media sucesiva.

SOLUCIÓN

a) La figura 12.1 muestra que la concentración de N_2O_5 disminuye de 0.020 M a 0.010 M durante un periodo de aproximadamente 400 s. A los 800 s, $[N_2O_5]$ se ha reducido en otro factor de 2, a 0.0050 M. Por lo tanto, $t_{1/2} \approx 400$ s.

b) Con base en el valor de la constante de velocidad,

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{1.7 \times 10^{-3}\ s^{-1}} = 4.1 \times 10^2\ s\ (6.8\ min)$$

c) En $5t_{1/2}$, $[N_2O_5]$ será $(1/2)^5 = 1/32$ de su valor inicial. Por consiguiente,

$$[N_2O_5] = \frac{0.020\ M}{32} = 0.000\ 62\ M$$

d) Como el 12.5% de la concentración inicial corresponde a 1/8 o $(1/2)^3$ de la concentración inicial, el tiempo requerido es de tres vidas medias:

$$t = 3t_{1/2} = 3(4.1 \times 10^2\ s) = 1.2 \times 10^3\ s\ (20\ min)$$

PROBLEMA 12.9 Considere la descomposición de primer orden del H_2O_2 en el ejemplo resuelto 12.5.

a) ¿Cuál es la vida media (en horas) de la reacción a 20 °C?

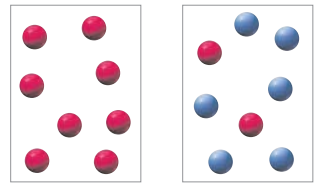
b) ¿Cuál es la molaridad del H_2O_2 después de cuatro vidas medias si la concentración inicial del H_2O_2 es de 0.30 M?

c) ¿Cuántas horas pasarán hasta que la concentración disminuya al 25% de su valor inicial?

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 12.10 Considere la reacción de primer orden A → B en la que las moléculas A (esferas rojas) se convierten en moléculas B (esferas azules).

a) Dadas las siguientes ilustraciones en $t = 0$ min y $t = 10$ min, ¿cuál es la vida media de la reacción?

b) Elabore un dibujo que muestre el número de moléculas A y B presentes en $t = 15$ min.



$t = 0$ min $\qquad$ $t = 10$ min

12.6 REACCIONES DE SEGUNDO ORDEN

Una **reacción de segundo orden** es aquella cuya velocidad depende de la concentración de un solo reactivo elevada a la segunda potencia, o de las concentraciones de dos reactivos diferentes, cada una elevada a la primera potencia. Para el tipo sencillo, A $\longrightarrow$ productos, la ley de velocidad es

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = k[\text{A}]^2$$

Un ejemplo es la descomposición térmica del dióxido de nitrógeno, que produce NO y O_2:

$$2\,NO_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g) + O_2(g)$$

Empleando el cálculo, es posible convertir la ley de velocidad en la ley de velocidad integrada:

$$\frac{1}{[\text{A}]_t} = kt + \frac{1}{[\text{A}]_0}$$

Así, la ley de velocidad de reacción integrada permite calcular la concentración de A en cualquier momento t, si se conoce la concentración inicial $[\text{A}]_0$.

Como la ley de velocidad integrada tiene la forma $y = mx + b$, la gráfica de $1/[\text{A}]$ contra el tiempo es una línea recta si la reacción es de segundo orden:

$$\underset{\uparrow\, y}{\frac{1}{[\text{A}]_t}} = \underset{\uparrow\uparrow\, m\,x}{kt} + \underset{\uparrow\, b}{\frac{1}{[\text{A}]_0}}$$

La pendiente de la línea recta es la constante de velocidad k y la intersección con el eje vertical está en $1/[\text{A}]_0$. De esta forma, se puede comprobar si la reacción es de segundo orden con la gráfica de $1/[\text{A}]$ contra el tiempo y determinar el valor de la constante de velocidad (ejemplo resuelto 12.8). También es posible obtener una expresión para la vida media de una reacción de segundo orden si sustituimos $[\text{A}]_t = [\text{A}]_0/2$ y $t = t_{1/2}$ en la ley de velocidad integrada:

$$\frac{1}{\left(\dfrac{[\text{A}]_0}{2}\right)} = kt_{1/2} + \frac{1}{[\text{A}]_0}$$

$$\text{por lo que} \quad t_{1/2} = \frac{1}{k}\left(\frac{2}{[\text{A}]_0} - \frac{1}{[\text{A}]_0}\right)$$

$$\text{o bien,} \quad t_{1/2} = \frac{1}{k[\text{A}]_0}$$

En contraste con una reacción de primer orden, en una de segundo orden el tiempo que se requiere para que la concentración de A se reduzca a la mitad de su valor inicial depende tanto de la constante de velocidad como de la concentración inicial. Así, el valor

de $t_{1/2}$ se incrementa conforme la reacción avanza porque el valor de $[A]_0$, al comienzo de cada vida media sucesiva, es menor en un factor de 2. En consecuencia, para una reacción de segundo orden cada vida media es el doble de la anterior (figura 12.8).

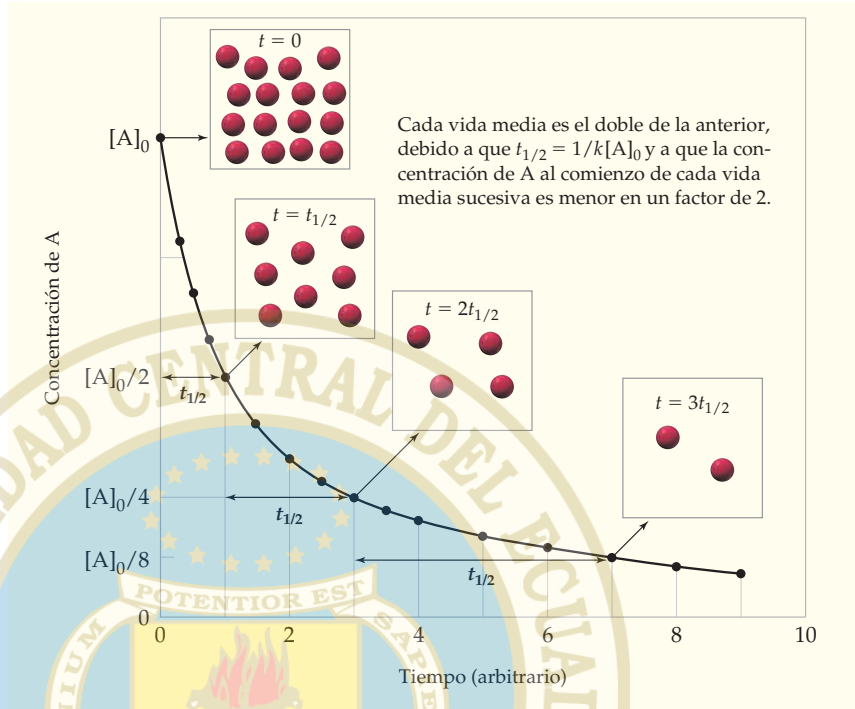
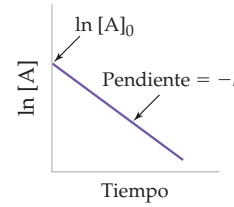
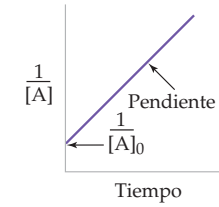


FIGURA 12.8
Concentración de un reactivo A como función del tiempo para una reacción de segundo orden.

La tabla 12.4 resume algunas diferencias importantes entre las reacciones de primer orden y las de segundo orden del tipo A → productos.

TABLA 12.4 Características de las reacciones de primer orden y de segundo orden, del tipo A → productos

	Primer orden	Segundo orden
Ley de velocidad	$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]$	$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^2$
Ecuación concentración-tiempo	$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$
Gráfica lineal	$\ln [A]$ contra t	$\frac{1}{[A]}$ contra t
		
Determinación gráfica de k	$k = -$(Pendiente)	$k =$ Pendiente
Vida media	$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$ (constante)	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$ (no es una constante)

EJEMPLO RESUELTO 12.8

DETERMINACIÓN GRÁFICA DEL ORDEN DE UNA REACCIÓN

A temperaturas elevadas, el dióxido de nitrógeno se descompone en óxido nítrico gaseoso y oxígeno gaseoso:

$$2\,NO_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g) + O_2(g)$$

A continuación se presentan datos de concentración-tiempo para el consumo de NO_2 a 300 °C.

Tiempo (s)	$[NO_2]$	Tiempo (s)	$[NO_2]$
0	8.00×10^{-3}	200	4.29×10^{-3}
50	6.58×10^{-3}	300	3.48×10^{-3}
100	5.59×10^{-3}	400	2.93×10^{-3}
150	4.85×10^{-3}	500	2.53×10^{-3}

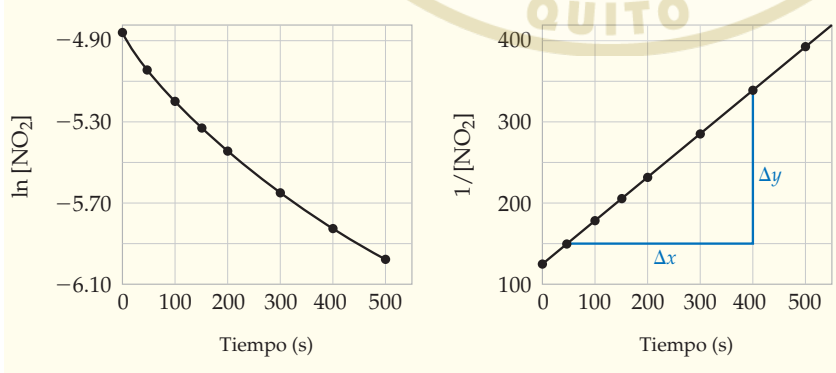
a) ¿La reacción es de primer orden o de segundo orden?
b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad?
c) ¿Cuál es la concentración de NO_2 en $t = 20.0$ min?
d) ¿Cuál es la vida media de la reacción cuando la concentración inicial de NO_2 es de 6.00×10^{-3} M?
e) ¿Cuál es el valor de $t_{1/2}$ cuando $[NO_2]_0$ es de 3.00×10^{-3} M?

ESTRATEGIA

Para determinar si la reacción es de primer orden o de segundo orden, hay que calcular los valores de $\ln[NO_2]$ y $1/[NO_2]$, y luego graficarlos contra el tiempo. La constante de velocidad se obtiene con la pendiente de la recta que resulte, en tanto que las concentraciones y vidas medias se calculan con la ecuación adecuada de la tabla 12.4.

SOLUCIÓN

Tiempo (s)	$[NO_2]$	$\ln [NO_2]$	$1/[NO_2]$
0	8.00×10^{-3}	−4.828	125
50	6.58×10^{-3}	−5.024	152
100	5.59×10^{-3}	−5.187	179
150	4.85×10^{-3}	−5.329	206
200	4.29×10^{-3}	−5.451	233
300	3.48×10^{-3}	−5.661	287
400	2.93×10^{-3}	−5.833	341
500	2.53×10^{-3}	−5.980	395



a) La gráfica de $\ln[NO_2]$ contra el tiempo es una curva, pero la de $1/[NO_2]$ contra el tiempo es una recta. Por ello, la reacción es de segundo orden en NO_2.

continúa en la siguiente página

b) La constante de velocidad es igual a la pendiente de la recta en la gráfica de $1/[NO_2]$ contra el tiempo, por lo que se estima a partir de las coordenadas de dos puntos bastante separados sobre la recta:

$$k = \text{Pendiente} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{340\ M^{-1} - 150\ M^{-1}}{400\ s - 50\ s} = \frac{190\ M^{-1}}{350\ s} = 0.54/(M \cdot s)$$

c) La concentración de NO_2 en $t = 20.0$ min (1.20×10^3 s) se calcula mediante la ley de velocidad integrada:

$$\frac{1}{[NO_2]_t} = kt + \frac{1}{[NO_2]_0}$$

Al sustituir los valores de k, t y $[NO_2]$, se obtiene

$$\frac{1}{[NO_2]_t} = \left(\frac{0.54}{M \cdot s}\right)(1.20 \times 10^3\ s) + \frac{1}{8.00 \times 10^{-3}\ M}$$

$$= \frac{648}{M} + \frac{125}{M} = \frac{773}{M}$$

$$[NO_2]_t = 1.3 \times 10^{-3}\ M$$

d) La vida media de una reacción de segundo orden se calcula con la constante de velocidad y la concentración inicial de NO_2 (6.00×10^{-3} M):

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[NO_2]_0} = \frac{1}{\left(\frac{0.54}{M \cdot s}\right)(6.00 \times 10^{-3}\ M)} = 3.1 \times 10^2\ s$$

e) Cuando $[NO_2]_0$ es 3.00×10^{-3} M, $t_{1/2} = 6.2 \times 10^2$ s (el doble de duración que cuando $[NO_2]_0$ es 6.00×10^{-3} M, porque ahora $[NO_2]_0$ es menor en un factor de 2).

PROBLEMA 12.11 El yoduro de hidrógeno se descompone a 410 °C:

$$2\ HI(g) \longrightarrow H_2(g) + I_2(g)$$

Los siguientes datos describen esta descomposición:

Tiempo (min)	0	20	40	60	80
[HI]	0.500	0.382	0.310	0.260	0.224

a) ¿La reacción es de primer orden o de segundo orden?
b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad para el consumo de HI?
c) ¿En qué tiempo (en minutos) la concentración de HI es de 0.100 M?
d) ¿En cuántos minutos la concentración de HI se reduce de 0.400 M a 0.200 M?

12.7 REACCIONES DE ORDEN CERO

Una **reacción de orden cero** del tipo A ⟶ productos es aquella que tiene la ley de velocidad

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^0 = k(1) = k$$

En el curso de la reacción, la velocidad permanece constante ($= k$), independiente de las concentraciones del reactivo. La ley de velocidad integrada es

$$[A] = -kt + [A]_0$$

Esta es otra ecuación forma $y = mx + b$, por lo que la gráfica de [A] contra el tiempo es una línea recta con pendiente $= -k$ (figura 12.9). Observe que tanto la constante de velocidad k como la velocidad de una reacción de orden cero tienen un valor constante igual a menos la pendiente de la gráfica de [A] contra el tiempo.

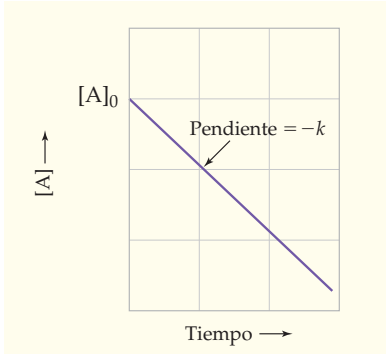


FIGURA 12.9
Concentración de un reactivo A como una función del tiempo para una reacción de orden cero.

Las reacciones de orden cero son relativamente raras, aunque ocurren en circunstancias especiales. Por ejemplo, tomemos la descomposición del amoniaco gaseoso sobre una superficie caliente de platino:

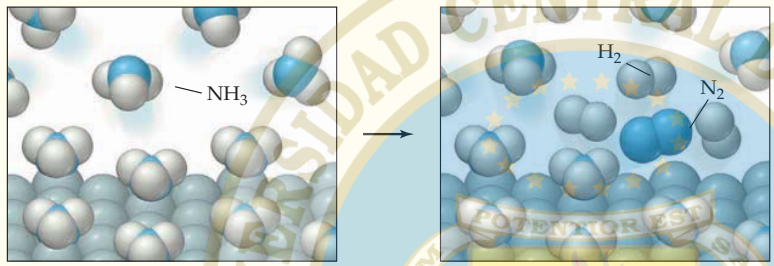
$$2\,NH_3(g) \xrightarrow[\text{Pt catalizador}]{1130\ K} N_2(g) + 3\,H_2(g)$$

La superficie de platino está cubierta por completo con una capa de moléculas de NH_3 (figura 12.10), pero el número de estas moléculas en contacto con la superficie es muy pequeño en comparación con el número total de ellas. La mayor parte del NH_3 está en fase gaseosa arriba de la superficie. Como sólo las moléculas en la superficie pueden reaccionar, la velocidad de reacción es independiente de la concentración total del NH_3:

$$\text{Velocidad} = -\Delta[NH_3]/\Delta t = k[NH_3]^0 = k$$

La mayoría de las moléculas de NH_3 está en fase gaseosa arriba de la superficie y no tienen ninguna posibilidad de reaccionar.

A medida que se descomponen las moléculas de NH_3 en contacto con la superficie, son reemplazadas por las moléculas de la fase gaseosa, por lo que el número de moléculas de NH_3 sobre la superficie permanece constante.



Como en estas condiciones sólo reaccionan las moléculas de NH_3 en contacto con la superficie, la velocidad de reacción es independiente de la concentración de ese compuesto.

FIGURA 12.10
Descomposición del amoniaco sobre una superficie caliente de platino. Sólo reaccionan aquellas moléculas de NH_3 que están en contacto con la superficie.

12.8 MECANISMOS DE REACCIÓN

Hasta este momento, nuestro estudio de la cinética química se ha centrado en las velocidades de reacción. Hemos visto que la velocidad de una reacción depende por lo general tanto de las concentraciones del reactivo como del valor de la constante de velocidad. Un aspecto de igual importancia en la cinética química es el **mecanismo de reacción**, la secuencia de eventos moleculares, o etapas de la reacción, que describe la trayectoria que va de los reactivos a los productos. Los químicos desean conocer la secuencia en la que tienen lugar las distintas etapas de una reacción con la finalidad de controlar mejor las reacciones conocidas y predecir otras nuevas.

MECANISMO DE REACCIÓN Secuencia de las etapas de una reacción que describe la trayectoria que va de los reactivos a los productos.

Una etapa única en un mecanismo de reacción se denomina **reacción elemental** o **etapa elemental**. Para aclarar la distinción entre una reacción elemental y una reacción global, consideremos la reacción en fase gaseosa entre el dióxido de nitrógeno y el monóxido de carbono para producir óxido nítrico y dióxido de carbono:

$$NO_2(g) + CO(g) \longrightarrow NO(g) + CO_2(g) \qquad \text{Reacción global}$$

Las evidencias experimentales sugieren que esta reacción tiene lugar en un mecanismo de dos etapas:

$$\textit{Etapa 1.}\quad NO_2(g) + NO_2(g) \longrightarrow NO(g) + NO_3(g) \qquad \text{Reacción elemental}$$

$$\textit{Etapa 2.}\quad NO_3(g) + CO(g) \longrightarrow NO_2(g) + CO_2(g) \qquad \text{Reacción elemental}$$

En la primera etapa, dos moléculas de NO_2 chocan con la energía suficiente para romper un enlace N–O y formar otro, lo que da por resultado la transferencia de un átomo

de oxígeno de una molécula de NO_2 a la otra. En la segunda etapa, la molécula de NO_3 formada en la primera etapa hace colisión con una molécula de CO, transfiriendo un átomo de oxígeno del NO_3 al CO para producir una molécula de NO_2 y otra de CO_2 (figura 12.11).

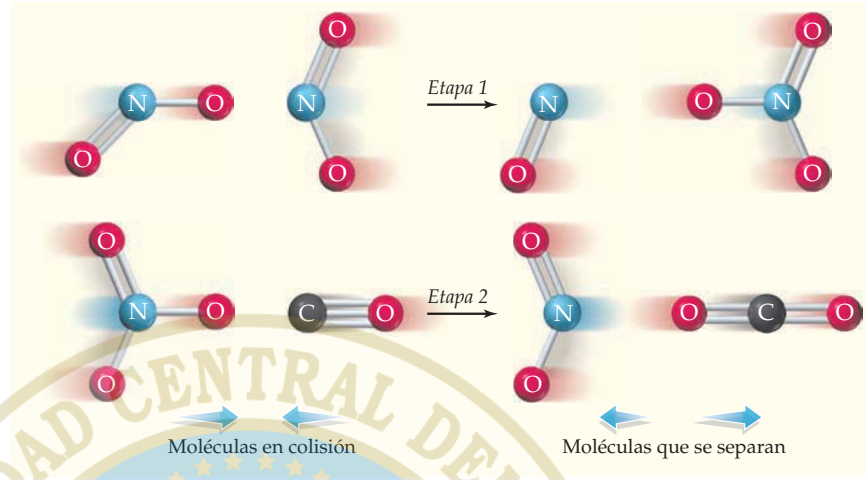


FIGURA 12.11
Etapas elementales en la reacción del NO_2 con el CO.

La ecuación química de una reacción elemental es una descripción de un evento molecular individual que implica la ruptura y/o la formación de enlaces químicos. En contraste, la ecuación balanceada de una reacción global describe sólo la estequiometría del proceso general, pero no brinda información acerca de la manera en que ocurre la reacción. La ecuación de la reacción del NO_2 con el CO, por ejemplo, no indica que la reacción suceda por la transferencia directa de un átomo de oxígeno desde una molécula de NO_2 hacia una de CO.

Reacción elemental: describe un evento molecular individual.

Reacción global: describe la reacción estequiométrica.

Las etapas elementales en el mecanismo propuesto para una reacción deben sumarse para dar la reacción global o general. Cuando las etapas elementales de la reacción del NO_2 con el CO se suman y después se cancelan las moléculas que aparecen en ambos lados de la ecuación resultante, se obtiene la ecuación global:

Etapa 1. $NO_2(g) + NO_2(g) \longrightarrow NO(g) + NO_3(g)$ Reacción elemental

Etapa 2. $NO_3(g) + CO(g) \longrightarrow NO_2(g) + CO_2(g)$ Reacción elemental

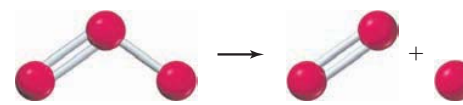
$NO_2(g) + \cancel{NO_2(g)} + \cancel{NO_3(g)} + CO(g) \longrightarrow NO(g) + \cancel{NO_3(g)} + \cancel{NO_2(g)} + CO_2(g)$

$NO_2(g) + CO(g) \longrightarrow NO(g) + CO_2(g)$ Reacción global

Una especie que se forma en una etapa de un mecanismo de reacción y se consume en otra posterior, como el NO_3 del ejemplo, se llama **reacción intermedia**. Las reacciones intermedias no aparecen en la ecuación neta de la reacción global y su presencia sólo se nota si se observan las etapas elementales.

Las reacciones elementales se clasifican sobre la base de su **molecularidad**, que es el número de moléculas (o átomos) que están en el lado de los reactivos de la ecuación química. Una **reacción unimolecular**, por ejemplo, es una reacción elemental que implica una sola molécula del reactivo, por ejemplo, la descomposición unimolecular del ozono en la atmósfera superior:

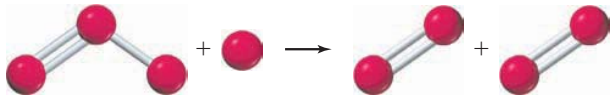
$$O_3^*(g) \longrightarrow O_2(g) + O(g)$$



El asterisco en el O_3 indica que la molécula de ozono se encuentra en estado energético excitado, porque ha absorbido luz ultravioleta del Sol. La energía absorbida ocasiona que uno de los dos enlaces O–O se rompa, con la pérdida de un átomo de oxígeno.

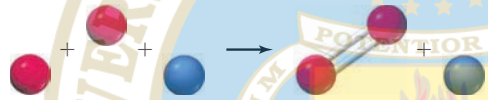
Una **reacción bimolecular** es una reacción elemental que resulta de una colisión energética entre dos moléculas o átomos de reactivos. Por ejemplo, en la atmósfera superior una molécula de ozono reacciona con un átomo de oxígeno para producir dos moléculas de O_2:

$$O_3(g) + O(g) \longrightarrow 2\,O_2(g)$$



Tanto las reacciones unimoleculares como las bimoleculares son comunes, pero las **reacciones termoleculares**, en las que participan tres átomos o moléculas, son raras. Como sabe cualquier jugador de billar, las colisiones entre tres cuerpos son mucho menos probables que aquéllas entre dos cuerpos. Sin embargo, hay ciertas reacciones que requieren un choque entre tres cuerpos, entre las que destaca la combinación de dos átomos para formar una molécula diatómica. Por ejemplo, los átomos de oxígeno en la atmósfera superior se combinan como resultado de colisiones en las que participa una tercera molécula M:

$$O(g) + O(g) + M(g) \longrightarrow O_2(g) + M(g)$$



En la atmósfera, M es muy probablemente N_2, pero en principio podría ser cualquier átomo o molécula. El papel de M es llevarse la energía liberada cuando se forma el enlace O–O. Si M no participa en la colisión, los dos átomos de oxígeno simplemente rebotarían uno contra el otro y no ocurriría ninguna reacción.



▲ Las bellas luces de la aurora boreal se observan con frecuencia en el hemisferio norte a grandes altitudes. Parte de la luz en ese fenómeno la producen átomos de O excitados en la atmósfera superior.

EJEMPLO RESUELTO 12.9

IDENTIFICACIÓN DE LAS REACCIONES INTERMEDIAS Y LA MOLECULARIDAD EN UN MECANISMO DE REACCIÓN

Se han propuesto los siguientes dos mecanismos de reacción para la descomposición en fase gaseosa del óxido nitroso (N_2O):

Etapa 1. $N_2O(g) \longrightarrow N_2(g) + O(g)$



Etapa 2. $N_2O(g) + O(g) \longrightarrow N_2(g) + O_2(g)$



a) Escriba la ecuación química de la reacción global.
b) Identifique cualquier intermediario de la reacción.
c) ¿Cuál es la molecularidad de cada una de las reacciones elementales?
d) ¿Cuál es la molecularidad de la reacción global?

ESTRATEGIA

Para encontrar la reacción global hay que sumar las etapas elementales. Para encontrar las reacciones intermedias y la molecularidad se deben observar las etapas individuales.

continúa en la siguiente página

SOLUCIÓN

a) La reacción global es la suma de las dos etapas elementales siguientes:

Etapa 1. $N_2O(g) \longrightarrow N_2(g) + O(g)$ Reacción elemental

Etapa 2. $N_2O(g) + O(g) \longrightarrow N_2(g) + O_2(g)$ Reacción elemental

$$2\,N_2O(g) + \cancel{O(g)} \longrightarrow 2\,N_2(g) + \cancel{O(g)} + O_2(g)$$

$$2\,N_2O(g) \longrightarrow 2\,N_2(g) + O_2(g) \quad \text{Reacción global}$$

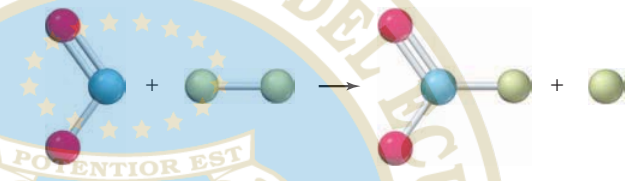
b) El átomo de oxígeno es un intermediario de la reacción porque se forma en la primera etapa elemental y se consume en la segunda.

c) La primera reacción elemental es unimolecular ya que implica una sola molécula del reactivo. La segunda etapa elemental es bimolecular porque implica dos moléculas del reactivo.

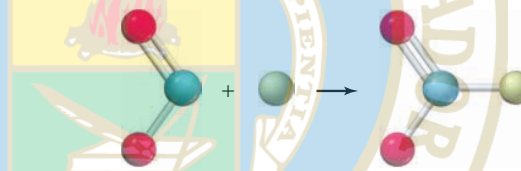
d) Es inapropiado utilizar la palabra *molecularidad* en referencia a la reacción global, porque ésta no describe un evento molecular individual. Sólo una reacción elemental presenta molecularidad.

PROBLEMA 12.12 Un mecanismo sugerido para la reacción del dióxido de nitrógeno con flúor molecular es el siguiente:

Etapa 1. $NO_2(g) + F_2(g) \longrightarrow NO_2F(g) + F(g)$



Etapa 2. $NO_2(g) + F(g) \longrightarrow NO_2F(g)$



a) Escriba la ecuación química para la reacción global e identifique cualquier intermediario de la reacción.

b) ¿Cuál es la molecularidad de cada una de las reacciones elementales?

12.9 LEYES DE VELOCIDAD PARA REACCIONES ELEMENTALES

Hay que recordar, de la sección 12.2, que la ley de velocidad para una reacción química general debe determinarse en forma experimental. No es posible deducirla de los coeficientes estequiométricos en la ecuación balanceada de la reacción global. En contraste, la ley de velocidad para una reacción elemental surge en forma directa de su molecularidad, porque una reacción elemental es un evento molecular individual. La concentración de cada reactivo en una reacción elemental aparece en la ley de velocidad con un exponente igual a su coeficiente en la ecuación química para la reacción elemental.

Por ejemplo, considere la descomposición unimolecular del ozono:

$$O_3(g) \longrightarrow O_2(g) + O(g)$$

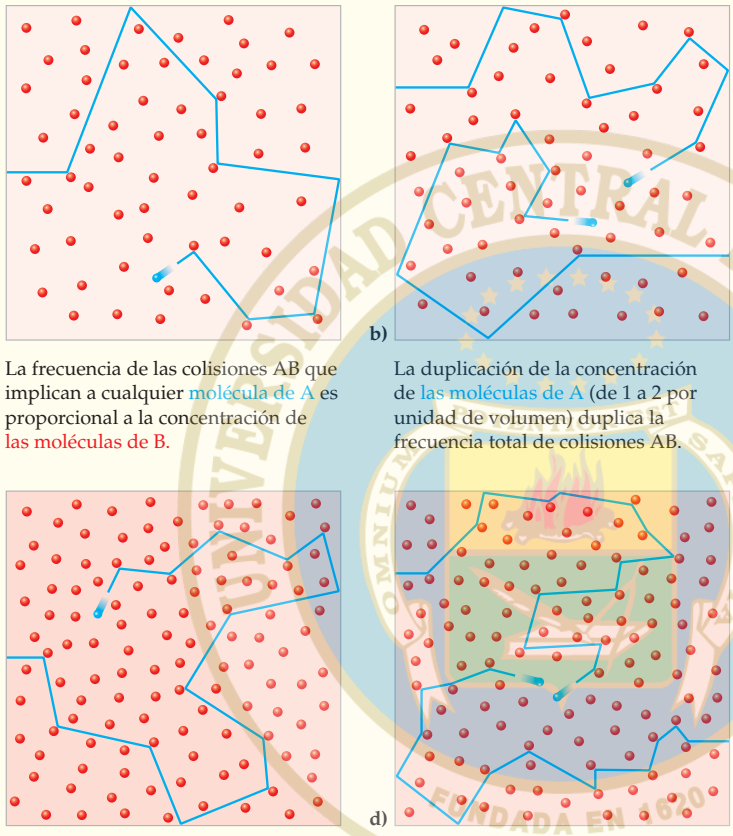
Los moles de O_3 por litro que se descomponen por unidad de tiempo son directamente proporcionales a la concentración molar del O_3:

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[O_3]}{\Delta t} = k[O_3]$$

La velocidad de una reacción unimolecular siempre es de primer orden en la concentración de la molécula del reactivo.

Para una reacción bimolecular elemental del tipo A + B → productos, la velocidad de reacción depende de la frecuencia de las colisiones entre las moléculas de A y B. La frecuencia de las colisiones AB que implican a cualquier molécula *particular* de A es proporcional a la concentración molar de B, mientras que la frecuencia total de los choques AB que implican a *todas* las moléculas de A es proporcional a la concentración molar de A multiplicada por la concentración molar de B (figura 12.12). Así, la reacción obedece a la ley de velocidad de segundo orden:

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k[A][B]$$



a) La frecuencia de las colisiones AB que implican a cualquier molécula de A es proporcional a la concentración de las moléculas de B.

b) La duplicación de la concentración de las moléculas de A (de 1 a 2 por unidad de volumen) duplica la frecuencia total de colisiones AB.

c) La duplicación de la concentración de las moléculas de B duplica la frecuencia de las colisiones AB que implican a cualquier molécula de A.

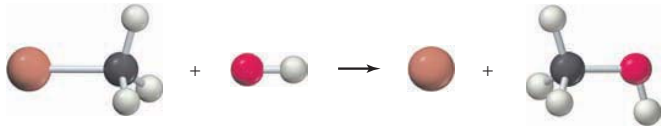
d) La duplicación de la concentración de las moléculas de A y de B *cuadruplica* la frecuencia total de las moléculas AB.

Así, la frecuencia total de las colisiones AB es proporcional a la concentración de las moléculas de A multiplicada por la concentración de las moléculas de B.

FIGURA 12.12
Efecto de la concentración sobre la frecuencia de las colisiones entre las moléculas de A (esferas de color azul) y las moléculas de B (en rojo).

Un ejemplo es la transformación del bromometano a metanol en una disolución básica:

$$CH_3Br(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow Br^-(ac) + CH_3OH(ac)$$



Bromometano Ion hidróxido Ion bromuro Metanol

Esta reacción ocurre en una sola etapa bimolecular en la que se forma un nuevo enlace C–O al mismo tiempo que se rompe el enlace C–Br. La ley de velocidad experimental es la siguiente:

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[CH_3Br]}{\Delta t} = k[CH_3Br][OH^-]$$

Con un razonamiento similar, una reacción bimolecular del tipo

$$A + A \longrightarrow \text{Productos}$$

tiene la ley de velocidad de segundo orden:

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A][A] = k[A]^2$$

Las leyes de velocidad para las reacciones elementales se resumen en la tabla 12.5. Observe que el orden de la reacción global para una reacción elemental siempre es igual a su molecularidad.

TABLA 12.5 Leyes de velocidad para reacciones elementales

Reacción elemental	Molecularidad	Ley de velocidad
$A \rightarrow$ Productos	Unimolecular	Velocidad $= k[A]$
$A + A \rightarrow$ Productos	Bimolecular	Velocidad $= k[A]^2$
$A + B \rightarrow$ Productos	Bimolecular	Velocidad $= k[A][B]$
$A + A + B \rightarrow$ Productos	Termolecular	Velocidad $= k[A]^2[B]$
$A + B + C \rightarrow$ Productos	Termolecular	Velocidad $= k[A][B][C]$

PROBLEMA 12.13 Escriba la ley de velocidad para cada una de las siguientes reacciones elementales:

a) $O_3(g) + O(g) \longrightarrow 2\,O_2(g)$

b) $Br(g) + Br(g) + Ar(g) \longrightarrow Br_2(g) + Ar(g)$

c) $Co(CN)_5(H_2O)^{2-}(ac) \longrightarrow Co(CN)_5{}^{2-}(ac) + H_2O(l)$

12.10 LEYES DE VELOCIDAD PARA REACCIONES GLOBALES



▲ ¿Cuál etapa es más probable que haga lento el avance de esta fila: recoger una bebida o esperar por una hamburguesa bien cocida?

En la sección anterior se vio que la ley de velocidad para una reacción elemental de una sola etapa surge directamente de su molecularidad. En contraste, la ley de velocidad para una reacción global o general de etapas múltiples depende del mecanismo de la reacción, es decir, de la secuencia de etapas elementales y de sus velocidades relativas.

Cuando una reacción global ocurre en dos o más etapas elementales, es frecuente que una de ellas sea mucho más lenta que las otras. Esa etapa más lenta en un mecanismo de reacción se llama **etapa determinante de la velocidad** porque actúa como cuello de botella, limitando la velocidad a la que los reactivos se convierten en productos. A este respecto, una reacción química es algo parecido a una fila en un comedor. La velocidad a la que la fila se mueve está determinada no por las etapas más rápidas, como elegir una ensalada o una bebida, sino por la etapa más lenta, quizás esperar por una hamburguesa bien cocida. La reacción global no puede ocurrir más rápido que la velocidad de la etapa determinante de la velocidad.

Reacciones de etapas múltiples con etapa inicial lenta

La etapa que determina la velocidad puede ocurrir en cualquier punto de la secuencia de etapas múltiples. Por ejemplo, en la reacción del dióxido de nitrógeno con monóxido

de carbono, la primera etapa en el mecanismo es la más lenta y determina la velocidad, mientras que la segunda ocurre con mayor rapidez.

$$NO_2(g) + NO_2(g) \xrightarrow{k_1} NO(g) + NO_3(g) \qquad \text{Más lenta, determina la velocidad}$$

$$NO_3(g) + CO(g) \xrightarrow{k_2} NO_2(g) + CO_2(g) \qquad \text{Más rápida}$$

$$NO_2(g) + CO(g) \longrightarrow NO(g) + CO_2(g) \qquad \text{Reacción global}$$

Las constantes k_1 y k_2, escritas arriba de las flechas en las ecuaciones anteriores, son las constantes de velocidad para las reacciones elementales. La velocidad de la reacción global está determinada por la velocidad de la primera etapa, la más lenta. En la segunda etapa, el (NO_3) intermediario inestable reacciona tan rápido como se forma.

Como la ley de velocidad de una reacción global depende del mecanismo de reacción, aporta indicios importantes para el mecanismo. Un mecanismo aceptable debe satisfacer dos criterios: 1) La suma de las etapas elementales habrá de dar la reacción global y 2) el mecanismo tiene que ser consistente con la ley de velocidad experimental para la reacción global.

Para la reacción de NO_2 con CO, por ejemplo, la ley de velocidad experimental es:

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = k[NO_2]^2$$

La ley de velocidad que predice el mecanismo propuesto es la de la etapa determinante de la velocidad y proviene directamente de la molecularidad de esa etapa:

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = k_1[NO_2]^2$$

Como las leyes de la velocidad experimental y la que se predijo tienen la misma forma (dependencia de segundo orden con respecto a $[NO_2]$), el mecanismo propuesto es consistente con la ley de velocidad experimental. La constante de velocidad observada, k, es igual a k_1, la constante de velocidad para la primera etapa elemental.

Reacciones de etapas múltiples con una etapa inicial rápida

En contraste con las reacciones en las que la primera etapa es lenta y determina la velocidad, se ha propuesto el siguiente mecanismo de tres etapas para la reacción del óxido nítrico con hidrógeno:

$$2\,NO(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2O_2(g) \qquad \text{Rápida, reversible}$$

$$N_2O_2(g) + H_2(g) \xrightarrow{k_2} N_2O(g) + H_2O(g) \qquad \text{Lenta, determina la velocidad}$$

$$N_2O(g) + H_2(g) \xrightarrow{k_3} N_2(g) + H_2O(g) \qquad \text{Rápida}$$

$$2\,NO(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(g) \qquad \text{Reacción global}$$

La primera etapa, que es rápida y reversible, produce una concentración pequeña del intermediario inestable, N_2O_2. Este intermediario se descompone con rapidez en NO, en la inversa de la primera etapa, y sólo reacciona con lentitud con el H_2 en la segunda etapa, lo que genera un segundo intermediario, N_2O. La segunda etapa es la que determina la velocidad. En la tercera etapa, el N_2O reacciona con rapidez con el H_2 para dar N_2 y H_2O. Al sumar las tres etapas elementales, los dos intermediarios se cancelan y se obtiene la ecuación balanceada para la reacción global. La ley de velocidad de reacción que se predijo para el mecanismo propuesto es la ley de velocidad para la etapa que la determina

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[N_2O_2]}{\Delta t} = k_2[N_2O_2][H_2]$$

donde k_2 es la constante de velocidad para esa etapa. Observe que las etapas rápidas posteriores a la etapa que determina la velocidad (la tercera etapa de nuestro ejemplo) no afectan la velocidad de la reacción.

La ley de velocidad de reacción experimental para la formación de N_2 es la siguiente:

$$\text{Velocidad} = \frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = k[NO]^2[H_2]$$

donde k es la constante de velocidad observada para la reacción global. Con la finalidad de decidir si el mecanismo propuesto es posible, se necesita comparar las leyes de la velocidad tanto experimental como la que se predijo. Las concentraciones de los intermediarios de la reacción, como el N_2O_2, no aparecen en la ley de velocidad experimental porque tales concentraciones, por lo general, son muy pequeñas e indeterminadas. Sólo los reactivos y los productos (y los catalizadores, si los hubiera) aparecen en la ley de velocidad para una reacción global. Por lo tanto, se debe eliminar la $[N_2O_2]$ de la ley de velocidad que se predijo. Como el mecanismo indica que la velocidad de formación del N_2 es igual a la velocidad de desaparición del N_2O_2, entonces N_2O_2, $\Delta[N_2]/\Delta t = -\Delta[N_2O_2]/\Delta t$, por lo que la ley de velocidad de reacción que se predijo se reescribe así:

$$\text{Velocidad} = \frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = k_2[N_2O_2][H_2]$$

Para eliminar el N_2O_2 del lado derecho de esta ecuación, se supone que la primera etapa en el mecanismo, reversible y rápida, alcanza un equilibrio dinámico. (En el capítulo 13 se dirá más acerca del equilibrio químico.) Las velocidades de las reacciones directa e inversa en la primera etapa están dadas por

$$\text{Velocidad}_{\text{directa}} = k_1[NO]^2 \qquad \text{Velocidad}_{\text{inversa}} = k_{-1}[N_2O_2]$$

Así como las velocidades de evaporación y condensación son iguales para un **equilibrio líquido-vapor** (sección 10.5), también las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales para un equilibrio químico. Por lo tanto,

$$k_1[NO]^2 = k_{-1}[N_2O_2] \qquad \text{y,} \qquad [N_2O_2] = \frac{k_1}{k_{-1}}[NO]^2$$

Al sustituir esta expresión para el $[N_2O_2]$ en la ecuación de la velocidad que se predijo se elimina el intermediario y se obtiene la ley de velocidad de reacción pronosticada final sólo en términos de los reactivos y los productos:

$$\text{Velocidad} = \frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = k_2[N_2O_2][H_2] = k_2\frac{k_1}{k_{-1}}[NO]^2[H_2]$$

Las leyes de la velocidad de reacción que se predijo y la experimental ahora tienen la misma forma: las dos son de segundo orden respecto al NO y de primero respecto al H_2. Entonces, el mecanismo propuesto es consistente con el experimento, por lo que es un mecanismo aceptable para la reacción. La comparación de las dos leyes de velocidad de reacción indica que la constante de velocidad observada, k, es igual a k_2k_1/k_{-1}.

Recuerde...

En un **equilibrio líquido-vapor,** el número de moléculas que escapan del líquido por unidad de tiempo (evaporación) es igual al número de las que regresan al líquido por unidad de tiempo (condensación).

(Sección 10.5)

Procedimiento utilizado en los estudios de los mecanismos de reacción

A continuación se resume el procedimiento que utilizan los químicos para establecer un mecanismo de reacción. En primer lugar, se determina la ley de velocidad por medio de un experimento. Después, se propone una serie de etapas elementales y se resuelve la ley de velocidad que se predijo por el mecanismo propuesto. Si las leyes de la velocidad de reacción observada y la que se predijo no concuerdan, habrá que descartar el mecanismo y desarrollar otro. Si las leyes de la velocidad de la reacción observada y la que se predijo *sí* concuerdan, el mecanismo propuesto es una trayectoria posible (aunque no necesariamente la correcta) para la reacción. La figura 12.13 resume el procedimiento.

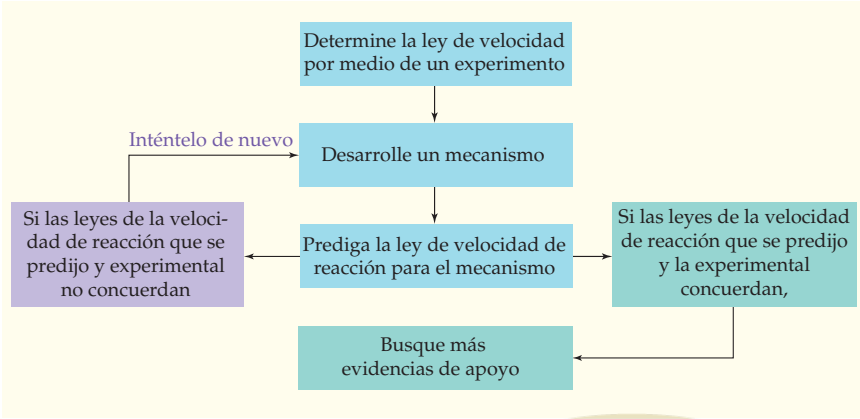


FIGURA 12.13
Diagrama de flujo que ilustra la lógica empleada en los estudios de los mecanismos de reacción.

La posibilidad de un mecanismo particular se fortalece de manera considerable si se aísla un intermediario de la reacción o si se detecta un intermediario inestable. Es fácil descartar un mecanismo, pero rara vez es posible "probar" en definitiva un mecanismo, porque puede haber una trayectoria alternativa para la reacción —aún no imaginada— que también se ajuste a los hechos experimentales. Lo mejor que se puede hacer para establecer un mecanismo es acumular un cuerpo convincente de evidencia experimental que lo apoye. Probar un mecanismo de reacción se parece más a probar un caso en un tribunal judicial que probar un teorema en matemáticas.

EJEMPLO RESUELTO 12.10

SUGERIR UN MECANISMO DADA LA LEY DE VELOCIDAD; REACCIONES CON UNA ETAPA INICIAL LENTA

La siguiente reacción tiene una ley de velocidad de segundo orden:

$$H_2(g) + 2\,ICl(g) \longrightarrow I_2(g) + 2\,HCl(g) \qquad \text{Velocidad} = k[H_2][ICl]$$

Proponga un mecanismo posible para esa reacción.

ESTRATEGIA

La reacción no ocurre en una sola etapa elemental, porque si así fuera la ley de velocidad sería de tercer orden: Velocidad $= k[H_2][ICl]^2$. La ley de velocidad observada se obtendrá si la etapa determinante de la velocidad involucra la reacción bimolecular del H_2 con el ICl.

SOLUCIÓN

Una secuencia posible de etapas elementales es la siguiente:

$$H_2(g) + ICl(g) \xrightarrow{k_1} HI(g) + HCl(g) \qquad \text{La más lenta, determinante de la velocidad}$$

$$HI(g) + ICl(g) \xrightarrow{k_2} I_2(g) + HCl(g) \qquad \text{Más rápida}$$

$$H_2(g) + 2\,ICl(g) \longrightarrow I_2(g) + 2\,HCl(g) \qquad \text{Reacción global}$$

La ley de velocidad predicha por este mecanismo, velocidad $= k_1[H_2][ICl]$, concuerda con la ley de velocidad observada.

EJEMPLO RESUELTO 12.11

APOYAR UN MECANISMO DADA LA LEY DE VELOCIDAD; REACCIONES CON ETAPA INICIAL RÁPIDA

La ley de velocidad experimental para la descomposición del ozono es de segundo orden respecto al ozono, e inversa y de primer orden respecto al oxígeno molecular:

$$2\,O_3(g) \longrightarrow 3\,O_2(g) \qquad \text{Velocidad} = -\frac{\Delta[O_3]}{\Delta t} = k\frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

continúa en la siguiente página

Demuestre que el siguiente mecanismo es consistente con la ley de velocidad experimental, luego relacione la constante de velocidad observada, k, con las constantes de velocidad para las reacciones elementales:

$$O_3(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O_2(g) + O(g) \qquad \text{Más rápida, reversible}$$

$$O(g) + O_3(g) \xrightarrow{k_2} 2\,O_2(g) \qquad \text{La más lenta, determina la velocidad}$$

$$2\,O_3(g) \longrightarrow 3\,O_2(g) \qquad \text{Reacción global}$$

ESTRATEGIA

Para mostrar que el mecanismo es consistente con el experimento, se debe obtener la ley de velocidad que se predijo por el mecanismo y compararlo con la ley de velocidad experimental. Si suponemos que la etapa reversible y más rápida se encuentra en equilibrio, se puede eliminar la concentración de los átomos de O intermediarios de la ley de velocidad predicha.

SOLUCIÓN

La ley de velocidad para la etapa que la determina es velocidad $= k_2[O][O_3]$, pero la estequiometría de la reacción indica que la velocidad total de consumo del ozono es el doble de la velocidad de la etapa que determina ésta:

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[O_3]}{\Delta t} = 2k_2[O][O_3]$$

(Cuando un átomo de O y una molécula O_3 reaccionan en la etapa que determina la velocidad, en la reacción global se consumen dos moléculas de O_3.)

Las velocidades de las reacciones directa e inversa en la etapa reversible más rápida están dadas por

$$\text{Velocidad}_{\text{directa}} = k_1[O_3] \qquad \text{Velocidad}_{\text{inversa}} = k_{-1}[O_2][O]$$

Si se supone que la primera etapa está en equilibrio, se pueden igualar las velocidades de las reacciones directa e inversa, luego despejar la concentración de los átomos de O intermediarios:

$$k_1[O_3] = k_{-1}[O_2][O] \qquad \text{por lo que, } [O] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2]}$$

La sustitución de esta expresión para [O] en la ley de velocidad que se predijo para el consumo total de ozono da la ley de velocidad predicha sólo en términos de los reactivos y los productos:

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[O_3]}{\Delta t} = 2k_2[O][O_3] = 2k_2\frac{k_1}{k_{-1}}\frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

Como las leyes de la velocidad predicha y la experimental tienen los mismos órdenes de reacción respecto al O_3 y al O_2, el mecanismo propuesto es consistente con la ley de velocidad experimental y es posible para la reacción. La comparación de las leyes de la velocidad que se predijo y la experimental indica que la constante de velocidad observada, k, es igual a $2k_2k_1/k_{-1}$.

PROBLEMA 12.14 La siguiente reacción tiene una ley de velocidad de primer orden:

$$Co(CN)_5(H_2O)^{2-}(ac) + I^-(ac) \longrightarrow Co(CN)_5I^{3-}(ac) + H_2O(l)$$

$$\text{Velocidad} = k[Co(CN)_5(H_2O)^{2-}]$$

Sugiera un mecanismo posible de la reacción y demuestre que éste concuerda con la ley de velocidad observada.

PROBLEMA 12.15 Se ha propuesto el siguiente mecanismo para la oxidación del óxido nítrico a dióxido de nitrógeno:

$$NO(g) + O_2(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO_3(g) \qquad \text{Más rápida, reversible}$$

$$NO_3(g) + NO(g) \xrightarrow{k_2} 2\,NO_2(g) \qquad \text{La más lenta, determina la velocidad}$$

La ley de velocidad experimental para la reacción global es

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = k[NO]^2[O_2]$$

a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción global.

b) Demuestre que el mecanismo propuesto es consistente con la ley de velocidad de reacción experimental.

c) Relacione la constante de velocidad, k, con las constantes de velocidad para las reacciones elementales.

12.11 LAS VELOCIDADES DE REACCIÓN Y LA TEMPERATURA: LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS

La experiencia de todos los días nos indica que las velocidades de las reacciones químicas se incrementan con el aumento de la temperatura. Los combustibles tales como la gasolina, el petróleo y el carbón son relativamente inertes a temperatura ambiente, pero arden con rapidez a temperaturas elevadas. Muchos alimentos duran casi indefinidamente si se almacenan en un congelador, pero se descomponen rápidamente a temperatura ambiente. El magnesio metálico es inerte en agua fría, pero reacciona con agua caliente (figura 12.14). Como regla práctica, las velocidades de reacción tienden a duplicarse por cada 10 °C de aumento de la temperatura.



FIGURA 12.14
El magnesio es inerte en agua fría (izquierda), pero reacciona con agua caliente (derecha).

Para comprender por qué las velocidades de reacción dependen de la temperatura, necesitamos conocer el panorama de las condiciones en que tienen lugar las reacciones. De acuerdo con el modelo de la **teoría de las colisiones**, una reacción bimolecular ocurre cuando dos moléculas del reactivo orientadas de manera apropiada se unen en una colisión con energía suficiente. Para ser específicos, consideremos una de las reacciones más simples, la de un átomo A con una molécula diatómica BC que produce una molécula diatómica AB y un átomo C:

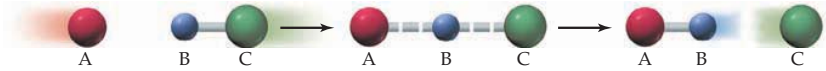
$$A + BC \longrightarrow AB + C$$

Un ejemplo de la química atmosférica es la reacción de un átomo de oxígeno con una molécula de HCl, que produce una molécula OH y un átomo de cloro:

$$O(g) + HCl(g) \longrightarrow OH(g) + Cl(g)$$

Si la reacción ocurre en una sola etapa, la distribución de electrones en los tres núcleos debe cambiar en el curso de la colisión, de manera que se desarrolla un nuevo enlace A–B, al mismo tiempo que se rompe el antiguo enlace B-C. Entre las etapas del reactivo y el producto, el núcleo pasa a través de una configuración en la que los tres átomos están unidos débilmente. El desarrollo de la reacción se ilustra como sigue:

$$A + B{-}C \longrightarrow A{---}B{---}C \longrightarrow A{-}B + C$$



Si A y BC han llenado los niveles de electrones (no hay electrones desapareados o solitarios, orbitales de baja energía), se repelerán uno con otro. Entonces, para lograr la configuración A---B---C, los átomos requieren energía para vencer esa repulsión. La energía proviene de la energía cinética de las partículas en colisión y se convierte en energía potencial en A---B---C. En realidad, A---B---C tiene más energía potencial que cualquiera de los reactivos o productos. Así, hay una barrera de energía potencial que debe ser supera-

da antes de que los reactivos se conviertan en productos, como se ilustra en el perfil de energía potencial que se observa en la figura 12.15.

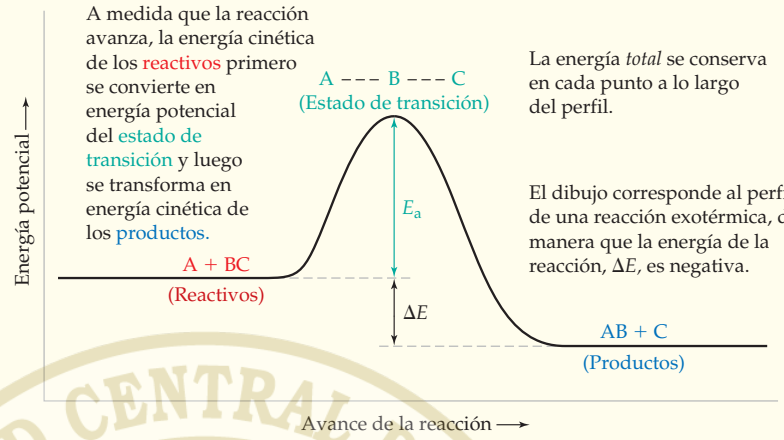


FIGURA 12.15
Perfil de energía potencial para la reacción A + BC → AB + C.

La altura de la barrera se denomina **energía de activación**, E_a, en tanto que la configuración de átomos en el máximo de la energía potencial recibe el nombre de **estado de transición** o *complejo activado*. Como la energía se conserva en la colisión, toda la energía necesaria para subir el pico de energía potencial debe provenir de la energía cinética de las moléculas que chocan. Si la energía potencial es menor que E_a, las moléculas del reactivo no pueden superar la barrera y sólo se desvían. Sin embargo, si la energía de colisión es al menos tan grande como E_a, los reactivos pueden vencer la barrera y se convierten en productos.

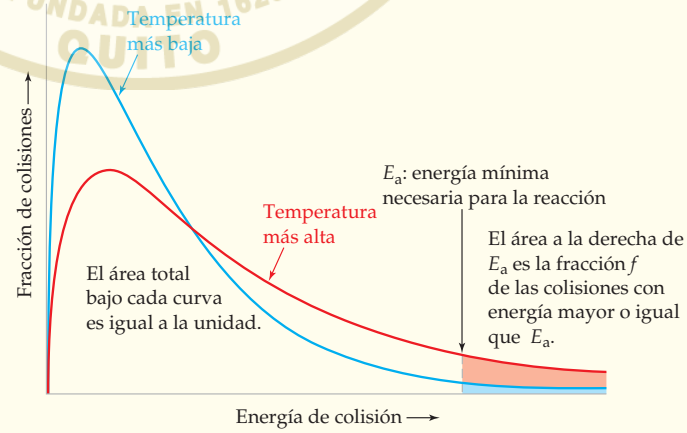
La evidencia experimental del concepto de barrera de la energía de activación proviene de la comparación de las velocidades de colisión con las velocidades de reacción. Las velocidades de colisión en los gases se calculan mediante la **teoría cinética molecular** (sección 9.6). Para un gas a temperatura ambiente (298 K) y 1 atm de presión, cada molécula experimenta aproximadamente 10^9 colisiones por segundo, o una colisión cada 10^{-9} s. Entonces, si cada colisión dio como resultado una reacción, cada reacción en fase gaseosa se completaría en alrededor de 10^{-9} s. En contraste, es frecuente que las reacciones observadas tengan vidas medias de minutos u horas, por lo que sólo una fracción muy pequeña de las colisiones lleva a la reacción.

Muy pocas colisiones son productivas porque muy pocas ocurren con una energía de colisión tan grande como la energía de activación. La fracción de colisiones con energía mayor o igual que la energía de activación, E_a, está representada en la figura 12.16 para

Recuerde...

De acuerdo con la **teoría cinética molecular**, la energía cinética promedio y, por lo tanto, la velocidad promedio de las moléculas de un gas dependen de la temperatura Kelvin. Las velocidades de colisión se incrementan con el aumento de concentración, el diámetro y la velocidad promedio de las moléculas que chocan.

(Sección 9.6)



La fracción de colisiones con energía suficiente para producir una reacción se incrementa en forma exponencial con el aumento de temperatura.

FIGURA 12.16
Gráficas de la fracción de colisiones con una energía particular a dos temperaturas diferentes.

dos temperaturas diferentes por las áreas bajo las curvas a la derecha de E_a. Cuando E_a es grande en comparación con RT, esta fracción f se obtiene con la ecuación

$$f = e^{-E_a/RT}$$

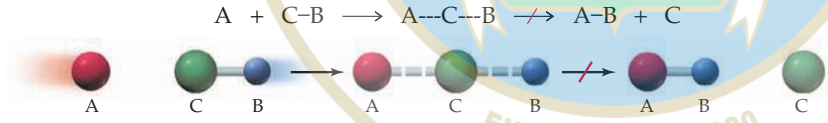
donde R es la constante de los gases [8.314 J/(K·mol)] y T es la temperatura absoluta en kelvins. Observe que f es un número muy pequeño. Por ejemplo, para una reacción que tenga una energía de activación de 75 kJ/mol, el valor de f a 298 K es 7×10^{-14}.

$$f = \exp\left[\frac{-75{,}000\ \dfrac{\text{J}}{\text{mol}}}{\left(8.314\ \dfrac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right)(298\ \text{K})}\right] = e^{-30.3} = 7 \times 10^{-14}$$

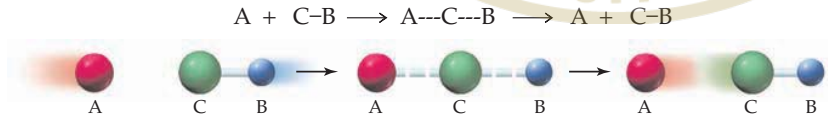
Así, sólo siete colisiones en 100 billones tienen energía suficiente para convertir los reactivos en productos.

A medida que la temperatura se incrementa, la distribución de las energías de colisión se hace más amplia y cambia a energías más altas (figura 12.16), lo que da por resultado el incremento rápido de la fracción de colisiones que terminan en productos. Por ejemplo, a 308 K el valor calculado de f para la reacción con E_a = 75 kJ/mol es 2×10^{-13}. De esta forma, un aumento de temperatura de sólo un 3%, de 298 K a 308 K, incrementa el valor de f en un factor de 3. Así, la teoría de las colisiones toma en cuenta la dependencia exponencial de las velocidades de reacción con el inverso de la temperatura. Conforme T aumenta ($1/T$ disminuye), $f = e^{-E_a/RT}$ se incrementa de manera exponencial. La teoría de las colisiones también explica por qué las velocidades de reacción son mucho más bajas que las velocidades de colisión. Las velocidades de colisión también aumentan con el incremento de la temperatura, pero sólo en una pequeña cantidad: menos de 2% al pasar de 298 K a 308 K.

La fracción de colisiones que generan productos se reduce aún más por un requerimiento de orientación. Incluso si los reactivos chocan con energía suficiente, no reaccionarán a menos que la orientación de sus compañeros en la reacción sea la correcta para la formación del estado de transición. Por ejemplo, una colisión de A con el extremo C de la molécula BC no dará como resultado la formación de AB:



Las moléculas del reactivo sencillamente chocarán y luego se alejarán sin reaccionar:



La fracción de colisiones que tiene la orientación apropiada para la conversión de los reactivos en productos se conoce como **factor estérico,** p. Para la reacción A + BC → AB + C, se espera que el valor de p sea de alrededor de 0.5 porque A tiene una probabilidad cercana a 1:1 de chocar con cada uno de los extremos B y C de BC. (Esto supone que B y C tienen tamaños y propiedades electrónicas similares.) Para las reacciones de moléculas más grandes y complejas, p es considerablemente menor que 0.5.

Ahora veamos cómo entran los dos parámetros p y f en la ley de velocidad de reacción. Como las colisiones bimoleculares entre dos moléculas cualesquiera —digamos A y B— ocurren a una velocidad que es proporcional a sus concentraciones, podemos escribir

$$\text{Velocidad de colisión} = Z[\text{A}][\text{B}]$$

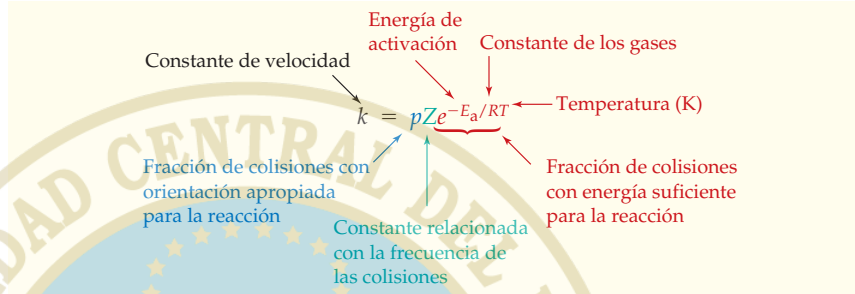
donde Z es una constante relacionada con la frecuencia de las colisiones y tiene unidades de una constante de velocidad de segundo orden, $1/(M \cdot s)$ o $M^{-1}s^{-1}$. La velocidad de reacción es menor que la de colisión en un factor de $p \times f$, porque sólo una fracción de las moléculas que chocan tienen la orientación correcta y la energía mínima necesaria para la reacción:

$$\text{Velocidad de reacción} = p \times f \times \text{Velocidad de colisión} = pfZ[A][B]$$

Como la ley de velocidad de reacción es

$$\text{Velocidad de reacción} = k[A][B]$$

la constante de velocidad que se predijo por la teoría de las colisiones es $k = pfZ$, o $k = pZe^{-E_a/RT}$



Esta expresión se escribe, por lo general, en la forma denominada **ecuación de Arrhenius**, en honor a Svante Arrhenius, un químico sueco que la propuso en 1889 sobre la base de estudios experimentales de las velocidades de reacción:

Ecuación de Arrhenius $k = Ae^{-E_a/RT}$

El parámetro A (que es igual a pZ) se llama **factor de frecuencia**, o factor preexponencial. De acuerdo con el signo menos en el exponente, la constante de velocidad disminuye conforme E_a se incrementa y aumenta a medida que T también lo hace.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 12.16 A continuación se presenta el perfil de energía potencial para la reacción de una etapa AB + CD → AC + BD. Las energías están en kJ/mol respecto de un cero arbitrario de la energía.

a) ¿Cuál es el valor de la energía de activación para esa reacción?
b) ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?
c) Sugiera una estructura posible para el estado de transición.



12.12 USO DE LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS

En la sección 12.11 se vio que la energía de activación, E_a, es uno de los factores más importantes que afectan la velocidad de una reacción química. Su valor se determina usando la ecuación de Arrhenius, si se conocen los valores de la constante de velocidad a diferentes temperaturas. Al tomar el logaritmo natural en ambos lados de la ecuación de Arrhenius, se obtiene la siguiente forma logarítmica:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Esta ecuación se reordena en la forma $y = mx + b$, de manera que la gráfica de $\ln k$ contra $1/T$, llamada gráfica de Arrhenius, sea una línea recta con pendiente $m = -E_a/R$ y una intersección con el eje vertical en $b = \ln A$:

$$\underset{y}{\ln k} = \underset{m}{\left(\frac{-E_a}{R}\right)}\underset{x}{\left(\frac{1}{T}\right)} + \underset{b}{\ln A}$$

El valor experimental de la energía de activación se determina con la pendiente de la recta, como se ilustra en el ejemplo resuelto 12.12.

$$E_a = -R(\text{Pendiente})$$

Se puede obtener otra forma más de la ecuación de Arrhenius, que permite estimar la energía de activación a partir de las constantes de velocidad con sólo dos temperaturas. A la temperatura T_1,

$$\ln k_1 = \left(\frac{-E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T_1}\right) + \ln A$$

y a la temperatura T_2,

$$\ln k_2 = \left(\frac{-E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T_2}\right) + \ln A$$

Se resta la primera ecuación de la segunda; como se recuerda, $(\ln k_2 - \ln k_1) = \ln (k_2/k_1)$, se obtiene

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \left(\frac{-E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Esta ecuación se utiliza para calcular E_a de las constantes de velocidad k_1 y k_2 a las temperaturas T_1 y T_2. De igual modo, si conocemos E_a y la constante de velocidad k_1 a una temperatura T_1, se puede calcular la constante de velocidad k_2 a otra temperatura T_2. El ejemplo resuelto 12.12 ilustra la manera de hacer esto.

EJEMPLO RESUELTO 12.12

USO DE LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS

En la siguiente tabla se listan las constantes de velocidad para la descomposición en fase gaseosa del yoduro de hidrógeno, $2\,HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$:

Temperatura (°C)	$k\,(M^{-1}\,s^{-1})$	Temperatura (°C)	$k\,(M^{-1}\,s^{-1})$
283	3.52×10^{-7}	427	1.16×10^{-3}
356	3.02×10^{-5}	508	3.95×10^{-2}
393	2.19×10^{-4}		

a) Encuentre la energía de activación (en kJ/mol) usando todos los datos de la tabla.
b) Calcule E_a a partir de las constantes de velocidad a 283 °C y 508 °C.
c) Dada la constante de velocidad a 283 °C y el valor de E_a obtenido en el inciso b), diga cuál es la constante de velocidad a 293 °C.

continúa en la siguiente página

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR PRAESENTIOR EST SAPIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

ESTRATEGIA

a) La energía de activación, E_a, se determina con la pendiente de la recta de la gráfica de ln k contra $1/T$.

b) Para calcular E_a de los valores de la constante de velocidad a dos temperaturas, se usa la ecuación

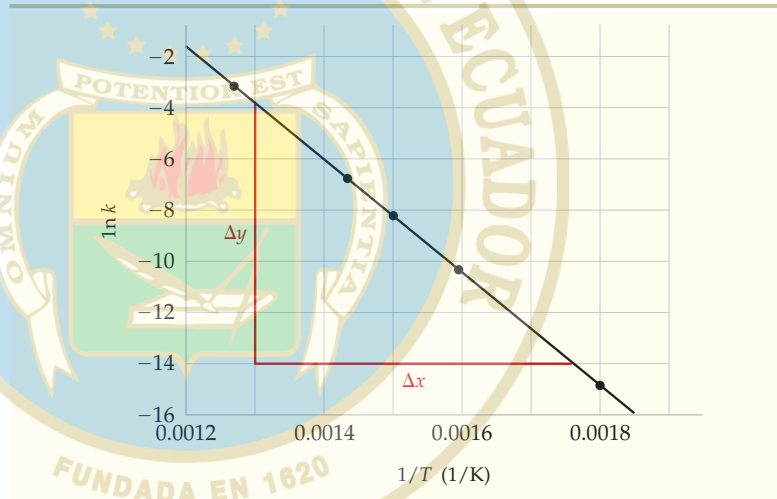
$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \left(\frac{-E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

c) Utilice la misma ecuación y los valores conocidos de E_a y k_1 a T_1 para calcular k_2 a T_2.

SOLUCIÓN

a) Como en la ecuación de Arrhenius la temperatura se expresa en kelvins, primero se deben convertir las temperaturas Celsius a temperaturas absolutas y después calcular los valores de $1/T$ y ln k, para graficar ln k contra $1/T$. En la tabla y gráfica siguientes se presentan los resultados:

t (°C)	T (K)	k ($M^{-1}\,s^{-1}$)	$1/T$ (1/K)	ln k
283	556	3.52×10^{-7}	0.001 80	−14.860
356	629	3.02×10^{-5}	0.001 59	−10.408
393	666	2.19×10^{-4}	0.001 50	−8.426
427	700	1.16×10^{-3}	0.001 43	−6.759
508	781	3.95×10^{-2}	0.001 28	−3.231



La pendiente de la recta se determina con las coordenadas de dos puntos cualesquiera bastante separados sobre la recta:

$$\text{Pendiente} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{(-14.0) - (-3.9)}{(0.001\,75\ \text{K}^{-1}) - (0.001\,30\ \text{K}^{-1})}$$

$$= \frac{-10.1}{0.000\,45\ \text{K}^{-1}} = -2.24 \times 10^4\ \text{K}$$

Por último, se calcula la energía de activación a partir de la pendiente:

$$E_a = -R(\text{Pendiente}) = -\left(8.314\ \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right)(-2.24 \times 10^4\ \text{K})$$

$$= 1.9 \times 10^5\ \text{J/mol} = 190\ \text{kJ/mol}$$

Observe que la pendiente de la gráfica de Arrhenius es negativa y que la energía de activación es positiva. Cuanto mayor sea la energía de activación para una reacción particular, más inclinada será la pendiente de la recta ln k contra $1/T$ y mayor será el incremento en la constante de velocidad para un aumento dado de la temperatura.

continúa en la siguiente página

b) Se sustituyen en la ecuación los valores de $k_1 = 3.52 \times 10^{-7}\ M^{-1}s^{-1}$ a $T_1 = 556$ K (283 °C) y $k_2 = 3.95 \times 10^{-2}\ M^{-1}s^{-1}$ a $T_2 = 781$ K (508 °C):

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \left(\frac{-E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

lo que da

$$\ln\left(\frac{3.95 \times 10^{-2}\ M^{-1}\ s^{-1}}{3.52 \times 10^{-7}\ M^{-1}\ s^{-1}}\right) = \left(\frac{-E_a}{8.314\ \frac{J}{K \cdot mol}}\right)\left(\frac{1}{781\ K} - \frac{1}{556\ K}\right)$$

Se simplifica la ecuación y se obtiene

$$11.628 = \left(\frac{-E_a}{8.314\ \frac{J}{K \cdot mol}}\right)\left(\frac{-5.18 \times 10^{-4}}{K}\right)$$

$$E_a = 1.87 \times 10^5\ J/mol = 187\ kJ/mol$$

c) Se emplea la misma ecuación que en el inciso b), pero ahora los valores conocidos son $k_1 = 3.52 \times 10^{-7}\ M^{-1}s^{-1}$ a $T_1 = 556$ K (283 °C) y $E_a = 1.87 \times 10^5$ J/mol, mientras que la incógnita es k_2 a $T_2 = 566$ K (293 °C):

$$\ln\left(\frac{k_2}{3.52 \times 10^{-7}\ M^{-1}\ s^{-1}}\right) = \left(\frac{-1.87 \times 10^5\ \frac{J}{mol}}{8.314\ \frac{J}{K \cdot mol}}\right)\left(\frac{1}{566\ K} - \frac{1}{556\ K}\right) = 0.715$$

Se toman antilogaritmos en ambos lados y se obtiene

$$\frac{k_2}{3.52 \times 10^{-7}\ M^{-1}\ s^{-1}} = e^{0.715} = 2.04$$

$$k_2 = 7.18 \times 10^{-7}\ M^{-1}\ s^{-1}$$

En este intervalo de temperatura, un incremento de 10 K duplicará la constante de velocidad.

PROBLEMA 12.17 Las constantes de velocidad para la descomposición de pentaóxido de dinitrógeno gaseoso son $3.7 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ a 25 °C y $1.7 \times 10^{-3}\ s^{-1}$ a 55 °C.

$$2\ N_2O_5(g) \longrightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$$

a) ¿Cuál es la energía de activación para esta reacción en kJ/mol?
b) ¿Cuál es la constante de velocidad a 35 °C?

12.13 CATÁLISIS

Las constantes de reacción no sólo son afectadas por las concentraciones de los reactivos y la temperatura, sino también por la presencia de *catalizadores*. Un **catalizador** es una sustancia que incrementa la velocidad de una reacción sin consumirse en ésta. Un ejemplo es el dióxido de manganeso, un polvo negro que acelera la descomposición térmica del clorato de potasio:

$$2\ KClO_3(s) \xrightarrow[\text{Calor}]{MnO_2\ \text{catalizador}} 2\ KCl(s) + 3\ O_2(g)$$

En ausencia de un catalizador, el $KClO_3$ se descompone con mucha lentitud, aun si se calienta, pero cuando se mezcla con una pequeña cantidad de MnO_2, antes de calentarlo, la reacción evoluciona rápidamente desprendiendo oxígeno. Al terminar la reacción, el MnO_2 se recupera sin que haya sufrido cambios.

Los catalizadores tienen gran importancia tanto en la industria química como en los organismos vivos. Casi todos los procesos industriales para fabricar productos químicos esenciales utilizan catalizadores para favorecer la formación de productos específicos y



▲ El MnO_2 cataliza la descomposición térmica del $KClO_3$ en KCl y O_2 gaseoso.

reducir las temperaturas de reacción, lo que disminuye los costos de energía. En química ambiental, los catalizadores como el óxido nítrico desempeñan un papel en la formación de contaminantes del aire, mientras que otros, como el platino en los convertidores catalíticos de automóviles, son herramientas poderosas en la batalla contra la contaminación del aire.

En los organismos vivos, casi todos los cientos de miles de reacciones químicas que tienen lugar constantemente son catalizadas por moléculas grandes llamadas *enzimas* (véase la sección Interludio al final de este capítulo). Por ejemplo, la nitrogenasa es una enzima presente en las bacterias de los nódulos de las raíces de plantas leguminosas tales como las de guisantes (chícharos) y frijoles, y cataliza la conversión del nitrógeno atmosférico en amoniaco. El amoniaco sirve como fertilizante para el crecimiento de las plantas. En el cuerpo humano, la anhidrasa carbónica cataliza la reacción del dióxido de carbono con el agua:

$$CO_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + HCO_3^-(ac)$$

La reacción directa ocurre cuando la sangre toma CO_2 de los tejidos, mientras que cuando libera el CO_2 en los pulmones sucede la reacción inversa. Es notable el hecho de que la anhidrasa carbónica incrementa la velocidad de estas reacciones en un factor de 10^6.

¿Cómo funciona un catalizador? Un catalizador acelera la velocidad de una reacción porque hace que se disponga de un mecanismo distinto y más eficiente para la conversión de reactivos en productos. Por ejemplo, consideremos la descomposición básica del peróxido de hidrógeno en disolución acuosa:

$$2\,H_2O_2(ac) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$$

Aunque es inestable con respecto al agua y el oxígeno, el peróxido de hidrógeno se descompone con mucha lentitud a temperatura ambiente porque la reacción tiene una energía de activación elevada (76 kJ/mol). Sin embargo, en presencia del ion yoduro la reacción es más rápida (figura 12.17) porque sigue una trayectoria diferente de baja energía:

Etapa 1.	$H_2O_2(ac) + I^-(ac) \longrightarrow H_2O(l) + IO^-(ac)$	Más lenta, determina la velocidad
Etapa 2.	$H_2O_2(ac) + IO^-(ac) \longrightarrow H_2O(l) + O_2(g) + I^-(ac)$	Más rápida
	$2\,H_2O_2(ac) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$	Reacción global

La velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno acuoso se detecta cualitativamente al capturar el oxígeno resultante en un globo.



En ausencia de un catalizador, se produce poco O_2.



Al agregar yoduro de sodio acuoso, el globo se infla rápidamente con O_2.

FIGURA 12.17
Descomposición del peróxido de hidrógeno acuoso.

El H_2O_2 primero oxida al catalizador (I^-) a ion hipoyodito (IO^-), luego reduce el IO^- intermediario de nuevo a I^-. El catalizador no aparece en la reacción global porque es consumido en la etapa 1 y regenerado en la etapa 2. No obstante, el catalizador está implicado íntimamente en la reacción y aparece en la ley de velocidad observada:

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = k[H_2O_2][I^-]$$

La ley de velocidad es consistente con la reacción del H_2O_2 y el I^-, como la etapa que determina la velocidad. En general, un catalizador se consume en una etapa de una reacción y se regenera en otra posterior, mientras que un producto intermediario se forma en una etapa y se consume en otra posterior.

La trayectoria catalizada de una reacción puede tener una velocidad más rápida que otra no catalizada, ya sea porque tiene un mayor factor de frecuencia (A) o una menor energía de activación (E_a) en la ecuación de Arrhenius. No obstante, por lo general los catalizadores funcionan porque vuelven disponible una trayectoria de reacción con una energía de activación menor (figura 12.18). Por ejemplo, en la descomposición del peróxido de hidrógeno, la catálisis con I^- disminuye E_a para la reacción global en 19 kJ/mol.

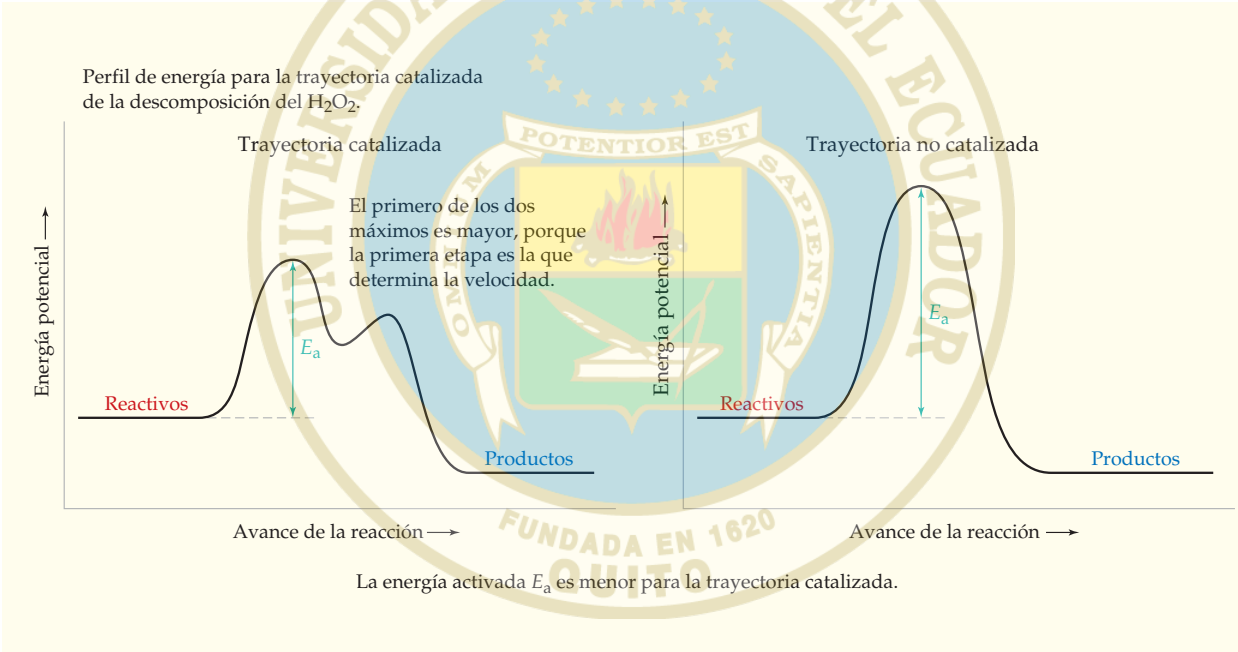


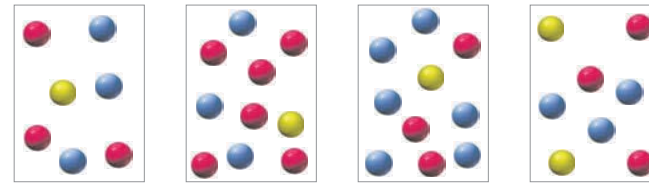
FIGURA 12.18
Perfiles comunes de energía potencial para una reacción cuya energía de activación es disminuida por la presencia de un catalizador.

Como la reacción ocurre en dos etapas, el perfil de energía en la trayectoria catalizada que se muestra en la figura 12.18 presenta dos máximos (dos estados de transición) con un mínimo entre ellos que representa la energía de la especie intermediaria presente después de la primera etapa. El primer máximo es mayor que el segundo, porque la primera etapa es la que determina la velocidad, y la energía de activación para la reacción global es E_a para la primera etapa. No obstante, los máximos para las dos etapas son menores que E_a para la trayectoria no catalizada. Observe que un catalizador no afecta las energías de los reactivos y los productos, que son las mismas para las trayectorias catalizada y sin catalizar.

EJEMPLO RESUELTO DE CONCEPTO CLAVE 12.13

USO DEL MÉTODO DE VELOCIDADES INICIALES PARA UNA REACCIÓN CATALIZADA

Las velocidades relativas de la reacción A + B → AB en los recipientes 1) a 4) son 1:2:1:2. Las esferas rojas representan moléculas A, las azules son moléculas B y las amarillas representan una tercera sustancia C.



1) 2) 3) 4)

a) ¿Cuál es el orden de la reacción con respecto a A, B y C?
b) Escriba la ley de velocidad.
c) Escriba un mecanismo que concuerde con la ley de velocidad.
d) ¿Por qué no aparece C en la ecuación para la reacción global?

ESTRATEGIA Y SOLUCIÓN

a) Hay que contar el número de moléculas de cada tipo en los recipientes 1) a 4) y comparar las velocidades relativas con el número relativo de moléculas. La concentración de las moléculas A en el recipiente 2) es el doble de la del recipiente 1), mientras que las concentraciones de B y C permanecen constantes. Como la velocidad en el recipiente 2) es el doble que la del recipiente 1), la velocidad es proporcional a [A], por lo que la reacción es de primer orden con respecto a A. Cuando [B] se duplica [compare los recipientes 1) y 3)], la velocidad no cambia, por lo que la reacción es de orden cero en B. Cuando [C] se duplica [compare los recipientes 1) y 4)], la velocidad se duplica, por lo que la reacción es de primer orden respecto a C.

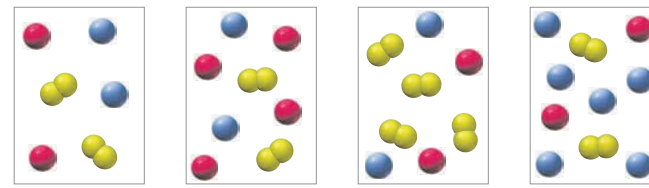
b) La ley de velocidad se escribe como velocidad $= k[A]^m[B]^n[C]^p$, donde los exponentes m, n y p especifican los órdenes de la reacción en A, B y C, respectivamente. Como la reacción es de primer orden en A y C, así como de orden cero en B, la ley de velocidad es velocidad $= k[A][C]$.

c) La ley de velocidad dice que A y C hacen colisión en la etapa que determina la velocidad porque la ley de velocidad para la reacción global es aquélla de la etapa determinante. Las etapas posteriores en el mecanismo son más rápidas que la que determina la velocidad, por lo que las diferentes etapas deben sumarse para dar la reacción global. Por lo tanto, un posible mecanismo es el siguiente:

$$\begin{array}{ll} A + C \longrightarrow AC & \text{Más lenta, determina la velocidad} \\ AC + B \longrightarrow AB + C & \text{Más rápida} \\ \hline A + B \longrightarrow AB & \text{Reacción global} \end{array}$$

d) En la reacción global no aparece C porque se consume en la primera etapa y se regenera en la segunda. Por ello, C es un catalizador. AC es un producto intermediario, ya que se forma en la primera etapa y se consume en la segunda.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 12.18 Las velocidades relativas de la reacción 2 A + C_2 → 2 AC en los recipientes 1) a 4) son 1:1:2:3. Las esferas rojas representan moléculas A, las azules son moléculas B y las amarillas representan las moléculas C_2.



1) 2) 3) 4)

a) ¿Cuál es el orden de la reacción en A, B y C_2?
b) Escriba la ley de velocidad.
c) Escriba un mecanismo que concuerde con la ley de velocidad.
d) Identifique todos los catalizadores y productos intermediarios en el mecanismo.

12.14 CATALIZADORES HOMOGÉNEOS Y HETEROGÉNEOS

Es común clasificar a los catalizadores en *homogéneos* y *heterogéneos*. Un **catalizador homogéneo** es aquel que existe en la misma fase que los reactivos. Por ejemplo, el ion yoduro es un catalizador homogéneo para la descomposición del peróxido de hidrógeno acuoso, porque tanto I^- como H_2O_2 están presentes en la misma fase de la disolución acuosa.

En la atmósfera, el óxido nítrico es un catalizador homogéneo en fase gaseosa para la conversión del oxígeno molecular en ozono, proceso que se describe en la siguiente serie de reacciones:

$$1/2\ O_2(g) + NO(g) \longrightarrow NO_2(g)$$
$$NO_2(g) \xrightarrow{\text{Luz solar}} NO(g) + O(g)$$
$$O(g) + O_2(g) \longrightarrow O_3(g)$$
$$3/2\ O_2(g) \longrightarrow O_3(g) \qquad \text{Reacción global}$$

El óxido nítrico reacciona primero con el O_2 atmosférico para producir dióxido de nitrógeno, un gas venenoso de color café. Posteriormente, el NO_2 absorbe luz solar y se disocia para dar un átomo de oxígeno, que después reacciona con el O_2 y forma ozono. Como es usual, en la ecuación química de la reacción global no aparecen el catalizador (NO) ni los productos intermediarios (NO_2 y O).

Un **catalizador heterogéneo** es aquel que existe en una fase distinta de la de los reactivos. Es común que el catalizador heterogéneo sea un sólido y que los reactivos sean gases o líquidos. En el proceso de Fischer-Tropsch para fabricar gasolina sintética, por ejemplo, partículas diminutas de un metal como el hierro o el cobalto, recubiertas con alúmina (Al_2O_3), catalizan la conversión de monóxido de carbono gaseoso con hidrógeno en hidrocarburos tales como el octano (C_8H_{18}):

$$8\ CO(g) + 17\ H_2(g) \xrightarrow[\text{catalizador}]{Co/Al_2O_3} C_8H_{18}(l) + 8\ H_2O(l)$$

Es frecuente que el mecanismo de catálisis heterogénea sea complejo y que, por ello, no se comprenda bien. Sin embargo, no es raro que las etapas importantes impliquen **1.** adhesión de los reactivos a la superficie del catalizador, proceso llamado *adsorción*; **2.** conversión de los reactivos en productos sobre la superficie, y **3.** desorción de los productos de la superficie. Se piensa que la etapa de adsorción implica el enlace químico de los reactantes con los átomos metálicos altamente reactivos de la superficie del catalizador a la vez que se rompen o debilitan los enlaces en los reactantes.

Para ilustrar lo anterior, pensemos en la hidrogenación catalítica de compuestos con dobles enlaces C=C, una reacción que se emplea en la industria alimentaria para convertir aceites vegetales no saturados en grasas sólidas. La reacción se cataliza por metales finamente divididos tales como el Ni, Pd o Pt.

$$H_2C{=}CH_2(g) + H_2(g) \xrightarrow[\text{metálico}]{\text{Catalizador}} H_3C{-}CH_3(g)$$
Etileno — Etano

Como se aprecia en la figura 12.19, la función de la superficie metálica es adsorber los reactivos y facilitar la etapa que determina la velocidad al romper el enlace fuerte H–H en la molécula $\mathbf{H_2}$. Como la ruptura del enlace H–H va acompañada de la formación simultánea de enlaces de los átomos de H que se separan con los átomos metálicos de la superficie, la energía de activación del proceso disminuye. Después, los átomos de H se

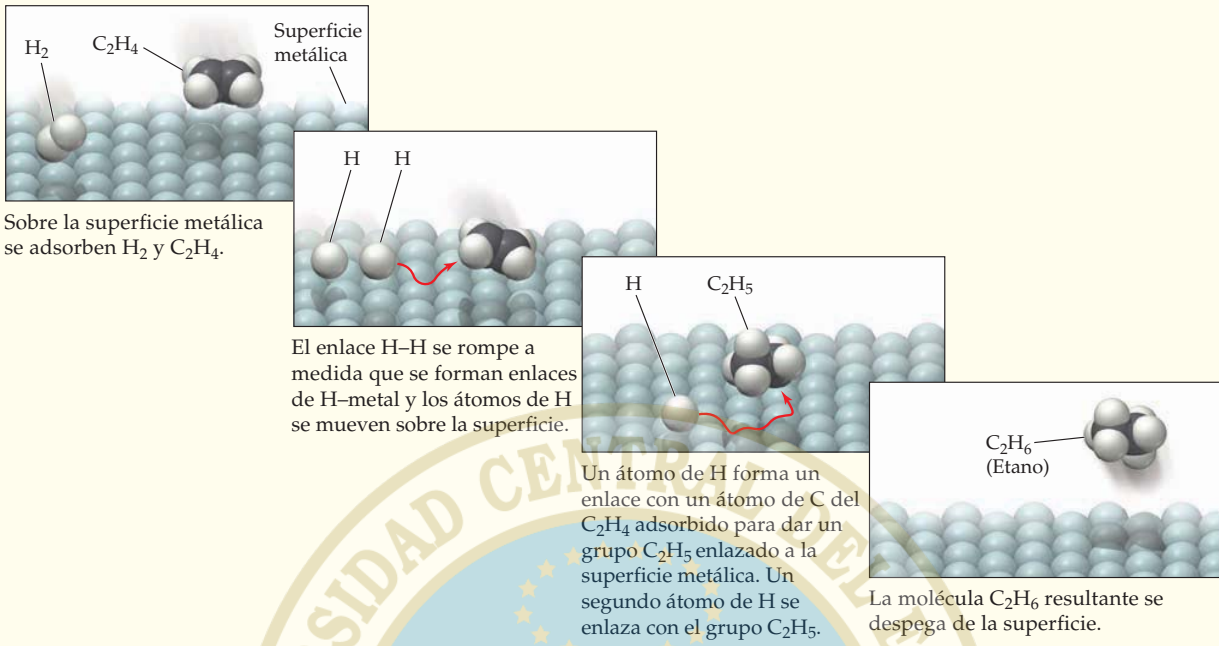
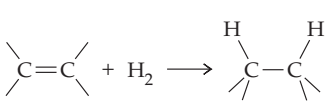


FIGURA 12.19
Mecanismo propuesto para la hidrogenación catalítica de etileno (C_2H_4) sobre una superficie metálica.

mueven por la superficie hasta que encuentran los átomos de C de la molécula C_2H_4 adsorbida. La etapa posterior de formación de dos enlaces nuevos C–H da C_2H_6, que finalmente se despega de la superficie.

La mayoría de los catalizadores que se usan en los procesos químicos industriales son heterogéneos, en parte porque se separan con facilidad de los productos de la reacción. La tabla 12.6 lista algunos procesos comerciales que utilizan catalizadores heterogéneos.

TABLA 12.6 Algunos catalizadores heterogéneos usados en reacciones de importancia comercial

Reacción	Catalizador	Proceso comercial	Usos comerciales del producto final
$2\,SO_2 + O_2 \rightarrow 2\,SO_3$	Pt o V_2O_5	Etapa intermedia en el proceso de contacto para la síntesis de ácido sulfúrico	H_2SO_4: Fabricación de fertilizantes, productos químicos; refinación de petróleo
$4\,NH_3 + 5\,O_2 \rightarrow 4\,NO + 6\,H_2O$	Pt y Rh	Primera etapa en el proceso de Ostwald para sintetizar ácido nítrico	HNO_3: Fabricación de explosivos, fertilizantes, plásticos, tintas, lacas
$N_2 + 3\,H_2 \rightarrow 2\,NH_3$	Fe, K_2O, y Al_2O_3	Proceso de Haber para la síntesis del amoniaco	NH_3: Fabricación de fertilizantes, ácido nítrico
$H_2O + CH_4 \rightarrow CO + 3\,H_2$	Ni	Proceso de reformación de vapor de hidrocarburos para sintetizar hidrógeno	H_2: Producción de amoniaco, metanol
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	ZnO y CuO	Reacción de intercambio agua-gas para mejorar el producto en la síntesis de H_2	H_2: Fabricación de amoniaco, metanol
$CO + 2\,H_2 \rightarrow CH_3OH$	ZnO y Cr_2O_3	Síntesis industrial de metanol	CH_3OH: Producción de plásticos, adhesivos, aditivos para gasolina; disolventes industriales
	Ni, Pd, o Pt	Hidrogenación catalítica de compuestos con enlaces C=C, como en la conversión de aceites vegetales no saturados en grasas sólidas	Producción de alimentos: margarina, manteca

Otra aplicación importante de los catalizadores heterogéneos es la de los convertidores catalíticos. A pesar de la gran cantidad de trabajo invertido en el diseño de motores y la composición de combustibles, las emisiones del escape de los automóviles contienen sustancias que contaminan el aire, tales como hidrocarburos no quemados (C_xH_y), monóxido de carbono y óxido nítrico. El monóxido de carbono proviene de la combustión incompleta de los combustibles de hidrocarburos, y el óxido nítrico se produce cuando se combinan el nitrógeno atmosférico con el oxígeno a temperaturas elevadas como las que hay en el motor de los vehículos. Los convertidores catalíticos ayudan a convertir los contaminantes dañinos en dióxido de carbono, agua, nitrógeno y oxígeno (figura 12.20):

$$C_xH_y(g) + (x + y/4)\,O_2(g) \longrightarrow x\,CO_2(g) + (y/2)\,H_2O(g)$$
$$2\,CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g)$$
$$2\,NO(g) \longrightarrow N_2(g) + O_2(g)$$

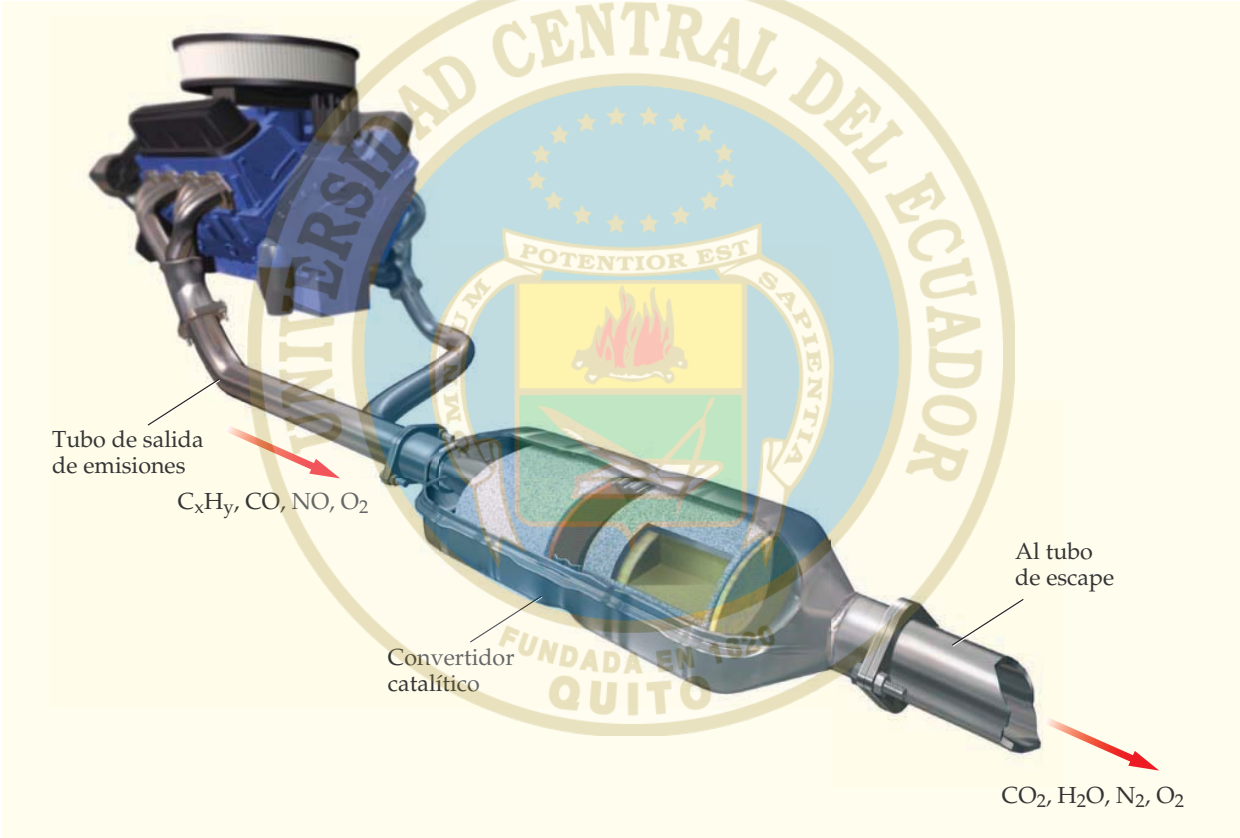


FIGURA 12.20
Los gases emitidos por los motores de automóvil pasan a través de un convertidor catalítico en el que los contaminantes del aire, tales como hidrocarburos no quemados (C_xH_y), CO y NO, se convierten en CO_2, H_2O, N_2 y O_2. El convertidor catalítico contiene capas impregnadas con el catalizador heterogéneo.

Los catalizadores comunes para esas reacciones son los llamados metales nobles, Pt, Pd y Rh, así como óxidos de los metales de transición, V_2O_5, Cr_2O_3 y CuO. La superficie del catalizador se inutiliza, o envenena, si adsorbe plomo, que es la razón por la que los automóviles con convertidores catalíticos (todos los modelos fabricados a partir de 1975) utilizan gasolina sin plomo.

Interludio

Catálisis enzimática

Las *enzimas* son grandes moléculas de proteínas que actúan como catalizadores en reacciones biológicas. Difieren en dos aspectos importantes de los catalizadores inorgánicos sencillos. En primer lugar, las enzimas tienen estructuras mucho más grandes y complejas que los catalizadores inorgánicos, con masas moleculares que van de alrededor de 10^4 a más de 10^6 uma. En segundo lugar, las enzimas son mucho más específicas en su acción que los catalizadores inorgánicos; es frecuente que catalicen una sola reacción de un solo compuesto, llamado *sustrato* de la enzima. Por ejemplo, la enzima *amilasa*, que se encuentra en el sistema digestivo humano, es capaz de catalizar la ruptura del almidón para producir glucosa, pero no tiene efecto sobre la celulosa, aun cuando el almidón y la celulosa tienen estructuras similares. Por lo mismo, los humanos pueden digerir papas (almidón), pero no pasto (celulosa).

$$\text{Almidón} + H_2O \xrightarrow{\text{Amilasa}} \text{Muchas moléculas de glucosa}$$

$$\text{Celulosa} + H_2O \xrightarrow{\text{Amilasa}} \text{No hay reacción}$$

La actividad catalítica de una enzima se mide por su *número de rotación*, que se define como el número de moléculas del sustrato que actúan sobre una molécula de enzima por segundo. La mayoría de las enzimas tienen números de rotación en el intervalo de 1 a 20,000, pero algunas cuentan con valores mucho mayores. La anhidrasa carbónica, que cataliza la reacción del CO_2 con el agua para producir el ion HCO_3^-, actúa sobre *600,000* moléculas del sustrato por segundo.

¿Cómo trabajan las enzimas? De acuerdo con el *modelo de la llave y la cerradura*, una enzima es una molécula de forma larga e irregular con una fisura, o grieta, en medio. Dentro de la grieta hay un *sitio activo*, una región pequeña con la forma y composición química necesarias para sujetar el sustrato y catalizar la reacción apropiada. En otras palabras, el sitio activo actúa como una cerradura que sólo se abre con una llave específica (sustrato) (figura 12.21). El sitio activo de una enzima está revestido por varias cadenas laterales de aminoácidos ácidos, básicos y neutros, todos en la posición apropiada para tener una interacción máxima con el sustrato.

Las reacciones catalizadas por enzimas comienzan cuando el sustrato migra hacia el sitio activo para formar un complejo enzima-sustrato. No se forman enlaces covalentes; la enzima y el sustrato se mantienen unidos sólo por los enlaces conocidos como puentes de hidrógeno y por atracciones intermoleculares débiles. Con la enzima y el sustrato unidos en un arreglo definido y preciso, los átomos posicionados correctamente en el sitio activo facilitan la reacción química de la molécula del sustrato y posteriormente se separan la enzima y el producto.

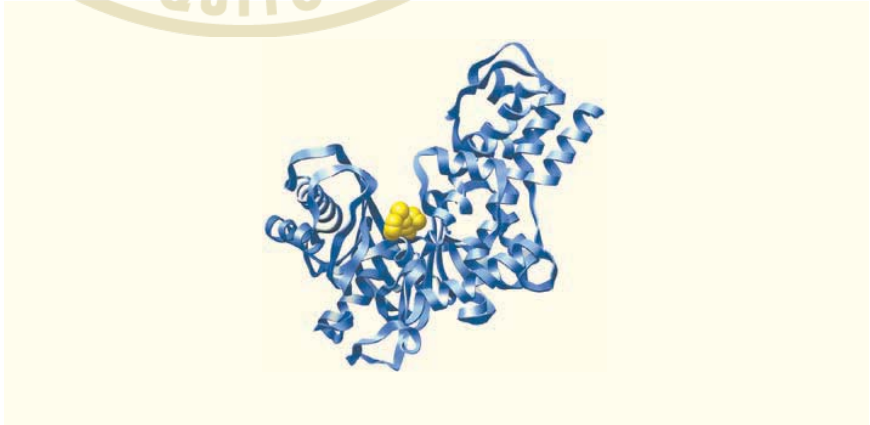


FIGURA 12.21
De acuerdo con el modelo de la llave y la cerradura, una enzima es una gran molécula tridimensional que contiene una grieta con un sitio activo. Sólo un sustrato cuya forma y estructura son complementarias con las del sitio activo se ajustan a la enzima. El sitio activo de la hexosa quinasa es visible, como la fisura en el centro de esta estructura generada por computadora, al igual que el ajuste del sustrato (en amarillo) en el sitio activo.

La reacción puede describirse mediante el siguiente mecanismo simplificado:

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES$$

$$ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

donde E, S y P representan la enzima, el sustrato y el producto, respectivamente, y ES es el complejo enzima-sustrato. La velocidad de formación del producto está dada por

$$\frac{\Delta[P]}{\Delta t} = k_2[ES]$$

Con concentraciones bajas del sustrato, la concentración del complejo enzima-sustrato es proporcional a la concentración del sustrato, por lo que la velocidad de formación del producto es de primer orden respecto a S. Sin embargo, a concentraciones altas del sustrato, la enzima queda saturada por éste, es decir, toda la enzima está en forma del complejo enzima-sustrato. En ese punto, la velocidad de reacción alcanza un valor máximo y se vuelve independiente de la concentración del sustrato (orden cero en S), porque sólo el sustrato enlazado con la enzima puede reaccionar. La dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la concentración del sustrato se ilustra en la figura 12.22.

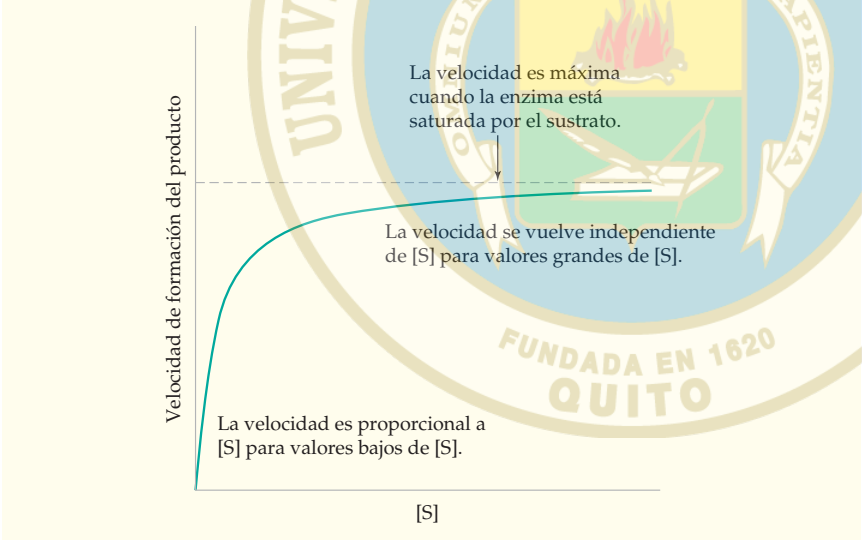


FIGURA 12.22
Velocidad de formación del producto como función de la concentración del sustrato para una reacción catalizada por una enzima.

PROBLEMA 12.19 Dado el mecanismo anterior para una reacción catalizada por una enzima, dibuje un gráfico de la energía potencial para tal reacción en el que señale las partes que corresponden a la E, al S, al P y al complejo ES, así como la energía de activación, E_a.

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA EQUINOCCIAL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

RESUMEN

La **cinética química** es el área de la química relacionada con las velocidades de las reacciones. Se define **velocidad de reacción** como el incremento de la concentración de un producto, o la disminución de la concentración de un reactivo, por unidad de tiempo. Se puede expresar como la velocidad promedio durante un intervalo dado, como la **velocidad instantánea** en un momento particular o como la **velocidad inicial** al principio de una reacción.

Las velocidades de reacción dependen de las concentraciones del reactivo, la temperatura y la presencia de catalizadores. La dependencia de la concentración está dada por la **ley de velocidad**, velocidad $= k[A]^m[B]^n$, donde k es la **constante de velocidad**, mientras que m y n especifican el **orden de la reacción** respecto de los reactivos A y B, y $m + n$ es el orden de la reacción global. Los valores de m y n tienen que determinarse en forma experimental; no pueden deducirse con la estequiometría de la reacción global.

La **ley de velocidad integrada** es una ecuación concentración-tiempo que permite calcular concentraciones en cualquier momento t o el tiempo que se requiere para que una concentración inicial alcance un valor particular. Para una **reacción de primer orden**, la ley de velocidad integrada es $\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$. La gráfica de ln[A] contra el tiempo es una línea recta cuya pendiente es igual a $-k$. Para una **reacción de segundo orden**, la ley de velocidad integrada es $1/[A]_t = kt + 1/[A]_0$. La gráfica de $1/[A]$ contra el tiempo es lineal con pendiente igual a k. Para una **reacción de orden cero**, la ley de velocidad integrada es $[A] = -kt + [A]_0$, y la gráfica de [A] contra el tiempo es lineal con pendiente igual a $-k$. La **vida media** ($t_{1/2}$) de una reacción es el tiempo que se necesita para que la concentración de un reactivo disminuya a la mitad de su valor inicial.

Un **mecanismo de reacción** es la secuencia de **reacciones elementales** o **etapas elementales**, que define la trayectoria que va de los reactivos a los productos. Las reacciones elementales se clasifican en **unimoleculares**, **bimoleculares** o **termoleculares**, lo que depende de si están implicadas una, dos o tres moléculas del reactivo. La ley de velocidad para una reacción elemental proviene directamente de su **molecularidad**: Velocidad $= k[A]$ para una reacción unimolecular y velocidad $= k[A][B]$ para una reacción bimolecular. La ley de velocidad observada para una reacción global que sucede en varias etapas depende de la secuencia de etapas elementales y sus velocidades relativas. La etapa más lenta se denomina **etapa que determina la velocidad**. Una especie química que se forme en una etapa elemental y se consuma en otra posterior se conoce como **intermediario de la reacción**. Un mecanismo aceptable debe satisfacer dos criterios: **1.** La suma de las etapas elementales tiene que dar la reacción global y **2.** el mecanismo debe ser consistente con la ley de velocidad observada.

La dependencia de la temperatura de las constantes de velocidad está descrita por la **ecuación de Arrhenius**, $k = Ae^{-E_a/RT}$, donde A es el **factor de frecuencia** y E_a es la **energía de activación**. El valor de E_a se determina a partir de la pendiente de la gráfica de la recta de ln k contra $1/T$ y se interpreta como la altura de la barrera de energía potencial que hay entre los reactivos y los productos. La configuración de átomos en la parte superior de la barrera se conoce como **estado de transición**. De acuerdo con la **teoría de las colisiones**, la constante de velocidad está dada por $k = pZe^{-E_a/RT}$, donde p es un **factor estérico** (fracción de colisiones en la que las moléculas tienen la orientación apropiada para la reacción), Z es una constante relacionada con la frecuencia de las colisiones y $e^{-E_a/RT}$ es la fracción de éstas con energía mayor o igual que E_a.

Un **catalizador** es una sustancia que incrementa la velocidad de una reacción sin consumirse en ésta. Funciona porque hace que esté disponible una trayectoria alternativa para la reacción que tiene menor energía de activación. Un **catalizador homogéneo** está presente en la misma fase que los reactivos, mientras que un **catalizador heterogéneo** se encuentra en una fase distinta.

TÉRMINOS CLAVE

catalizador *477*
catalizador heterogéneo *481*
catalizador homogéneo *481*
cinética química *439*
constante de velocidad *444*
ecuación de Arrhenius *474*
energía de activación, E_a *472*
estado de transición *472*
etapa elemental *461*
etapa que determina la velocidad *466*
factor de frecuencia *474*
factor estérico, p *473*
intermediario de una reacción *462*
ley de velocidad de reacción *444*
ley de velocidad de reacción integrada *451*
mecanismo de reacción *461*
molecularidad *462*
orden de una reacción *444*
reacción bimolecular *463*
reacción de orden cero *460*
reacción de primer orden *451*
reacción de segundo orden *457*
reacción elemental *461*
reacción termolecular *463*
reacción unimolecular *462*
teoría de las colisiones *471*
velocidad de reacción *440*
velocidad inicial *443*
velocidad instantánea *443*
vida media *455*

PROBLEMAS DE CONCEPTOS CLAVE

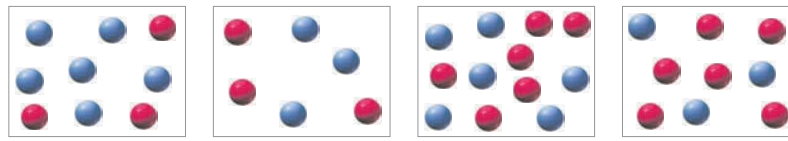
Los problemas 12.1 a 12.19 aparecen en el interior del capítulo.

12.20 La siguiente reacción es de primer orden en A (esferas rojas) y de primer orden en B (esferas azules):

$$A + B \longrightarrow \text{Productos} \qquad \text{Velocidad} = k[A][B]$$

a) ¿Cuáles son las velocidades relativas de esta reacción en los recipientes 1) a 4)? Cada recipiente tiene el mismo volumen.

b) ¿Cuáles son los valores relativos de la constante de velocidad, k, para los recipientes 1) a 4)?



1) **2)** **3)** **4)**

12.21 Considere la descomposición de primer orden de las moléculas A (esferas rojas) en tres recipientes de igual volumen.



1) 2) 3)

a) ¿Cuáles son las velocidades relativas de descomposición en los recipientes 1) a 3)?

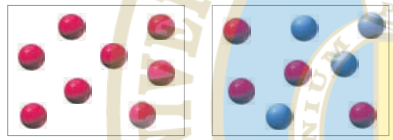
b) ¿Cuáles son las vidas medias relativas de las reacciones en los recipientes 1) a 3)?

c) ¿Cómo resultarían afectadas las velocidades y las vidas medias si el volumen de cada recipiente disminuyera en un factor de 2?

12.22 Considere la reacción de primer orden A → B en la que moléculas A (esferas rojas) se convierten en moléculas B (esferas azules).

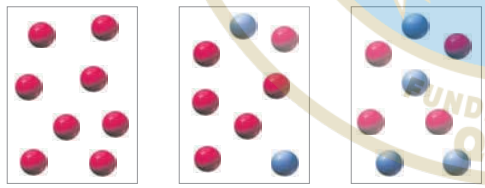
a) Dadas las siguientes ilustraciones, cuando $t = 0$ min y $t = 1$ min, elabore dibujos que muestren el número de moléculas A y B presentes en $t = 2$ min y $t = 3$ min.

b) ¿Cuál es la vida media de la reacción?



$t = 0$ min $t = 1$ min

12.23 Las siguientes ilustraciones representan el avance de la reacción A → B en la que moléculas A (esferas rojas) se convierten en moléculas B (esferas azules).



$t = 0$ min $t = 1$ min $t = 2$ min

a) ¿Cuál es el orden de la reacción?

b) Haga un dibujo que muestre el número de moléculas A y B presentes en $t = 3$ min.

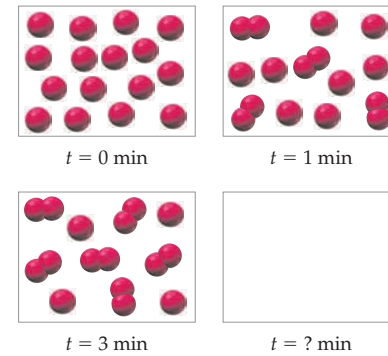
c) Suponga que cada esfera representa 6.0×10^{21} moléculas y que el volumen del contenedor es 1.0 L. ¿Cuál es la constante de velocidad para la reacción en las unidades habituales?

12.24 Las siguientes ilustraciones representan el avance de una reacción en la que dos moléculas A se combinan para dar una molécula más compleja A_2, $2A \rightarrow A_2$.

a) ¿La reacción es de primer orden o de segundo en A?

b) ¿Cuál es la ley de velocidad?

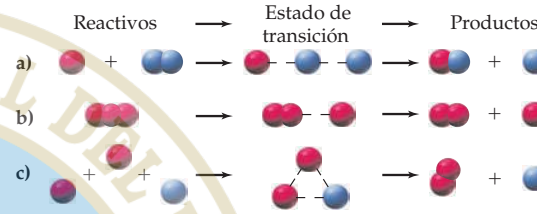
c) Elabore un dibujo apropiado en el último cuadro y especifique a qué tiempo corresponde.



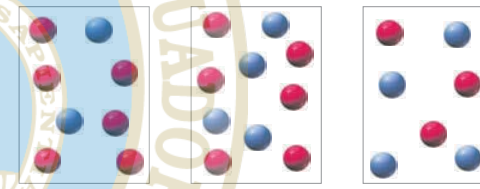
$t = 0$ min $t = 1$ min

$t = 3$ min $t = ?$ min

12.25 ¿Cuál es la molecularidad de cada una de las siguientes reacciones elementales?



12.26 Las velocidades relativas de la reacción A + B → AB en los recipientes 1) a 3) son 4:4:1. Las esferas rojas representan a moléculas A y las azules a las moléculas B.



1) 2) 3)

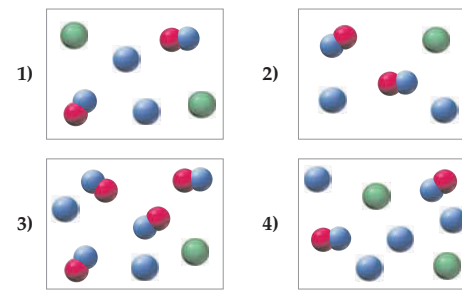
a) ¿Cuál es el orden de la reacción en A y B?

b) Escriba la ley de velocidad.

c) Escriba un mecanismo que concuerde con la ley de velocidad.

d) Identifique a todos los intermediarios en el mecanismo que propuso.

12.27 Las velocidades relativas de la reacción AB + B → A + B_2 en los recipientes 1) a 4) son 2:1:1:4. Las esferas rojas representan a las moléculas A, las azules a las B y las verdes a las C.



1) 2) 3) 4)

a) Escriba la ley de velocidad para esa reacción.

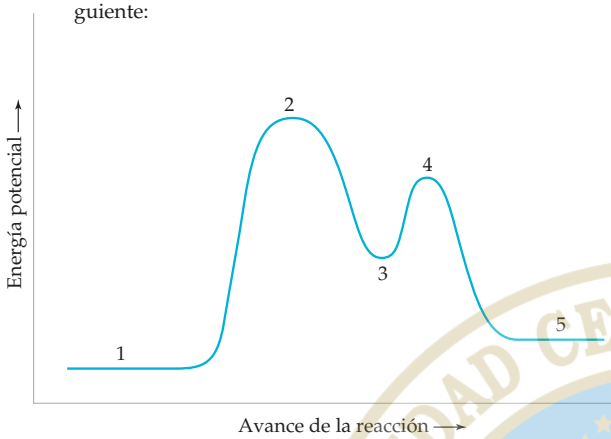
b) Escriba un mecanismo que concuerde con la ley de velocidad de reacción.

c) Identifique a todos los intermediarios y catalizadores en su mecanismo.

12.28 Considere una reacción que ocurre con el siguiente mecanismo:

$$A + BC \longrightarrow AC + B$$
$$AC + D \longrightarrow A + CD$$

El perfil de energía potencial para esta reacción es el siguiente:



a) ¿Cuál es la ecuación para la reacción global?

b) Escriba fórmulas estructurales para todas las especies presentes en las etapas 1 a 5 de la reacción. Identifique cada especie como reactivo, producto, catalizador, producto intermediario o estado de transición.

c) ¿Cuál de las dos etapas del mecanismo es la que determina la velocidad? Escriba la ley de velocidad para la reacción global.

d) ¿La reacción es endotérmica o exotérmica? Agregue leyendas en el diagrama que indiquen los valores de la energía de la reacción, ΔE, y la energía de activación, E_a, para la reacción global.

12.29 Dibuje un estado de transición posible para la reacción bimolecular del óxido nítrico con el ozono. Use líneas punteadas para indicar los átomos que estén unidos débilmente en el estado de transición.

$$NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$$



PROBLEMAS POR SECCIONES

Velocidades de reacción (sección 12.1)

12.30 ¿Cuáles son las unidades usuales de la velocidad de reacción?

12.31 Las concentraciones de los constituyentes traza de la atmósfera en ocasiones se expresan en moléculas/cm^3. Si esas unidades se utilizaran para las concentraciones, ¿cuáles serían las unidades para la velocidad de reacción?

12.32 A partir de los datos de concentración y tiempo del problema 12.8, calcule la velocidad promedio de descomposición del ciclopropano durante los siguientes intervalos y explique por qué difieren las velocidades promedio:

a) 0 a 5.0 min

b) 15.0 a 20.0 min

12.33 En el ejemplo resuelto 12.8 hay datos de concentración-tiempo para la descomposición del dióxido de nitrógeno. ¿Cuál es la velocidad promedio de descomposición del NO_2 durante los siguientes periodos? ¿Por qué difieren las velocidades promedio?

a) 50 a 100 s

b) 100 a 150 s

12.34 Con la gráfica de concentración-tiempo en la figura 12.1, estime lo siguiente:

a) la velocidad instantánea de descomposición del N_2O_5 en $t = 200$ s

b) la velocidad inicial de descomposición del N_2O_5

12.35 A partir de la gráfica de concentración-tiempo del ejemplo resuelto 12.8, estime:

a) la velocidad instantánea de descomposición del NO_2 en $t = 100$ s

b) la velocidad inicial de descomposición del NO_2

12.36 El amoniaco se fabrica en grandes cantidades por medio de la reacción representada con la siguiente ecuación:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$

a) ¿Cómo se relaciona la velocidad de consumo de H_2 con la velocidad de consumo de N_2?

b) ¿Cómo se relaciona la velocidad de formación de NH_3 con la velocidad de consumo de N_2?

12.37 En la primera etapa del proceso de Ostwald para la síntesis de ácido nítrico, el amoniaco se convierte en óxido nítrico por medio de la reacción a alta temperatura:

$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$$

a) ¿Cómo se relaciona la velocidad de consumo de O_2 con la velocidad de consumo de NH_3?

b) ¿Cómo se relacionan las velocidades de formación de NO y H_2O con la velocidad de consumo de NH_3?

12.38 Para la reacción $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g)$, ¿cuál es la relación entre $\Delta[N_2]/\Delta t$, $\Delta[H_2]/\Delta t$ y $\Delta[NH_3]/\Delta t$?

12.39 La oxidación del ion yoduro por el ion peroxidisulfato está descrita por la ecuación:

$$3\,I^-(ac) + S_2O_8^{2-}(ac) \longrightarrow I_3^-(ac) + 2\,SO_4^{2-}(ac)$$

a) Si $-\Delta[S_2O_8^{2-}]/\Delta t = 1.5 \times 10^{-3}$ M/s para un intervalo particular, ¿cuál es el valor de $-\Delta[I^-]/\Delta t$ para el mismo intervalo de tiempo?

b) ¿Cuál es la velocidad promedio de formación del SO_4^{2-} durante dicho intervalo?

Leyes de velocidad (secciones 12.2 y 12.3)

12.40 La reacción en fase gaseosa del óxido nítrico con bromo produce bromuro de nitrosilo:

$$2\,NO(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2\,NOBr(g)$$

La ley de velocidad es velocidad $= k[NO]^2[Br_2]$. ¿Cuál es el orden de la reacción con respecto a cada uno de los reactivos y cuál el de la reacción global?

12.41 La reacción del cloroformo gaseoso con el cloro está descrita por la ecuación:

$$CHCl_3(g) + Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(g) + HCl(g)$$

La ley de velocidad es velocidad $= k[CHCl_3][Cl_2]^{1/2}$. ¿Cuál es el orden de la reacción con respecto al $CHCl_3$ y al Cl_2? ¿Cuál es el orden de la reacción global?

12.42 La reacción en fase gaseosa del hidrógeno y el monocloruro de yodo es de primer orden en H_2 y de primer orden en ICl. ¿Cuál es la ley de velocidad de reacción y cuáles son las unidades de la constante de velocidad?

$$H_2(g) + 2\,ICl(g) \longrightarrow 2\,HCl(g) + I_2(g)$$

12.43 La reacción $2\,NO(g) + 2\,H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(g)$ es de primer orden en H_2 y de segundo en NO. Escriba la ley de velocidad y especifique las unidades de la constante de velocidad.

12.44 El bromometano se convierte en metanol en una disolución alcalina. La reacción es de primer orden en cada reactivo.

$$CH_3Br(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow CH_3OH(ac) + Br^-(ac)$$

a) Escriba la ley de velocidad.
b) ¿Cómo cambia la velocidad de reacción si la concentración de OH^- disminuye en un factor de 5?
c) ¿Cuál es el cambio en la velocidad si las concentraciones de los dos reactivos se duplican?

12.45 La oxidación del Br^- por el BrO_3^- en disolución ácida está descrita por la siguiente ecuación:

$$5\,Br^-(ac) + BrO_3^-(ac) + 6\,H^+(ac) \longrightarrow 3\,Br_2(ac) + 3\,H_2O(l)$$

La reacción es de primer orden en Br^-, de primer orden en BrO_3^- y de segundo orden en H^+.
a) Escriba la ley de velocidad.
b) ¿Cuál es el orden de la reacción global?
c) ¿Cómo cambia la velocidad de la reacción si se triplica la concentración de H^+?
d) ¿Cuál es el cambio en la velocidad si disminuyen a la mitad las concentraciones de Br^- y BrO_3^-?

12.46 A 600 °C, la acetona (CH_3COCH_3) se descompone en cetena ($CH_2{=}C{=}O$) y varios hidrocarburos. En la siguiente tabla se presentan los datos de la velocidad inicial:

Experimento	Inicial $[CH_3COCH_3]$	Velocidad inicial de descomposición del CH_3COCH_3 (M/s)
1	6.0×10^{-3}	5.2×10^{-5}
2	9.0×10^{-3}	7.8×10^{-5}

a) Determine la ley de velocidad.
b) Calcule la constante de velocidad.
c) Calcule la velocidad inicial de descomposición cuando la concentración inicial de acetona es 1.8×10^{-3} M.

12.47 Las velocidades iniciales listadas en la tabla se determinaron para la descomposición térmica del azometano ($CH_3N{=}NCH_3$):

$$CH_3N{=}NCH_3(g) \longrightarrow C_2H_6(g) + N_2(g)$$

Experimento	$[CH_3N{=}NCH_3]$ inicial	Velocidad inicial de descomposición del $CH_3N{=}NCH_3$ (M/s)
1	2.4×10^{-2}	6.0×10^{-6}
2	8.0×10^{-3}	2.0×10^{-6}

a) ¿Cuál es la ley de velocidad?
b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad?
c) ¿Cuál es la velocidad inicial de descomposición cuando la concentración inicial del azometano es 0.020 M?

12.48 En la siguiente tabla se presentan datos de velocidad inicial a 25 °C para la reacción:

$$NH_4^+(ac) + NO_2^-(ac) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(l)$$

Experimento	$[NH_4^+]$ inicial	$[NO_2^-]$ inicial	Velocidad inicial de consumo del NH_4^+ (M/s)
1	0.24	0.10	7.2×10^{-6}
2	0.12	0.10	3.6×10^{-6}
3	0.12	0.15	5.4×10^{-6}

a) ¿Cuál es la ley de velocidad?
b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad?
c) ¿Cuál es la velocidad inicial cuando las concentraciones iniciales son $[NH_4^+] = 0.39$ M y $[NO_2^-] = 0.052$ M?

12.49 En la siguiente tabla se indican las velocidades iniciales determinadas para la reacción:

$$2\,NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,NOCl(g)$$

Experimento	[NO] inicial	$[Cl_2]$ inicial	Velocidad inicial de consumo del Cl_2 (M/s)
1	0.13	0.20	1.0×10^{-2}
2	0.26	0.20	4.0×10^{-2}
3	0.13	0.10	5.0×10^{-3}

a) ¿Cuál es la ley de velocidad?
b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad?
c) ¿Cuál es la velocidad inicial cuando las concentraciones iniciales de los dos reactivos son 0.12 M?

Ley de velocidad integrada; vida media (secciones 12.4 a 12.7)

12.50 A 500 °C, el ciclopropano (C_3H_6) se reacomoda en propeno ($CH_3{-}CH{=}CH_2$). La reacción es de primer orden y la constante de velocidad es de $6.7 \times 10^{-4}\,s^{-1}$. Si la concentración inicial de C_3H_6 es 0.0500 M:
a) ¿Cuál es la molaridad del C_3H_6 después de 30 min?
b) ¿Cuántos minutos transcurren para que la concentración del C_3H_6 disminuya a 0.0100 M?
c) ¿Cuántos minutos pasan para que reaccione el 25% del C_3H_6?

12.51 El reacomodo del metilisonitrilo (CH_3NC) a acetonitrilo (CH_3CN) es una reacción de primer orden y tiene una constante de velocidad de $5.11 \times 10^{-5} s^{-1}$ a 472 K.

$$CH_3{-}N{\equiv}C \longrightarrow CH_3{-}C{\equiv}N$$



Metilisonitrilo Acetonitrilo

Si la concentración inicial del CH_3NC es 0.0340 M:

a) ¿Cuál es la molaridad del CH_3NC después de 2.00 h?

b) ¿Cuántos minutos pasan para que la concentración del CH_3NC disminuya a 0.0300 M?

c) ¿Cuántos minutos transcurren para que reaccione el 20% del CH_3NC?

12.52 ¿Cuál es la vida media (en minutos) de la reacción del problema 12.50? ¿Cuántos minutos tomará que la concentración del ciclopropano disminuya al 6.25% de su valor inicial?

12.53 ¿Cuál es la vida media (en horas) de la reacción en el problema 12.51? ¿Cuántas horas pasarán antes de que la concentración del metilisonitrilo disminuya al 12.5% de su valor inicial?

12.54 La descomposición del peróxido de hidrógeno acuoso en O_2 gaseoso y agua es una reacción de primer orden. Si pasan 8.0 h para que la concentración de H_2O_2 disminuya de 0.80 M a 0.40 M, ¿cuántas horas se requerirán para que se reduzca de 0.60 M a 0.15 M?

12.55 La sacarosa (azúcar de mesa) reacciona con el agua en disolución ácida para dar glucosa y fructosa, dos azúcares sencillos que tienen las mismas fórmulas moleculares pero estructuras diferentes.

$$C_{12}H_{22}O_{11}(ac) + H_2O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(ac) + C_6H_{12}O_6(ac)$$

Sacarosa Glucosa Fructosa

La reacción es de primer orden en la sacarosa. A 25 °C toma 3.33 h que la concentración de ésta baje de 1.20 M a 0.600 M. ¿Cuántas horas se necesitan para que la concentración disminuya de 0.800 M a 0.0500 M?

12.56 El butadieno (C_4H_6) reacciona consigo mismo y forma un dímero cuya fórmula es C_8H_{12}. La reacción es de segundo orden en C_4H_6. Si la constante de velocidad a una temperatura particular es de $4.0 \times 10^{-2}\ M^{-1}\ s^{-1}$ y la concentración inicial del C_4H_6 es de 0.0200 M:

a) ¿Cuál es su molaridad después de un tiempo de reacción de 1.00 h?

b) ¿Cuál es el tiempo (en horas) en el que la concentración de C_4H_6 alcanza un valor de 0.0020 M?

12.57 El yoduro de hidrógeno se descompone con lentitud en H_2 e I_2 a 600 K. La reacción es de segundo orden en HI y la constante de velocidad es de $9.7 \times 10^{-6}\ M^{-1}\ s^{-1}$. Si la concentración inicial del HI es 0.100 M:

a) ¿Cuál es su molaridad después de un tiempo de reacción de 6.00 días?

b) ¿Cuál es el tiempo (en días) en que la concentración de HI alcanza un valor de 0.085 M?

12.58 ¿Cuál es la vida media (en minutos) de la reacción descrita en el problema 12.56 cuando la concentración inicial de C_4H_6 es 0.0200 M? ¿Cuántos minutos pasan antes de que la concentración del C_4H_6 disminuya de 0.0100 M a 0.0050 M?

12.59 ¿Cuál es la vida media (en días) de la reacción en el problema 12.57 cuando la concentración inicial de HI es 0.100 M? ¿Cuántos días pasan para que la concentración de HI disminuya de 0.200 M a 0.100 M?

12.60 A temperaturas elevadas, el óxido nitroso se descompone de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$2\ N_2O(g) \longrightarrow 2\ N_2(g) + O_2(g)$$

Con los siguientes datos, elabore las gráficas apropiadas para determinar si la reacción es de primer orden o de segundo. ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad para el consumo de N_2O?

Tiempo (min)	0	60	90	120	180
[N_2O]	0.250	0.218	0.204	0.190	0.166

12.61 El bromuro de nitrosilo se descompone a 10 °C de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$2\ NOBr(g) \longrightarrow 2\ NO(g) + Br_2(g)$$

Utilice los siguientes datos cinéticos para determinar el orden de la reacción y el valor de la constante de velocidad para el consumo del NOBr.

Tiempo (s)	0	10	20	30	40
[NOBr]	0.0400	0.0303	0.0244	0.0204	0.0175

12.62 A 25 °C, la vida media de cierta reacción de primer orden es de 248 s. ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad a esta temperatura?

12.63 A 100 °C, cierta sustancia experimenta una descomposición de segundo orden con una vida media de 25 min. Si la concentración inicial de la sustancia es 0.036 M, ¿cuál es el valor de la constante de velocidad a 100 °C?

12.64 Una reacción del tipo $A \rightarrow B + C$ tiene una constante de velocidad de $k = 3.6 \times 10^{-5}$ M/s.

a) ¿Cuál es el orden de la reacción?

b) ¿Cuál es la molaridad de A después de un tiempo de reacción de 30.0 min si la concentración inicial de A es 0.096 M?

c) ¿Cuál es la vida media (en minutos) de la reacción en el inciso b)?

12.65 Considere los siguientes datos de concentración-tiempo para la reacción de descomposición: $AB \rightarrow A + B$.

Tiempo (min)	0	20.0	40.0	60.0	80.0
[AB]	0.200	0.185	0.170	0.155	0.140

a) Determine el orden de la reacción y el valor de la constante de velocidad.

b) ¿Cuál es la molaridad de AB después de un tiempo de reacción de 126 min?

c) ¿Cuál es el tiempo (en minutos) en el que la concentración de AB alcanza un valor de 0.100 M?

Mecanismos de reacción (secciones 12.8 a 12.10)

12.66 ¿Cuál es la diferencia entre una reacción elemental y una global?

12.67 ¿Cuál es la diferencia entre la molecularidad y el orden de una reacción?

12.68 ¿Cuál es la relación entre los coeficientes en una ecuación química balanceada para una reacción global y los exponentes en la ley de velocidad?

12.69 ¿Qué es lo que diferencia a la etapa que determina la velocidad de las otras etapas en un mecanismo de reacción? ¿Cómo afecta la etapa que determina la velocidad a la ley de velocidad observada?

12.70 Considere el siguiente mecanismo para la reacción entre el hidrógeno y el monocloruro de yodo:

Etapa 1. $H_2(g) + ICl(g) \longrightarrow HI(g) + HCl(g)$
Etapa 2. $HI(g) + ICl(g) \longrightarrow I_2(g) + HCl(g)$

a) Escriba la ecuación para la reacción global.
b) Identifique cualesquiera productos intermediarios en la reacción.
c) ¿Cuál es la molecularidad de cada etapa elemental?

12.71 Se ha propuesto el siguiente mecanismo para la reacción del óxido nítrico con el cloro:

Etapa 1. $NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow NOCl_2(g)$
Etapa 2. $NOCl_2(g) + NO(g) \longrightarrow 2\,NOCl(g)$

a) ¿Cuál es la reacción global?
b) Identifique cualesquiera productos intermediarios en la reacción.
c) ¿Cuál es la molecularidad de cada etapa elemental?

12.72 Indique la molecularidad y la ley de velocidad para cada una de las siguientes reacciones elementales:
a) $O_3(g) + Cl(g) \rightarrow O_2(g) + ClO(g)$
b) $NO_2(g) \rightarrow NO(g) + O(g)$
c) $ClO(g) + O(g) \rightarrow Cl(g) + O_2(g)$
d) $Cl(g) + Cl(g) + N_2(g) \rightarrow Cl_2(g) + N_2(g)$

12.73 Identifique la molecularidad y escriba la ley de velocidad para cada una de las siguientes reacciones elementales:
a) $I_2(g) \rightarrow 2\,I(g)$
b) $2\,NO(g) + Br_2(g) \rightarrow 2\,NOBr(g)$
c) $N_2O_5(g) \rightarrow NO_2(g) + NO_3(g)$

12.74 Se cree que la descomposición térmica del cloruro de nitilo, NO_2Cl, sucede de acuerdo con el siguiente mecanismo:

$$NO_2Cl(g) \xrightarrow{k_1} NO_2(g) + Cl(g)$$
$$Cl(g) + NO_2Cl(g) \xrightarrow{k_2} NO_2(g) + Cl_2(g)$$

a) ¿Cuál es la reacción global?
b) ¿Cuál es la molecularidad de cada una de las etapas elementales?
c) ¿Cuál es la ley de velocidad pronosticada por este mecanismo si la primera etapa es la que determina la velocidad?

12.75 Se piensa que las reacciones de sustitución del hexacarbonilo de molibdeno, $Mo(CO)_6$, con una variedad de otras moléculas L ocurren de acuerdo con el siguiente mecanismo:

$$Mo(CO)_6 \xrightarrow{k_1} Mo(CO)_5 + CO$$
$$Mo(CO)_5 + L \xrightarrow{k_2} Mo(CO)_5L$$

a) ¿Cuál es la reacción global?
b) ¿Cuál es la molecularidad de cada una de las etapas elementales?
c) Escriba la ley de velocidad, suponiendo que la primera etapa determina la velocidad.

12.76 La reacción $2\,NO_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2\,NO_2F(g)$ tiene una ley de velocidad de segundo orden, velocidad $= k[NO_2][F_2]$. Sugiera un mecanismo que sea consistente con ésta.

12.77 La descomposición del ozono en la atmósfera superior es facilitada por el NO. La reacción global y la ley de velocidad son las siguientes:

$$O_3(g) + O(g) \longrightarrow 2\,O_2(g) \qquad \text{Velocidad} = k[O_3][NO]$$

Escriba un mecanismo consistente con la ley de velocidad.

12.78 En el problema 12.15 se describió una propuesta de mecanismo para la oxidación del óxido nítrico en dióxido de nitrógeno. Otro mecanismo posible para esta reacción es:

$$2\,NO(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2O_2(g) \qquad \text{Más rápida, reversible}$$
$$N_2O_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{k_2} 2\,NO_2(g) \qquad \text{Más lenta, determina la velocidad}$$

a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción global.
b) Demuestre que este mecanismo es consistente con la ley de velocidad de reacción experimental, velocidad $= -\Delta[NO]/\Delta t = k[NO]^2[O_2]$.
c) Relacione la constante de velocidad, k, con las constantes de velocidad para las reacciones elementales.

12.79 Se ha propuesto el siguiente mecanismo para la descomposición del pentaóxido de dinitrógeno, que tiene la ley de velocidad experimental, velocidad $= -\Delta[N_2O_5]/\Delta t = k[N_2O_5]$:

$$N_2O_5(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO_2(g) + NO_3(g) \qquad \text{Rápida, reversible}$$
$$NO_2(g) + NO_3(g) \xrightarrow{k_2} NO(g) + NO_2(g) + O_2(g) \qquad \text{Lenta, determina la velocidad}$$
$$NO(g) + NO_3(g) \xrightarrow{k_3} 2\,NO_2(g) \qquad \text{Rápida}$$

Observe que la primera etapa debe multiplicarse por 2 para obtener la reacción global.
a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción global.
b) Identifique a todos los productos intermediarios en la reacción.
c) Demuestre que el mecanismo propuesto es consistente con la ley de velocidad experimental.
d) Relacione la constante de velocidad, k, con las constantes de velocidad para las reacciones elementales.

Ecuación de Arrhenius (secciones 12.11 y 12.12)

12.80 ¿Por qué no todas las colisiones entre las moléculas de un reactivo generan una reacción química?

12.81 Dos reacciones tienen la misma energía de activación pero sus velocidades a la misma temperatura difieren en un factor de 10. Explique por qué.

12.82 Las constantes de velocidad para la reacción $2\,N_2O_5(g) \rightarrow 4\,NO_2(g) + O_2(g)$ tienen la siguiente dependencia de la temperatura:

Temperatura (°C)	k (s^{-1})	Temperatura (°C)	k (s^{-1})
25	3.7×10^{-5}	55	1.7×10^{-3}
45	5.1×10^{-4}	65	5.2×10^{-3}

Elabore una gráfica apropiada de los datos y determine la energía de activación para esta reacción en kJ/mol.

12.83 Las siguientes constantes de velocidad describen la descomposición térmica del dióxido de nitrógeno:

$$2\,NO_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g) + O_2(g)$$

Temperatura (°C)	$k\,(M^{-1}\,s^{-1})$	Temperatura (°C)	$k\,(M^{-1}\,s^{-1})$
330	0.77	378	4.1
354	1.8	383	4.7

Elabore una gráfica apropiada de los datos y calcule el valor de E_a para esta reacción en kJ/mol.

12.84 Las constantes de velocidad para la reacción $NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_2(g)$ son 1.3 $M^{-1}s^{-1}$ a 700 K y 23.0 $M^{-1}\,s^{-1}$ a 800 K.

a) ¿Cuál es el valor de la energía de activación en kJ/mol?

b) ¿Cuál es la constante de velocidad a 750 K?

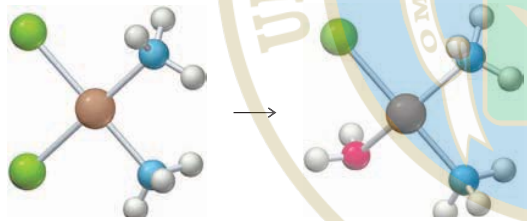
12.85 Cierta reacción de primer orden tiene una constante de velocidad de $1.0 \times 10^{-3}s^{-1}$ a 25 °C.

a) Si la velocidad de reacción se duplica cuando la temperatura aumenta a 35 °C, ¿cuál es la energía de activación para esta reacción en kJ/mol?

b) ¿Cuál es la E_a (en kJ/mol) si el mismo cambio de temperatura ocasiona que la velocidad se triplique?

12.86 La reacción del medicamento contra el cáncer cisplatino, $Pt(NH_3)_2Cl_2$, con agua está descrita por la ecuación:

$$Pt(NH_3)_2Cl_2(ac) + H_2O(l) \longrightarrow Pt(NH_3)_2(H_2O)Cl^+(ac) + Cl^-(ac)$$

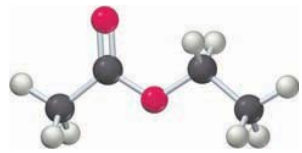


La velocidad de esta reacción se incrementa en un factor de 15 cuando la temperatura sube de 25 °C a 50 °C. ¿Cuál es el valor de la energía de activación en kJ/mol?

12.87 El acetato de etilo, un disolvente ampliamente utilizado, pasa por la siguiente reacción en disolución básica:

$$CH_3CO_2C_2H_5(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow CH_3CO_2^-(ac) + C_2H_5OH(ac)$$

La velocidad de esta reacción se incrementa en un factor de 6.37 cuando la temperatura aumenta de 15 a 45 °C. Calcule el valor de la energía de activación en kJ/mol.



Acetato de etilo

12.88 Se han medido los valores de E_a = 183 kJ/mol y ΔE = 9 kJ/mol para la reacción:

$$2\,HI(g) \longrightarrow H_2(g) + I_2(g)$$

Dibuje un perfil de energía potencial para esta reacción que muestre la energía potencial de los reactivos, los productos y el estado de transición. Incluya leyendas que definan E_a y ΔE.

12.89 Se han medido los valores de E_a = 248 kJ/mol y ΔE = 41 kJ/mol para la reacción:

$$H_2(g) + CO_2(g) \longrightarrow H_2O(g) + CO(g)$$

a) Dibuje un perfil de energía potencial para esta reacción que muestre la energía potencial de los reactivos, los productos y el estado de transición. Incluya leyendas que definan E_a y ΔE.

b) Considere la geometría de los reactivos y de los productos para sugerir una estructura posible para el estado de transición.

Catálisis (secciones 12.13 y 12.14)

12.90 Comente el siguiente enunciado: "Un catalizador incrementa la velocidad de una reacción, pero no se consume porque no participa en ella".

12.91 ¿Por qué no aparece un catalizador en la ecuación química general de una reacción?

12.92 ¿Qué efecto tiene un catalizador sobre la velocidad, el mecanismo y la energía de activación de una reacción química?

12.93 Indique las diferencias entre un catalizador homogéneo y uno heterogéneo; dé un ejemplo de cada uno.

12.94 En la atmósfera superior, los clorofluorocarbonos como el $CFCl_3$ absorben la luz solar y posteriormente se fragmentan produciendo átomos de Cl, los cuales destruyen el ozono según el siguiente mecanismo:

$$Cl(g) + O_3(g) \longrightarrow ClO(g) + O_2(g)$$
$$ClO(g) + O(g) \longrightarrow Cl(g) + O_2(g)$$

a) Escriba una ecuación química para la reacción global.

b) ¿Cuál es el papel de los átomos de Cl en esta reacción?

c) El ClO ¿es un catalizador o un producto intermediario en la reacción?

d) ¿Cuál es la diferencia entre un catalizador y un producto intermediario?

12.95 En la siguiente secuencia de reacciones, el dióxido de azufre se oxida a trióxido de azufre:

$$2\,SO_2(g) + 2\,NO_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g) + 2\,NO(g)$$
$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$

a) Escriba la ecuación química para la reacción global.

b) Identifique cualquier molécula que actúe como catalizador o producto intermediario en esta reacción.

12.96 Considere el siguiente mecanismo para la descomposición de la nitramida (NH_2NO_2) en disolución acuosa:

$$NH_2NO_2(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow NHNO_2^-(ac) + H_2O(l)$$
$$NHNO_2^-(ac) \longrightarrow N_2O(g) + OH^-(ac)$$

a) Escriba una ecuación química para la reacción global.

b) Identifique al catalizador y al producto intermediario en la reacción.

c) ¿Cómo se afectaría la velocidad de la reacción global si se agregara HCl a la disolución?

12.97 En el problema 12.77, usted escribió un mecanismo para la descomposición del ozono facilitada por el óxido nítrico. ¿Su mecanismo incluye un catalizador o un intermediario de la reacción? Explique esto.

PROBLEMAS DEL CAPÍTULO

12.98 Supongamos que usted quiere determinar el orden de la reacción y la constante de velocidad para la siguiente reacción de descomposición térmica:

$$2\,AB_2 \longrightarrow A_2 + 2\,B_2$$

a) ¿Qué datos recabaría?
b) ¿Cómo usaría esos datos para determinar si la reacción es de orden cero, primero o segundo?
c) Describa la forma en que determinaría el valor de la constante de velocidad.

12.99 Si usted deseara determinar la energía de activación para la siguiente reacción de primer orden:

$$A \longrightarrow B + C$$

a) ¿Qué datos recabaría?
b) ¿Cómo emplearía esos datos para determinar la energía de activación?

12.100 La velocidad de la reacción $A + B_2 \rightarrow AB + B$ es directamente proporcional a la concentración de B_2, independiente de la concentración de A y directamente proporcional a la concentración de una sustancia C.
a) ¿Cuál es la ley de velocidad?
b) Escriba un mecanismo que concuerde con los hechos experimentales.
c) ¿Cuál es el papel de C en esta reacción? ¿Por qué no aparece en la ecuación química para la reacción global?

12.101 Considere tres reacciones con diferentes valores de E_a y ΔE:

Reacción 1. $E_a = 20$ kJ/mol; $\Delta E = -60$ kJ/mol
Reacción 2. $E_a = 10$ kJ/mol; $\Delta E = -20$ kJ/mol
Reacción 3. $E_a = 40$ kJ/mol; $\Delta E = +15$ kJ/mol

a) Dibuje un perfil de energía potencial para cada reacción, donde se muestre la energía potencial de los reactivos, los productos y el estado de transición. Incluya leyendas que definan E_a y ΔE.
b) Suponiendo que las tres reacciones se efectúan a la misma temperatura y que tienen el mismo factor de frecuencia, *A*, ¿cuál reacción es la más rápida y cuál la más lenta?
c) ¿Cuál reacción es la más endotérmica y cuál la más exotérmica?

12.102 Considere el perfil de energía potencial de la figura 12.18a para la descomposición del H_2O_2, catalizada por el ion yoduro. ¿Qué punto del perfil representa la energía potencial del estado de transición para la primera etapa en la reacción? ¿Qué punto del perfil representa la energía potencial del estado de transición para la segunda etapa en la reacción? ¿Qué punto representa la energía potencial de los productos intermediarios $H_2O(l) + IO^-(ac)$?

12.103 La descomposición del N_2O_5 es una reacción de primer orden. A 25 °C se requieren 5.2 h para que la concentración cambie de 0.120 M a 0.060 M. ¿Cuántas horas se necesitan para que la concentración disminuya de 0.030 M a 0.015 M? ¿Y de 0.480 M a 0.015 M?

12.104 Considere la reacción $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2\,HI(g)$. Esa reacción, con cantidades fijas de H_2 e I_2, se estudia en un cilindro que tiene un pistón movible. Indique el efecto de cada uno de los siguientes cambios sobre la velocidad de reacción:
a) Un aumento de la temperatura a volumen constante
b) Un incremento del volumen a temperatura constante
c) La adición de un catalizador
d) Se agrega argón (un gas inerte) a volumen constante

12.105 Cuando la temperatura de un gas aumenta 10 °C, la frecuencia de las colisiones se incrementa sólo alrededor de un 2%, pero la velocidad de reacción aumenta en un 100% (un factor de 2) o más. Explique esto.

12.106 En la siguiente tabla se indican las velocidades iniciales que se midieron en una disolución de metanol para la reacción:

$$C_2H_4Br_2 + 3\,I^- \longrightarrow C_2H_4 + 2\,Br^- + I_3^-$$

Experimento	$[C_2H_4Br_2]$ inicial	$[I^-]$ inicial	Velocidad inicial de formación del I_3^- (M/s)
1	0.127	0.102	6.45×10^{-5}
2	0.343	0.102	1.74×10^{-4}
3	0.203	0.125	1.26×10^{-4}

a) ¿Cuál es la ley de velocidad?
b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad?
c) ¿Cuál es la velocidad inicial cuando las concentraciones de los dos reactivos son 0.150 M?

12.107 En la siguiente tabla se presentan datos de concentración-tiempo para la conversión de A y B en D:

Experimento	Tiempo (s)	[A]	[B]	[C]	[D]
1	0	5.00	2.00	1.00	0.00
	60	4.80	1.90	1.00	0.10
2	0	10.00	2.00	1.00	0.00
	60	9.60	1.80	1.00	0.20
3	0	5.00	4.00	1.00	0.00
	60	4.80	3.90	1.00	0.10
4	0	5.00	2.00	2.00	0.00
	60	4.60	1.80	2.00	0.20

a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción.
b) ¿Cuál es el orden de la reacción con respecto a A, B y C, y cuál es el orden de la reacción global?
c) ¿Cuál es la ley de velocidad?
d) ¿Hay un catalizador implicado en esta reacción? Explique esto.
e) Sugiera un mecanismo que sea consistente con los datos.
f) Calcule la constante de velocidad para la formación de D.

12.108 ¿Qué fracción de las moléculas en un gas a 300 K hacen colisión con una energía mayor o igual que E_a cuando ésta es igual a 50 kJ/mol? ¿Cuál es el valor de esta fracción cuando E_a es de 100 kJ/mol?

12.109 Si la velocidad de una reacción se incrementa en un factor de 2.5 cuando la temperatura aumenta de 20 a 30 °C, ¿cuál es el valor de la energía de activación en kJ/mol? ¿En qué factor se incrementa la velocidad de esta reacción cuando la temperatura pasa de 120 a 130 °C?

12.110 Se ha sugerido un mecanismo de dos etapas para la reacción del óxido nítrico con bromo:

$$NO(g) + Br_2(g) \xrightarrow{k_1} NOBr_2(g)$$
$$NOBr_2(g) + NO(g) \xrightarrow{k_2} 2\,NOBr(g)$$

a) ¿Cuál es la reacción global?
b) ¿Cuál es el papel que tiene el $NOBr_2$ en esta reacción?
c) ¿Cuál es la ley de velocidad pronosticada si la primera etapa es mucho más lenta que la segunda?
d) La ley de velocidad observada es velocidad $= -\Delta[Br_2]/\Delta t = k[NO]^2[Br_2]$. ¿Qué conclusión se extrae sobre la etapa que determina la velocidad?

12.111 Demuestre que para la reacción del problema 12.110 se obtendrá la ley de velocidad de reacción de tercer orden, velocidad $= -\Delta[Br_2]/\Delta t = k[NO]^2[Br_2]$, si la primera etapa es reversible y rápida, y la segunda es la que determina la velocidad. Relacione la constante de velocidad observada, k, con las constantes de velocidad para las reacciones elementales.

12.112 Comience con la ley de velocidad de reacción integrada para obtener una ecuación general para la vida media de una reacción de orden cero del tipo A → Productos. ¿Cómo se compara la duración de cada vida media con la de la anterior? Realice la misma comparación para reacciones de primer orden y de segundo orden.

12.113 Considere los siguientes datos de concentración-tiempo para la reacción del ion yoduro con el ion hipoclorito (OCl^-). Los productos son el ion cloruro y el ion hipoyodito (OI^-).

Experimento	Tiempo (s)	$[I^-]$	$[OCl^-]$	$[OH^-]$
1	0	2.40×10^{-4}	1.60×10^{-4}	1.00
	10	2.17×10^{-4}	1.37×10^{-4}	1.00
2	0	1.20×10^{-4}	1.60×10^{-4}	1.00
	10	1.08×10^{-4}	1.48×10^{-4}	1.00
3	0	2.40×10^{-4}	4.00×10^{-5}	1.00
	10	2.34×10^{-4}	3.40×10^{-5}	1.00
4	0	1.20×10^{-4}	1.60×10^{-4}	2.00
	10	1.14×10^{-4}	1.54×10^{-4}	2.00

a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción.
b) Determine la ley de velocidad de reacción y calcule el valor de la constante de velocidad.
c) ¿La reacción ocurre por un mecanismo de etapa única? Explique su respuesta.
d) Proponga un mecanismo que sea consistente con la ley de velocidad y exprese la constante de velocidad en términos de las constantes de velocidad para las etapas elementales en su mecanismo. (*Sugerencia:* Considere que la transferencia de un ion H^+ entre el H_2O y el OCl^- es una reacción reversible y rápida.)

12.114 Considere la interconversión reversible y de primer orden de las moléculas A y B:

$$A \underset{k_r}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} B$$

donde $k_f = 3.0 \times 10^{-3}\ s^{-1}$ es la constante de velocidad para la reacción directa (hacia delante) y $k_r = 1.0 \times 10^{-3}\ s^{-1}$ es la constante de velocidad para la reacción inversa. En el capítulo 13 se verá que una reacción no se completa, sino que alcanza un estado de equilibrio con concentraciones comparables de reactivos y productos, si las constantes de velocidad k_f y k_r tienen valores comparables.

a) ¿Cuáles son las leyes de velocidad para las reacciones directa e inversa?
b) Dibuje una gráfica cualitativa que muestre cómo varían con el tiempo las velocidades de las reacciones directa e inversa.
c) ¿Cuáles son las concentraciones relativas de B y A cuando se igualan las velocidades de las reacciones directa e inversa?

12.115 El decaimiento radiactivo presenta una ley de velocidad de primer orden, velocidad $= -\Delta N/\Delta t = kN$, donde N denota el número de núcleos radiactivos presentes en el momento t. La vida media del estroncio-90, un producto peligroso de la fisión nuclear, es de 29 años.
a) ¿Qué fracción del estroncio-90 permanece después de tres vidas medias?
b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad para el decaimiento del estroncio-90?
c) ¿Cuántos años se requieren para que desaparezca el 99% de estroncio-90?

12.116 La edad de cualquier residuo de un organismo que haya estado vivo se determina por *datación con radiocarbono*, un procedimiento que funciona con la determinación de la concentración de ^{14}C radiactivo en los restos. Todos los organismos vivientes contienen una concentración en equilibrio de ^{14}C radiactivo que da lugar a un promedio de 15.3 eventos de decaimiento radiactivo por minuto y por gramo de carbono. Sin embargo, al morir no se agrega más ^{14}C, por lo que la concentración disminuye lentamente a medida que ocurre el decaimiento radiactivo. ¿Cuál es la edad de un fragmento de hueso encontrado en una excavación arqueológica si muestra un promedio de 2.3 eventos radiactivos por minuto y por gramo de carbono? Cinéticamente, el decaimiento radiactivo es un proceso de primer orden y $t_{1/2}$ del ^{14}C es de 5730 años.

12.117 La descomposición en fase gaseosa del N_2O_4 es una reacción de primer orden:

$$N_2O_4(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$

Utilice los siguientes datos para calcular la energía de activación, E_a, en kJ/mol.

Experimento	Temperatura (°C)	$[N_2O_4]$ inicial	Velocidad inicial de descomposición de N_2O_4 (M/s)
1	25	0.10	5.0×10^3
2	40	0.15	2.3×10^4

12.118 Supongamos que usted está estudiando en el laboratorio la conversión de primer orden de un reactivo X en productos, en un reactor con volumen constante de 1.000 L. A la 1:00 p.m. usted inicia la reacción a 25 °C con 1.000 mol de X. A las 2.00 p.m., observa que permanecen 0.600 mol de X y de inmediato incrementa la temperatura de la mezcla de reacción a 35 °C. A las 3.00 p. m. descubre que siguen presentes 0.200 mol de X. Como necesita terminar la reacción a las 4:00 p.m., pero necesita continuar hasta que sólo queden 0.010 mol de X, decide aumentar la temperatura una vez más. ¿Cuál es la temperatura mínima que se requiere para convertir todo menos 0.010 moles de X en productos a las 4:00 p.m.?

12.119 La vida media de la descomposición de primer orden del N_2O_4 es 1.3×10^{-5}s.

$$N_2O_4(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$

Si se introduce el N_2O_4 en un matraz evacuado a la presión de 17.0 mm Hg, ¿cuántos segundos se requieren para que la presión del NO_2 sea de 1.3 mm Hg?

12.120 Algunas reacciones son tan rápidas que están "controladas por difusión", es decir, los reactivos reaccionan tan pronto colisionan. Un ejemplo es la neutralización del H_3O^+ por el OH^-, que tiene una velocidad constante de segundo orden de $1.3 \times 10^{11}\ M^{-1}\ s^{-1}$ a 25 °C.

a) Si se mezclan instantáneamente volúmenes iguales de HCl 2.0 M y de NaOH 2.0 M, ¿cuánto tiempo se necesita para que se neutralice el 99.999% del ácido?

b) En condiciones normales de laboratorio, ¿esperaría que la velocidad de la neutralización ácido-base estuviera limitada por la velocidad de la reacción o por la velocidad del mezclado?

12.121 La reacción $2\ NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$ tiene la ley de velocidad de tercer orden: velocidad $= k[NO]^2[O_2]$, donde $k = 25\ M^{-2}\ s^{-1}$. Con la condición de que $[NO] = 2[O_2]$, la ley de velocidad integrada es

$$\frac{1}{[O_2]^2} = 8\,kt + \frac{1}{([O_2]_0)^2}$$

¿Cuáles son las concentraciones de NO, O_2 y NO_2 después de 100.0 s, si las concentraciones iniciales son $[NO] = 0.0200$ M y $[O_2] = 0.0100$ M?

12.122 Considere los siguientes datos para la descomposición en fase gaseosa del NO_2:

$$2\ NO_2(g) \longrightarrow 2\ NO(g) + O_2(g)$$

Temperatura (K)	$[NO_2]$ inicial	Velocidad inicial de descomposición del NO_2 (M/s)
600	0.0010	5.4×10^{-7}
600	0.0020	2.2×10^{-6}
700	0.0020	5.2×10^{-5}

Si se introducen 0.0050 moles de NO_2 en un matraz de 1.0 L y se permite que se descompongan a 650 K, ¿cuántos segundos pasan hasta que la concentración de NO_2 disminuya a 0.0010 M?

12.123 Utilice los siguientes datos de velocidad inicial para determinar la energía de activación (en kJ/mol) para la reacción $A + B \rightarrow C$:

Experimento	Temperatura (K)	[A] inicial	[B] inicial	Velocidad de formación inicial de C (M/s)
1	700	0.20	0.10	1.8×10^{-5}
2	700	0.40	0.10	3.6×10^{-5}
3	700	0.10	0.20	3.6×10^{-5}
4	600	0.50	0.50	4.3×10^{-5}

12.124 La reacción $A \rightarrow C$ es de primer orden en el reactivo A y se sabe que se realiza hasta completarse. El producto C es colorido y absorbe fuertemente la luz a 550 nm, mientras que el reactivo y los productos intermediarios son incoloros. Se preparó una disolución de A y se midió la absorbancia de C a 550 nm como función del tiempo. (Observe que la absorbancia de C es directamente proporcional a su concentración.) Utilice los siguientes datos para determinar la vida media de la reacción:

Tiempo (s)	Absorbancia
0	0.000
10	0.444
20	0.724
100	1.188
200	1.200
500	1.200

12.125 Se obtuvieron los siguientes datos experimentales al estudiar la reacción $2\ HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$. Pronostique la concentración de HI que daría una velocidad de 1.0×10^{-5} M/s a 650 K.

Experimento	Temperatura (K)	[HI] inicial	Velocidad inicial (M/s)
1	700	0.10	1.8×10^{-5}
2	700	0.30	1.6×10^{-4}
3	800	0.20	3.9×10^{-3}
4	650	?	1.0×10^{-5}

12.126 Una teoría nuclear propuesta sugiere que las abundancias relativas de los isótopos de uranio ^{235}U y ^{238}U eran aproximadamente iguales en el momento de su formación. En la actualidad, la razón observada de estos isótopos $^{235}U/^{238}U$ es 7.25×10^{-3}. Dado que las vidas medias para el decaimiento radiactivo son de 7.1×10^8 años para el ^{235}U y de 4.51×10^9 años para el ^{238}U, calcule la edad de los elementos.

PROBLEMAS DE CONCEPTOS MÚLTIPLES

12.127 Se midieron los valores $E_a = 6.3$ kJ/mol y $A = 6.0 \times 10^8/(M \cdot s)$ para la siguiente reacción bimolecular:

$$NO(g) + F_2(g) \longrightarrow NOF(g) + F(g)$$

a) Calcule la constante de velocidad a 25 °C.

b) El producto de la reacción es el fluoruro de nitrosilo. Su fórmula se escribe por lo general como NOF, pero su estructura en realidad es ONF. ¿La molécula ONF es lineal o angular?

c) Dibuje un estado de transición aceptable para la reacción. Utilice líneas punteadas para indicar los átomos unidos débilmente en el estado de transición.

d) ¿Por qué la reacción tiene una energía de activación tan baja?

12.128 Una muestra de 1.50 L de HI gaseoso, con densidad de 0.0101 g/cm^3 se calienta a 410 °C. A medida que pasa el tiempo, el HI se descompone en H_2 e I_2 gaseosos. La ley de velocidad de reacción es $-\Delta[HI]/\Delta t = k[HI]^2$, donde k = 0.031 /(M·min) a 410 °C.

a) ¿Cuál es la velocidad inicial de producción de I_2 en moléculas/min?

b) ¿Cuál es la presión parcial del H_2 después de un tiempo de reacción de 8.00 h?

12.129 La constante de velocidad para la descomposición del NO_2 gaseoso en NO y O_2 es 4.7/(M·s) a 383 °C. Considere la descomposición de una muestra de NO_2 puro con una presión inicial de 746 mm Hg en un reactor de 5.00 L a 383 °C.

a) ¿Cuál es el orden de la reacción?

b) ¿Cuál es la velocidad inicial de formación del O_2 en g/(L·s)?

c) ¿Cuál es la masa de O_2 en el reactor después de un tiempo de reacción de 1.00 min?

12.130 La constante de velocidad para la descomposición de primer orden del N_2O_5 gaseoso en NO_2 y O_2 es de 1.7×10^{-3}s^{-1} a 55 °C.

a) Si se introducen 2.70 g de N_2O_5 gaseoso en un contenedor de 2.00 L al vacío que se mantiene a temperatura constante de 55 °C, ¿cuál es presión total en el contenedor después de un tiempo de reacción de 13.0 minutos?

b) Utilice los datos del apéndice B para calcular la velocidad inicial a la que la mezcla de la reacción absorbe calor (en J/s). Suponga que el calor de la reacción es independiente de la temperatura.

c) ¿Cuál es el calor total absorbido (en kilojoules) después de un tiempo de reacción de 10.0 minutos?

12.131 Para la descomposición térmica del óxido nitroso, $2\,N_2O(g) \rightarrow 2\,N_2(g) + O_2(g)$, los valores de los parámetros en la ecuación de Arrhenius son $A = 4.2 \times 10^9$s^{-1} y E_a = 222 kJ/mol. Si una corriente de N_2O pasa a través de un tubo de 25 mm de diámetro y 20 cm de largo con una velocidad de flujo de 0.75 L/min, ¿a qué temperatura debe mantenerse el tubo para tener una presión parcial de 1.0 mm de O_2 en la salida del gas? Suponga que la presión total del gas en el tubo es de 1.50 atm.

12.132 Un tanque de reacción de 0.500 L, equipado con un pistón movible, es llenado completamente con una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 3.00%. El H_2O_2 se descompone en agua y O_2 gaseoso en una reacción de primer orden que tiene vida media de 10.7 h. A medida que avanza la reacción, el gas que se forma empuja el pistón contra una presión atmosférica exterior constante de 738 mm Hg. Calcule el trabajo PV que se realiza (en joules) después de un tiempo de reacción de 4.02 h. (Suponga que la densidad de la disolución es de 1.00 g/mL y que la temperatura del sistema se mantiene en 20 °C).

12.133 A 791 K y presiones relativamente bajas, la descomposición en fase gaseosa del acetaldehído (CH_3CHO) es de segundo orden en el acetaldehído.

$$CH_3CHO(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO(g)$$

Se encontró que la presión total de una mezcla de reacción particular variaba de la siguiente forma:

Tiempo (s)	0	75	148	308	605
Presión total (atm)	0.500	0.583	0.641	0.724	0.808

a) Utilice los datos de presión para determinar el valor de la constante de velocidad en unidades de atm^{-1} s^{-1}.

b) ¿Cuál es la constante de velocidad en las unidades usuales de M^{-1} s^{-1}?

c) Si el volumen de la mezcla de reacción es de 1.00 L, ¿cuál es el calor total liberado (en joules) después de un tiempo de reacción de 605 s?

FUNDADA EN 1620 QUITO

CAPÍTULO

13

Equilibrio químico



▲ Al realizar una actividad física intensa, los músculos de estos jugadores de básquetbol necesitan más oxígeno. El paso de O_2 de los pulmones a la sangre, y luego a los tejidos musculares, depende de equilibrios químicos en los que interviene la hemoglobina, una proteína portadora de oxígeno.

En el inicio del capítulo 12, propusimos tres preguntas clave acerca de las reacciones químicas: ¿Qué es lo que sucede? ¿Con qué rapidez ocurre? ¿Hasta dónde se lleva a cabo? La respuesta a la primera pregunta se define con la estequiometría de la ecuación química balanceada, en tanto que la respuesta a la segunda se define con la cinética de la reacción. En este capítulo daremos respuesta a la tercera pregunta: ¿Hasta dónde llega la reacción antes de alcanzar un estado de *equilibrio químico*?, entendiendo por este último un estado en el que las concentraciones de reactivos y productos permanecen constantes.

EQUILIBRIO QUÍMICO Es el estado que se alcanza cuando las concentraciones de los reactivos y los productos permanecen constantes a lo largo del tiempo

Ya analizamos el concepto de equilibrio al estudiar la evaporación de los líquidos (sección 10.5). Cuando se evapora un líquido en un recipiente cerrado, pronto se origina una presión de vapor constante porque se establece un equilibrio dinámico en el que la cantidad de moléculas que abandonan el líquido es igual a la cantidad que regresa desde el vapor. Las reacciones químicas se comportan en forma parecida. Pueden ocurrir en ambas direcciones: en el sentido de la formación de productos (hacia la derecha) o en el sentido de la formación de reactivos (hacia la izquierda). Cuando las velocidades de esas reacciones en ambos sentidos son iguales, las concentraciones de reactivos y productos permanecen constantes. En ese punto, el sistema químico está en equilibrio.

Los equilibrios químicos son importantes en numerosos procesos biológicos y ambientales. Por ejemplo, el equilibrio donde intervienen las moléculas de O_2 y la de la proteína hemoglobina tiene un papel fundamental en el transporte y la entrega de oxígeno desde nuestros pulmones a las células de todo nuestro organismo. Equilibrios similares, donde intervienen moléculas de CO y hemoglobina, son los que explican la toxicidad del monóxido de carbono.

A una mezcla de reactivos y productos en estado de equilibrio se le conoce como **mezcla en el equilibrio**. En este capítulo responderemos preguntas importantes acerca de la composición de mezclas en equilibrio. ¿Cuál es la relación entre las concentraciones de reactivos y de productos en una mezcla en equilibrio? ¿Cómo podremos determinar las concentraciones en el equilibrio a partir de las concentraciones iniciales? ¿De qué factores es posible aprovecharse para alterar la composición de una mezcla en equilibrio? Esta última pregunta tiene especial importancia para elegir las condiciones para la síntesis de sustancias químicas en escala industrial, como el hidrógeno, el amoniaco y la cal (CaO).

CONTENIDO

13.1 El estado de equilibrio
13.2 La constante de equilibrio K_c
13.3 La constante de equilibrio K_p
13.4 Equilibrio heterogéneo
13.5 Uso de la constante de equilibrio
13.6 Factores que alteran la composición de una mezcla en equilibrio: El principio de Le Châtelier
13.7 Alteración de una mezcla en equilibrio: Cambios en la concentración
13.8 Alteración de una mezcla en equilibrio: Cambios de presión y volumen
13.9 Alteración de una mezcla en equilibrio: Cambios de temperatura
13.10 El efecto de un catalizador sobre el equilibrio
13.11 Relación entre equilibrio químico y cinética química
■ *Interludio:* La respiración y el transporte de oxígeno



▲ En un recipiente cerrado, el bromo líquido y su vapor están en equilibrio dinámico.



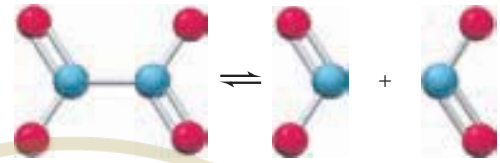
▲ La ciudad de México, en un día con esmog y en un día limpio. El color café del esmog se debe principalmente al NO_2 producido por los escapes de los vehículos automotores.

13.1 EL ESTADO DE EQUILIBRIO

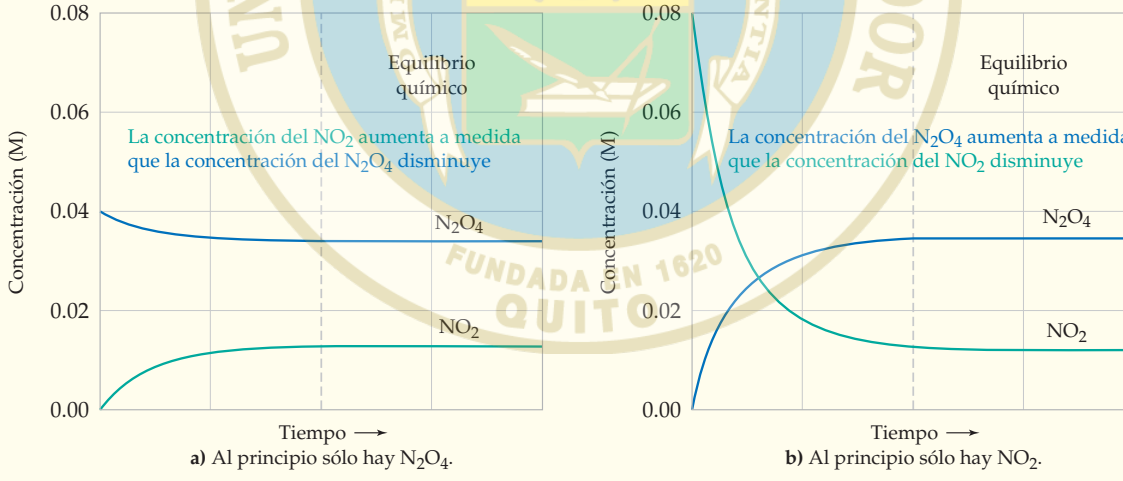
En los capítulos anteriores supusimos que, en general, en las reacciones químicas los reactivos se convierten por completo en los productos. Sin embargo, hay muchas reacciones que no se completan. Veamos, por ejemplo, la descomposición del tetraóxido de dinitrógeno (N_2O_4), gaseoso e incoloro, para formar dióxido de nitrógeno (NO_2), un gas de color café oscuro.

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$$

Incoloro — Café



La figura 13.1 muestra los resultados de dos experimentos realizados a 25 °C, los cuales ilustran la interconversión de N_2O_4 y NO_2. En el primer experimento (figura 13.1a), se colocan 0.0400 moles de N_2O_4 en un matraz de 1.000 L, para tener una concentración inicial de N_2O_4 igual a 0.0400 M. La formación de NO_2 se identifica por la aparición de un color café, en tanto que su concentración se puede monitorear midiendo la intensidad del color. De acuerdo con la ecuación balanceada, se forman 2.0 moles de NO_2 por cada mol de N_2O_4 que desaparece, por lo que en cualquier momento la concentración de N_2O_4 es igual a su concentración inicial menos la mitad de la concentración de NO_2. Al pasar el tiempo, la concentración del N_2O_4 decrece y la concentración del NO_2 aumenta, hasta que ambas concentraciones alcanzan valores constantes en el equilibrio: $[N_2O_4] = 0.0337$ M; $[NO_2] = 0.0125$ M.



a) Al principio sólo hay N_2O_4. **b)** Al principio sólo hay NO_2.

En ambos experimentos se alcanza un estado de equilibrio químico cuando las concentraciones alcanzan valores constantes: $[N_2O_4] = 0.0337$ M; $[NO_2] = 0.0125$ M.

FIGURA 13.1
Cambio de las concentraciones de N_2O_4 y NO_2 en función del tiempo, en dos experimentos efectuados a 25 °C.

En el segundo experimento que se representa en la figura 13.1b, se comienza con NO_2 como reactivo único, y no con N_2O_4, a una concentración de 0.0800 M. La conversión de NO_2 en N_2O_4 avanza hasta que las concentraciones alcanzan los mismos valores que los obtenidos en el primer experimento. Los experimentos demuestran que la interconver-

sión de N_2O_4 y NO_2 es reversible, y que se alcanza el mismo estado de equilibrio cuando se parte de cualquiera de las dos sustancias.

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$$ La reacción se efectúa en ambas direcciones

Para indicar que es posible efectuar la reacción en ambos sentidos, la ecuación balanceada se escribe con dos flechas, una que apunta de los reactivos a los productos y la otra que apunta de los productos a los reactivos. (Los términos "reactivos" y "productos" pueden confundir en este contexto, porque los productos de la reacción directa son los reactivos de la reacción inversa. Para evitar confusiones, restringiremos el término *reactivos* a las sustancias que estén en el lado izquierdo de la ecuación química, en tanto que los *productos* serán las sustancias que estén en el lado derecho de la ecuación.)

Si hablamos con propiedad, *todas* las reacciones químicas son reversibles. Las llamadas reacciones irreversibles son aquellas que avanzan *casi* hasta su terminación, de manera que la mezcla en equilibrio contiene casi exclusivamente productos y prácticamente ningún reactivo. En esos casos, la reacción inversa con frecuencia es demasiado lenta para detectarla.

¿Por qué parece que las reacciones entre N_2O_4 y NO_2 se detienen cuando las concentraciones llegan a sus valores de equilibrio? Exploraremos con más detalle esa pregunta en la sección 13.11, pero por ahora considere que las concentraciones llegan a valores constantes no porque las reacciones se detengan, sino porque las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales. Por ejemplo, veamos el experimento en el que el N_2O_4 se convierte en una mezcla de NO_2 y N_2O_4 en equilibrio. Como las **velocidades de reacción** dependen de las concentraciones (sección 12.2), la velocidad de la reacción directa ($N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$) decrece a medida que lo hace la concentración de N_2O_4, mientras que la velocidad de la reacción inversa (N_2O_4 $2\,NO_2$) aumenta a medida que lo hace la concentración de NO_2. Al final, las velocidades en ambos sentidos se igualan. En ese punto ya no hay cambio en las concentraciones, porque desaparecen el N_2O_4 y el NO_2 tan pronto como se forman. Así, el equilibrio químico es un estado dinámico en el que las reacciones en ambos sentidos continúan a la misma velocidad, de manera que no hay conversión neta de reactivos en productos (figura 13.2).



▲ Si la rapidez con la que suben las personas del primer piso al segundo es igual a la rapidez con la que las personas bajan del segundo al primero, la cantidad de personas en cada piso permanece constante y las dos poblaciones están en equilibrio dinámico.

Recuerde...

La **velocidad de reacción** se determina con la ley de velocidad y generalmente depende de las concentraciones de al menos algunas de las especies que reaccionan; normalmente aumenta al incrementar la concentración y disminuye cuando ésta decrece. (Sección 12.2)

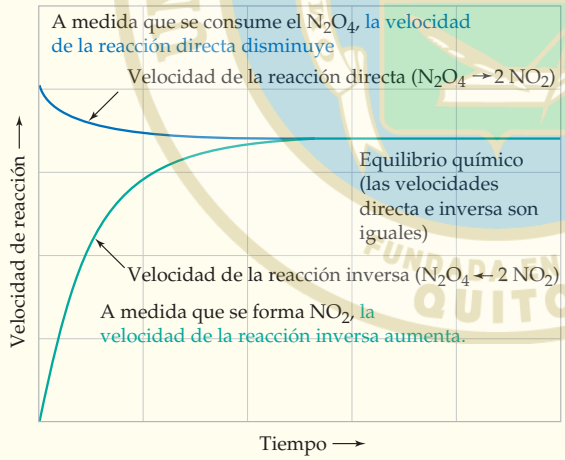


FIGURA 13.2
Cuando las dos velocidades son iguales, se alcanza un estado de equilibrio y ya no hay cambios en el valor de las concentraciones.

FIGURA 13.2
Velocidades de las reacciones, directa e inversa, en la descomposición de N_2O_4 para formar NO_2.

13.2 LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO K_c

La tabla 13.1 es una lista de datos de concentración para los experimentos representados en la figura 13.1, junto con datos para tres experimentos más. En los experimentos 1 y 2, las composiciones de las mezclas en equilibrio son idénticas, porque la concentración inicial de N_2O_4 en el experimento 1 es la mitad de la concentración inicial de NO_2 en el experimento 2; es decir, la cantidad total de átomos de nitrógeno(N) y de oxígeno (O) es

TABLA 13.1 Datos de concentración, a 25 °C, para la reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$

Experimento número	Concentraciones iniciales (M)		Concentraciones en el equilibrio (M)		Expresión de la constante de equilibrio
	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$	$[NO_2]^2/[N_2O_4]$
1	0.0400	0.0000	0.0337	0.0125	4.64×10^{-3}
2	0.0000	0.0800	0.0337	0.0125	4.64×10^{-3}
3	0.0600	0.0000	0.0522	0.0156	4.66×10^{-3}
4	0.0000	0.0600	0.0246	0.0107	4.65×10^{-3}
5	0.0200	0.0600	0.0429	0.0141	4.63×10^{-3}

igual en ambos experimentos. En los experimentos 3 a 5 se tienen diferentes concentraciones iniciales de N_2O_4 y/o de NO_2, que producen diferentes concentraciones en el equilibrio. Sin embargo, en todos los experimentos las concentraciones en el equilibrio están relacionadas. La última columna de la tabla 13.1 muestra que, en el equilibrio, la expresión $[NO_2]^2/[N_2O_4]$ tiene un valor constante aproximado de 4.64×10^{-3} M.

La expresión $[NO_2]^2/[N_2O_4]$ parece estar relacionada con la ecuación balanceada para la reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$, porque la concentración del producto está en el numerador, elevada a la potencia de su coeficiente en la ecuación balanceada, y la concentración del reactivo está en el denominador. ¿Hay una expresión análoga con un valor constante para cada reacción química? En caso de haberla, ¿se relaciona la forma de esa expresión con la ecuación balanceada de la reacción?

Para contestar estas preguntas, veamos una reacción reversible general:

$$a\ A + b\ B \rightleftharpoons c\ C + d\ D$$

en la que A y B son los reactivos, C y D son los productos, y *a*, *b*, *c* y *d* son los coeficientes estequiométricos respectivos en la ecuación química balanceada. Con base en estudios experimentales de muchas reacciones reversibles, Cato Maximilian Guldberg y Peter Waage, químicos noruegos, propusieron en 1864 que las concentraciones en la mezcla en equilibrio se relacionan con la siguiente **ecuación de equilibrio**, en la que K_c es la *constante de equilibrio* y la expresión del lado derecho es la *expresión de la constante de equilibrio.*

Ecuación de equilibrio

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

← Productos
← Reactivos

Constante de equilibrio — Expresión de la constante de equilibrio

Como de costumbre, los corchetes indican la concentración molar de la sustancia dentro de ellos; además, el subíndice c en K_c significa que la constante de equilibrio está en función de las concentraciones. Las sustancias en la expresión de la constante de equilibrio pueden ser gases o moléculas y iones en disolución, pero no sólidos puros ni líquidos puros, por razones que veremos en la sección 13.4. La ecuación de equilibrio también se conoce como *ley de acción de masas*, porque en los albores de la química se llamaba "masa activa" a la concentración.

La **constante de equilibrio K_c** es el número que resulta de multiplicar las concentraciones de todos los productos y de dividirlas entre el producto de las concentraciones de todos los reactivos cuando el sistema se encuentra en equilibrio, con la concentración de cada sustancia elevada a la potencia de su coeficiente en la ecuación química balanceada. Sin importar cuáles sean las concentraciones individuales en el equilibrio en determinado experimento, *la constante de equilibrio para una reacción a determinada temperatura tiene siempre el mismo valor*. Así, la ecuación de equilibrio para la reacción de descomposición del N_2O_4 para formar $2NO_2$ es

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 4.64 \times 10^{-3} \qquad \text{a 25 °C}$$

donde la expresión de la constante de equilibrio es $[NO_2]^2/[N_2O_4]$, y la constante de equilibrio K_c tiene el valor de 4.64×10^{-3} a 25 °C (tabla 13.1).

En general, los valores de K_c se citan sin unidades, porque se considera que las concentraciones en la expresión de la constante de equilibrio son relaciones de concentración, donde la molaridad de cada sustancia está dividida entre su molaridad (1 M) en el **estado termodinámico** estándar (sección 8.6). Como las unidades se simplifican, las relaciones de concentración y los valores de K_c son adimensionales. Por ejemplo, para el experimento 1 de la tabla 13.1,

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{\left(\frac{0.0125\ \cancel{M}}{1\ \cancel{M}}\right)^2}{\left(\frac{0.0337\ \cancel{M}}{1\ \cancel{M}}\right)} = 4.64 \times 10^{-3} \qquad \text{a 25 °C}$$

Las constantes de equilibrio dependen de la temperatura, por lo que se debe citar la temperatura al indicar un valor de K_c. Por ejemplo, K_c para la descomposición del N_2O_4 aumenta de 4.64×10^{-3} a 25 °C, a 1.53 a 127 °C.

La forma de la expresión de la constante de equilibrio y el valor numérico de la constante de equilibrio dependen de la ecuación química balanceada. Veamos de nuevo una ecuación química y su ecuación de equilibrio en un caso general:

$$a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D \qquad K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Si escribimos la ecuación química en dirección hacia los reactivos, la nueva expresión de constante de equilibrio será el recíproco de la expresión original, en tanto que la nueva constante de equilibrio K_c' será el recíproco de la constante de equilibrio original K_c. (El apóstrofe distingue a K_c' de K_c.)

$$c\,C + d\,D \rightleftharpoons a\,A + b\,B \qquad K_c' = \frac{[A]^a[B]^b}{[C]^c[D]^d} = \frac{1}{K_c}$$

Como las constantes de equilibrio K_c y K_c' tienen distintos valores numéricos, es importante especificar la ecuación química balanceada de que se trata al citar el valor de una constante de equilibrio.

Recuerde...

El **estado termodinámico estándar** es el conjunto de condiciones en las cuales se miden las propiedades termodinámicas: concentración 1 M para cada soluto en disolución, 1 atm de presión para cada gas y una temperatura especificada, por lo general, 25 °C. (Sección 8.6)

EJEMPLO RESUELTO 13.1

ESCRITURA DE ECUACIONES DE EQUILIBRIO PARA REACCIONES EN FASE GASEOSA

Escriba la ecuación de equilibrio para cada una de las siguientes reacciones:

a) $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$

b) $2\,NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\,H_2(g)$

ESTRATEGIA

Escriba las concentraciones de los productos de reacción en el numerador de la expresión de la constante de equilibrio y las concentraciones de los reactivos en el denominador. A continuación habrá que elevar la concentración de cada sustancia a la potencia dada por su coeficiente estequiométrico en la ecuación química balanceada.

SOLUCIÓN

a) $K_c = \dfrac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$ (Coeficiente del NH_3 sobre el numerador; Coeficiente del H_2 sobre el denominador)

b) $K_c' = \dfrac{[N_2][H_2]^3}{[NH_3]^2}$ (Coeficiente del H_2 sobre el numerador; Coeficiente del NH_3 sobre el denominador) $\qquad K_c' = \dfrac{1}{K_c}$

Como la ecuación balanceada en *b*) es la inversa de la de *a*), la expresión de la constante de equilibrio en el inciso *b*) es el recíproco de la expresión en *a*) y la constante de equilibrio K_c' es el recíproco de K_c.

EJEMPLO RESUELTO 13.2

CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO K_c

En una mezcla en equilibrio a 500 K, se midieron las siguientes concentraciones: $[N_2] = 3.0 \times 10^{-2}$ M; $[H_2] = 3.7 \times 10^{-2}$ M; $[NH_3] = 1.6 \times 10^{-2}$ M. Calcule la constante de equilibrio a 500 K para cada una de las reacciones del ejemplo resuelto 13.1.

ESTRATEGIA

Para calcular el valor de la constante de equilibrio, habrá que sustituir las concentraciones en el equilibrio en la ecuación de equilibrio.

SOLUCIÓN

a) $$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{(1.6 \times 10^{-2})^2}{(3.0 \times 10^{-2})(3.7 \times 10^{-2})^3} = 1.7 \times 10^2$$

b) $$K_c' = \frac{[N_2][H_2]^3}{[NH_3]^2} = \frac{(3.0 \times 10^{-2})(3.7 \times 10^{-2})^3}{(1.6 \times 10^{-2})^2} = 5.9 \times 10^{-3}$$

Observe que K_c' es el recíproco de K_c. Es decir,

$$5.9 \times 10^{-3} = \frac{1}{1.7 \times 10^2}$$

EJEMPLO RESUELTO 13.3

ESCRITURA DE ECUACIONES DE EQUILIBRIO PARA REACCIONES EN DISOLUCIÓN

El metil *tert*-butil éter (MTBE) es una sustancia que se usaba como aditivo de las gasolinas, pero se ha eliminado por cuestiones de seguridad; se puede sintetizar calentando metanol y alcohol *ter*butílico con ácido sulfúrico como catalizador.

$$CH_3OH(disoln) + C_4H_9OH(disoln) \underset{\text{catalizador}}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} C_4H_9OCH_3(disoln) + H_2O(disoln)$$

Metanol — Alcohol *tert*-butílico — Metil *tert*-butil éter

En esta ecuación, *disoln* representa una disolución principalmente orgánica que también contiene agua. Escriba la expresión de la constante de equilibrio para esta reacción.

ESTRATEGIA

Las reglas para escribir la expresión de la constante de equilibrio se aplican a reacciones en disolución igual que a reacciones en fase gaseosa. Ahora hay que colocar las concentraciones de los productos en el numerador y las concentraciones de los reactivos en el denominador. En este caso no se necesitan exponentes, porque todos los coeficientes en la ecuación química balanceada son iguales a uno.

SOLUCIÓN

$$K_c = \frac{[C_4H_9OCH_3][H_2O]}{[CH_3OH][C_4H_9OH]} \begin{matrix} \longleftarrow \text{Productos} \\ \longleftarrow \text{Reactivos} \end{matrix}$$



▲ El metil *tert*-butil éter (MTBE) es un componente de algunas gasolinas, que actualmente se está eliminando porque se ha encontrado como contaminante en los mantos freáticos.

▸ PROBLEMA 13.1 La oxidación de dióxido de azufre para obtener trióxido de azufre es un paso importante en el proceso industrial de la síntesis del ácido sulfúrico. Escriba la expresión para la constante de equilibrio para cada una de las siguientes ecuaciones:

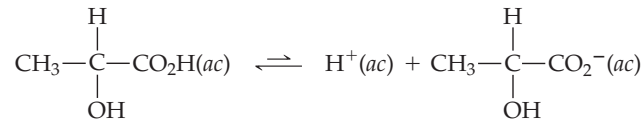
a) $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$ **b)** $2\,SO_3(g) \rightleftharpoons 2\,SO_2(g) + O_2(g)$

▸ PROBLEMA 13.2 Se midieron las siguientes concentraciones en el equilibrio a 800 K: $[SO_2] = 3.0 \times 10^{-3}$ M; $[O_2] = 3.5 \times 10^{-3}$ M; $[SO_3] = 5.0 \times 10^{-2}$ M. Calcule la constante de equilibrio a 800 K para cada una de las reacciones del problema 13.1.



Ácido láctico

▸ PROBLEMA 13.3 El ácido láctico, que se acumula en el tejido muscular durante el ejercicio intenso, se disocia parcialmente en disolución acuosa:



Ácido láctico — Ion lactato

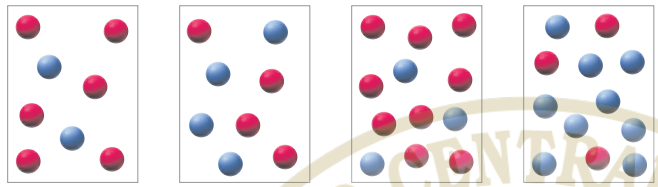
a) Escriba la expresión de la constante de equilibrio en términos de concentración, K_c.

b) ¿Cuál es el valor de K_c si el grado de disociación del ácido láctico 0.100 M es del 3.65% a 25 °C?

EJEMPLO RESUELTO DE CONCEPTO CLAVE 13.4

CÓMO DETERMINAR SI UNA MEZCLA ESTÁ EN EQUILIBRIO

Las siguientes figuras representan mezclas de moléculas de A (esferas rojas) con moléculas de B (esferas azules), que se interconvierten de acuerdo con la ecuación A $\rightleftharpoons$ B. Si la mezcla 1) está en equilibrio, ¿cuáles de las otras mezclas también están en equilibrio? Explique por qué.



1) 2) 3) 4)

ESTRATEGIA

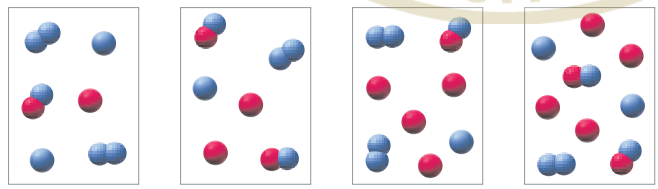
La constante de equilibrio para la reacción es $K_c = [B]/[A]$, donde las concentraciones se determinaron en el equilibrio y sus unidades son mol/L. Como la expresión de la constante de equilibrio tiene la misma cantidad de términos de concentración en el numerador y el denominador, el volumen se simplifica y K_c = (moles de B)/(moles de A). Puesto que los moles son directamente proporcionales al número de moléculas, K_c = (moléculas de B)/(moléculas de A) en la mezcla en el equilibrio, que es la mezcla 1). Para determinar si las otras mezclas están en equilibrio, habrá que contar las moléculas y comparar la relación B/A en las mezclas 2) a 4), con la relación B/A en la mezcla en el equilibrio.

SOLUCIÓN

Para la mezcla 1), $K_c = [B]/[A] = 2/6 = 1/3$.
Para la mezcla 2), $[B]/[A] = 4/4 = 1 \neq K_c$.
Para la mezcla 3), $[B]/[A] = 3/9 = 1/3 = K_c$.
Para la mezcla 4), $[B]/[A] = 9/3 = 3 \neq K_c$.

La mezcla 3) está en equilibrio, pero las mezclas 2) y 4) no, porque su expresión para la constante de equilibrio [B]/[A] no es igual a K_c.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 13.4 Las siguientes figuras representan mezclas que contienen átomos de A (esferas rojas), átomos de B (esferas azules), así como moléculas de AB y de B_2, que se interconvierten de acuerdo con la ecuación A + B_2 $\rightleftharpoons$ AB + B. Si la mezcla 1) está en equilibrio, ¿cuáles de las otras mezclas también lo están? Explique su respuesta.



1) 2) 3) 4)

13.3 LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO K_p

En vista de que las presiones de los gases se miden con facilidad, con frecuencia se escriben las ecuaciones de equilibrio para reacciones en fase gaseosa usando **presiones parciales** (sección 9.5), más que concentraciones molares. Por ejemplo, la ecuación de equilibrio para la descomposición de N_2O_4 se puede escribir en la forma

$$K_p = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}} \qquad \text{para la reacción } N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$$

Recuerde...

La **presión arterial** de un gas en una mezcla es la presión que ejercería éste si fuera el único gas presente. Su presión parcial es independiente de las presiones parciales de los demás gases en la mezcla.

(Sección 9.5)

donde $P_{N_2O_4}$ y P_{NO_2} son las presiones parciales, en atmósferas, de los reactivos y los productos en equilibrio; el subíndice p en K nos recuerda que la **constante de equilibrio K_p** se define usando presiones parciales. Como en el caso de K_c, los valores de K_p son adimensionales, porque las presiones parciales en la ecuación de equilibrio en realidad son relaciones de presiones parciales en atmósferas respecto de la presión parcial de estado estándar, que es de 1 atm. Así, las unidades se cancelan. Tome en cuenta que las ecuaciones de equilibrio para K_p y K_c tienen la misma forma, excepto que la ecuación para K_p contiene presiones parciales y no concentraciones molares.

Las constantes K_p y K_c en la reacción general en fase gaseosa $a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D$ se relacionan, porque la presión de cada componente en una mezcla de gases ideales es directamente proporcional a su concentración molar. Por ejemplo, para el componente A,

$$P_A V = n_A RT$$

de manera que

$$P_A = \frac{n_A}{V} RT = [A]RT$$

En forma similar, $P_B = [B]RT$, $P_C = [C]RT$ y $P_D = [D]RT$. Por lo anterior, la ecuación de equilibrio para K_p es

$$K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} = \frac{([C]RT)^c ([D]RT)^d}{([A]RT)^a ([B]RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \times (RT)^{\langle c+d\rangle - (a+b)}$$

Como el primer término del lado derecho es igual a K_c, los valores de K_p y K_c se relacionan con la ecuación

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \qquad \text{para la reacción } a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D$$

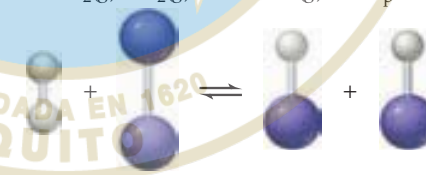
Aquí, R es la constante del gas, 0.082 06 (L·atm)/(K·mol); T es la temperatura absoluta, y $\Delta n = (c + d) - (a + b)$ es la suma de los moles de los productos gaseosos, menos la suma de los moles de reactivos gaseosos.

En la descomposición de un mol de N_2O_4 para formar dos moles de NO_2, $\Delta n = 2 - 1 = 1$, y $K_p = K_c(RT)$:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \qquad K_p = K_c(RT)$$

En la reacción de un mol de hidrógeno con un mol de yodo para formar dos moles de yoduro de hidrógeno, $\Delta n = 2 - (1 + 1) = 0$, y $K_p = K_c(RT)^0 = K_c$:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g) \qquad K_p = K_c$$



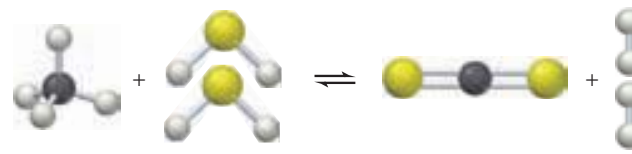
En general, K_p es igual a K_c sólo si los moles de gases en ambos lados de la ecuación química balanceada son iguales, para que $\Delta n = 0$.

EJEMPLO RESUELTO 13.5

DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO K_p

El metano (CH_4) reacciona con sulfuro de hidrógeno para producir H_2 y disulfuro de carbono, que es un disolvente que se usa en la fabricación del rayón y el celofán:

$$CH_4(g) + 2\,H_2S(g) \rightleftharpoons CS_2(g) + 4\,H_2(g)$$



continúa en la siguiente página

¿Cuál es el valor de K_p a 1000 K si las presiones parciales en una mezcla en equilibrio, a esa temperatura, son de 0.20 atm de CH_4, 0.25 atm de H_2S, 0.52 atm de CS_2 y 0.10 atm de H_2?

ESTRATEGIA

Escriba la ecuación de equilibrio igualando K_p con la expresión de la constante de equilibrio, para lo cual hay que usar presiones parciales. Coloque las presiones parciales de los productos en el numerador y las presiones parciales de los reactivos en el denominador, con la presión de cada sustancia elevada a la potencia dada por su coeficiente estequiométrico en la ecuación química balanceada. A continuación, sustituya las presiones parciales en la ecuación de equilibrio y despeje K_p.

SOLUCIÓN

Coeficiente del NH

$$K_p = \frac{(P_{CS_2})(P_{H_2})^4}{(P_{CH_4})(P_{H_2S})^2}$$

Coeficiente del H

$$K_p = \frac{(P_{CS_2})(P_{H_2})^4}{(P_{CH_4})(P_{H_2S})^2} = \frac{(0.52)(0.10)^4}{(0.20)(0.25)^2} = 4.2 \times 10^{-3}$$

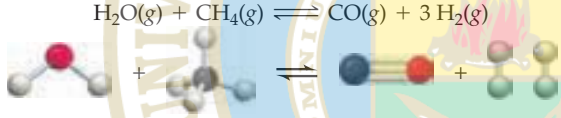
Observe que las presiones parciales deben estar en atmósferas (no en mm Hg), porque la presión parcial del estado estándar para los gases es de 1 atm.

EJEMPLO RESUELTO 13.6

RELACIÓN ENTRE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO K_p Y K_c

El hidrógeno se produce en la industria mediante la reacción entre los hidrocarburos y vapor de agua. La reacción que se efectúa en el primer paso de este proceso está representada por la siguiente ecuación:

$$H_2O(g) + CH_4(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3\,H_2(g)$$



a) Si $K_c = 3.8 \times 10^{-3}$ a 1000 K, ¿cuál es el valor de K_p a la misma temperatura?

b) Si $K_p = 6.1 \times 10^4$ a 1125 °C, ¿cuál es el valor de K_c a 1125 °C?

ESTRATEGIA

Para calcular K_p a partir de K_c, o viceversa, hay que usar la ecuación $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$, en donde R debe estar en (L·atm)/(K·mol), T es la temperatura en kelvin y $\Delta n = (c + d) - (a + b)$ es la suma de los moles de productos gaseosos menos la suma de los moles de reactivos gaseosos.

SOLUCIÓN

a) Para esta reacción, $\Delta n = (1 + 3) - (1 + 1) = 2$. Por consiguiente,

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = K_c(RT)^2 = (3.8 \times 10^{-3})[(0.082\,06)(1000)]^2 = 26$$

b) Se despeja K_c de la ecuación $K_p = K_c(RT)^2$, de donde resulta

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^2} = \frac{6.1 \times 10^4}{[(0.082\,06)(1398)]^2} = 4.6$$

Observe que en estas ecuaciones la temperatura es absoluta: 1125 °C, que corresponden a 1125 + 273 = 1398 K.

PROBLEMA 13.5 En la síntesis industrial del hidrógeno, la mezcla de CO e H_2 se enriquece en este último gas conforme el CO reacciona con el vapor de agua. La ecuación química para esta reacción, conocida como reacción de gas de agua, es

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

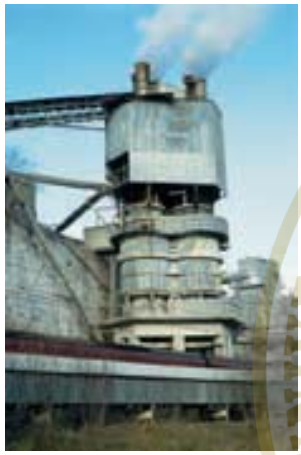
¿Cuál es el valor de K_p a 700 K, si las presiones parciales en una mezcla en equilibrio a esa temperatura son de 1.31 atm de CO, 10.0 atm de H_2O, 6.12 atm de CO_2 y 20.3 atm de H_2?

PROBLEMA 13.6 El óxido nítrico reacciona con el oxígeno para formar dióxido de nitrógeno, una importante reacción en el proceso Ostwald para la síntesis industrial del ácido nítrico:

$$2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$$

Si $K_c = 6.9 \times 10^5$ a 227 °C, ¿cuál es el valor de K_p a esta temperatura? Si $K_p = 1.3 \times 10^{-2}$ a 1000 K, ¿cuál es el valor de K_c a 1000 K?

13.4 EQUILIBRIO HETEROGÉNEO



▲ La fabricación del cemento comienza con la descomposición térmica de la piedra caliza, $CaCO_3$, en grandes hornos.

Hasta ahora hemos descrito **equilibrios homogéneos**, en los que todos los reactivos y productos están en una sola fase, que por lo general es gaseosa o una disolución. Los **equilibrios heterogéneos**, en contraste, son aquellos en los que los reactivos y los productos están presentes en más de una fase. Tomemos como ejemplo la descomposición térmica del carbonato de calcio sólido, una reacción que se usa en la fabricación del cemento:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

Caliza — Cal viva

Cuando la reacción se efectúa en un recipiente cerrado, están presentes tres fases en equilibrio: carbonato de calcio sólido, óxido de calcio sólido y dióxido de carbono gaseoso. Si hubiera que escribir la ecuación acostumbrada de equilibrio para la reacción, con todos los reactivos y los productos, ésta sería:

$$K_c = \frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]}$$

Sin embargo, otra vez, las concentraciones en la ecuación de equilibrio son las relaciones de las concentraciones reales entre las concentraciones en el estado estándar. Puesto que el estado estándar de un sólido puro es el sólido puro mismo, la relación de concentraciones para un sólido puro (y también para un líquido puro) es igual a uno. Así, [CaO] = 1 y $[CaCO_3] = 1$, por lo que se pueden omitir esas concentraciones en la ecuación de equilibrio:

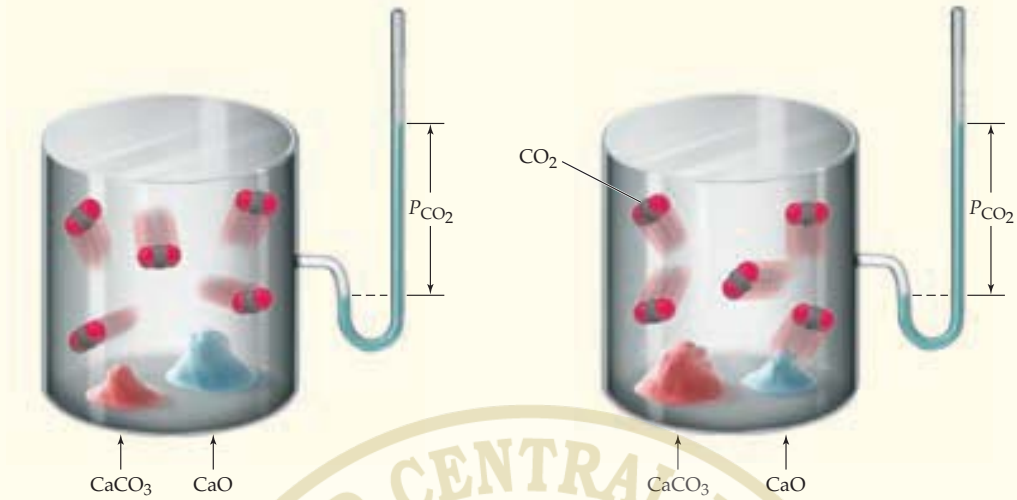
$$K_c = \frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]} = \frac{(1)[CO_2]}{(1)} = [CO_2]$$

La ecuación análoga de equilibrio en función de la presión es $K_p = P_{CO_2}$, donde es la presión de equilibrio del CO_2 en atmósferas:

$$K_c = [CO_2] \qquad K_p = P_{CO_2}$$

Como regla general, las concentraciones de los sólidos puros y los líquidos puros no se incluyen al escribir una ecuación de equilibrio. Sólo incluiremos las concentraciones de los gases y las concentraciones de los solutos en disolución, porque sólo esas concentraciones se pueden variar.

Para que se establezca el equilibrio entre $CaCO_3$ sólido, CaO sólido y CO_2 gaseoso, los tres componentes deben estar presentes. Sin embargo, de acuerdo con las ecuaciones $K_c = [CO_2]$ y $K_p =$, la concentración y la presión del CO_2 en el equilibrio son constantes, independientes de la cantidad de CaO y $CaCO_3$ sólido que estén presentes (figura 13.3). Sin embargo, si cambiara la temperatura, la concentración y la presión del CO_2 también lo harían, porque los valores de K_c y K_p dependen de la temperatura.



a) Pequeña cantidad de $CaCO_3$; gran cantidad de CaO

b) Gran cantidad de $CaCO_3$; pequeña cantidad de CaO

A la misma temperatura, la presión en el equilibrio del CO_2 (medida con un manómetro de tubo cerrado) es igual en a) que en b), independientemente de cuánto $CaCO_3$ y CaO sólidos estén presentes.

FIGURA 13.3
Descomposición térmica del carbonato de calcio: $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$.

EJEMPLO RESUELTO 13.7

ESCRITURA DE ECUACIONES PARA EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS

Escriba la ecuación de equilibrio para cada una de las siguientes reacciones:

a) $CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2\,CO(g)$

b) $Hg(l) + Hg^{2+}(ac) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(ac)$

ESTRATEGIA

Escriba las expresiones acostumbradas de la constante de equilibrio, pero omita el carbono sólido puro en el inciso a) y el mercurio líquido puro en el inciso b), porque la relación de sus concentraciones en el estado estándar es igual a uno.

SOLUCIÓN

a) $K_c = \dfrac{[CO]^2}{[CO_2]}$

O también, como el CO y el CO_2 son gases, la ecuación de equilibrio se puede escribir usando las presiones parciales:

$$K_p = \frac{(P_{CO})^2}{P_{CO_2}}$$

La relación entre K_p y K_c es $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$, donde $\Delta n = 2 - 1 = 1$.

b) $K_c = \dfrac{[Hg_2^{2+}]}{[Hg^{2+}]}$

En este caso, no es apropiado escribir una ecuación para K_p porque ninguno de los reactivos ni los productos son gases.

PROBLEMA 13.7 Para cada una de las siguientes reacciones, escriba la expresión de la constante de equilibrio para K_c. Cuando sea el caso, también escriba la expresión de la constante de equilibrio para K_p, luego relacione K_p con K_c.

a) $2\,Fe(s) + 3\,H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_2O_3(s) + 3\,H_2(g)$

b) $2\,H_2O(l) \rightleftharpoons 2\,H_2(g) + O_2(g)$

c) $SiCl_4(g) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons Si(s) + 4\,HCl(g)$

d) $Hg_2^{2+}(ac) + 2\,Cl^-(ac) \rightleftharpoons Hg_2Cl_2(s)$

13.5 USO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Conociendo el valor de la constante de equilibrio para una reacción química, se puede conocer el grado de transformación en la que ésta se lleva a cabo, determinar su dirección y calcular las concentraciones en el equilibrio a partir de las concentraciones iniciales. Examinemos cada una de estas posibilidades.

Estimación del grado de transformación en una reacción

El valor numérico de la constante de equilibrio para una reacción indica el grado hasta el cual los reactivos se convierten en productos; esto es, indica hasta dónde avanza la reacción para que se alcance el equilibrio. Veamos, por ejemplo, la reacción de H_2 con O_2, cuya constante de equilibrio es muy grande ($K_c = 2.4 \times 10^{47}$ a 500 K):

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,H_2O(g)$$

$$K_c = \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2[O_2]} = 2.4 \times 10^{47} \qquad \text{a 500 K}$$

Como los productos aparecen en el numerador de la ecuación de la constante de equilibrio, y los reactivos en el denominador, un valor muy grande de K_c significa que la relación de productos entre reactivos, en el equilibrio, es muy grande. En otras palabras, la reacción ocurre casi hasta su terminación. Por ejemplo, si se dejan reaccionar cantidades estequiométricas de H_2 y O_2, y $[H_2O] = 0.10$ M en el equilibrio a 500 K, entonces las concentraciones de H_2 y O_2 presentes en el equilibrio son infinitamente pequeñas: $[H_2] = 4.4 \times 10^{-17}$ M y $[O_2] = 2.2 \times 10^{-17}$ M. (Haga la prueba de sustituir tales concentraciones en la ecuación de equilibrio para demostrar que la satisfacen.)

En contraste, si el valor de K_c es muy pequeño, la relación de productos entre reactivos en el equilibrio es muy pequeña y la reacción apenas si se efectúa cuando ya se alcanza el equilibrio. Por ejemplo, la reacción inversa de H_2 con O_2 forma la misma mezcla en el equilibrio que la que se obtiene con la reacción directa ($[H_2] = 4.4 \times 10^{-17}$ M, $[O_2] = 2.2 \times 10^{-17}$ M, $[H_2O] = 0.10$ M). Sin embargo, la reacción inversa no se efectúa en forma apreciable, por ser tan pequeña su constante de equilibrio: $K_c' = 1/K_c = 1/(2.4 \times 10^{47}) = 4.2 \times 10^{-48}$.

$$2\,H_2O(g) \rightleftharpoons 2\,H_2(g) + O_2(g)$$

$$K_c' = \frac{[H_2]^2[O_2]}{[H_2O]^2} = 4.2 \times 10^{-48} \qquad \text{a 500 K}$$

Si una reacción tiene un valor intermedio de K_c (por ejemplo, entre los límites de 10^3 y 10^{-3}) entonces en la mezcla en el equilibrio hay concentraciones apreciables de reactivos y productos. La reacción entre hidrógeno y yodo, por ejemplo, tiene $K_c = 57.0$ a 700 K:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$$

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = 57.0 \qquad \text{a 700 K}$$

Si las concentraciones de H_2 y I_2 en equilibrio son, ambas, 0.010 M, entonces la concentración de HI en el equilibrio es de 0.075 M:

$$[HI]^2 = K_c[H_2][I_2]$$
$$[HI] = \sqrt{K_c[H_2][I_2]} = \sqrt{(57.0)(0.010)(0.010)} = 0.075\ M$$

Por lo anterior, son apreciables las concentraciones tanto de los reactivos como de los productos: 0.010 M y 0.075 M.

La descomposición del N_2O_4 en fase gaseosa para formar NO_2 es otra reacción cuyo valor de K_c no es ni tan grande ni tan pequeño: $K_c = 4.64 \times 10^{-3}$ a 25 °C. De acuerdo con esto, las mezclas en el equilibrio contienen concentraciones apreciables tanto de N_2O_4 como de NO_2, como vimos en la tabla 13.1.

Se pueden hacer las siguientes generalizaciones acerca de la composición de mezclas en el equilibrio:

- Si $K_c > 10^3$, predominan los productos frente a los reactivos. Si K_c es muy grande, la reacción avanza casi hasta completarse.
- Si $K_c < 10^{-3}$, predominan los reactivos frente a los productos. Si K_c es muy pequeña, la reacción casi no se efectúa.
- Si K_c está entre 10^3 y 10^{-3}, hay concentraciones apreciables tanto de reactivos como de productos.

Lo anterior se ilustra en la figura 13.4.

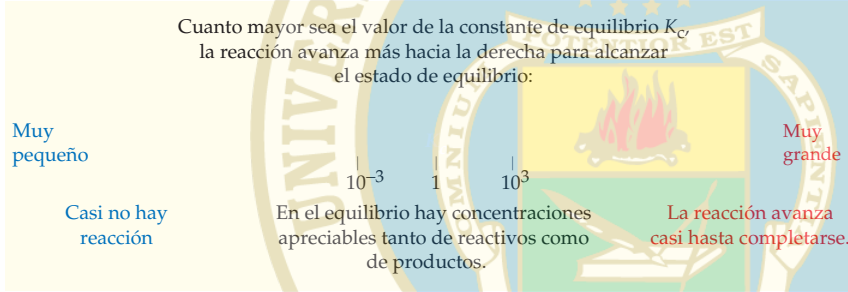
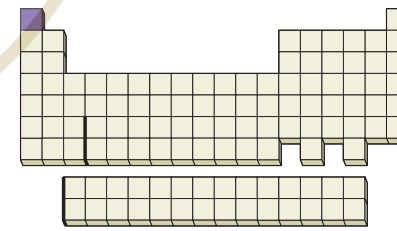


FIGURA 13.4
Estimación del grado en que se lleva a cabo una reacción.

PROBLEMA 13.8 El valor de K_c para la reacción de disociación $H_2(g)$ $H_2(g) \rightleftharpoons 2\ H(g)$ es 1.2×10^{-42} a 500 K. La mezcla en el equilibrio ¿contiene principalmente moléculas de H_2 o átomos de H? Explique lo anterior en función de la configuración electrónica del hidrógeno.



Predicción de la dirección de una reacción

Examinemos de nuevo la reacción gaseosa entre hidrógeno y yodo:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g) \qquad K_c = 57.0 \text{ a } 700\ K$$

Supongamos que hay una mezcla de $H_2(g)$, $I_2(g)$ y $HI(g)$ a 700 K, con las concentraciones $[H_2]_t = 0.10$ M, $[I_2]_t = 0.20$ M y $[HI]_t = 0.40$ M. (El subíndice t junto a los corchetes indica que las concentraciones se midieron en algún momento t arbitrario y no necesariamente en el equilibrio.) Si sustituimos esas concentraciones en la expresión de la constante de equilibrio, obtendremos un valor llamado **cociente de reacción, Q_c:**

$$\textbf{Cociente de reacción:}\quad Q_c = \frac{[HI]_t^{\,2}}{[H_2]_t[I_2]_t} = \frac{(0.40)^2}{(0.10)(0.20)} = 8.0$$

El cociente de reacción Q_c se define de la misma manera que la constante de equilibrio K_c, excepto que en Q_c las concentraciones no son las del equilibrio.

En el caso que nos ocupa, el valor numérico de Q_c (8.0) no es igual al de K_c (57.0), por lo que la mezcla de $H_2(g)$, $I_2(g)$ y $HI(g)$ no está en el equilibrio. Sin embargo, al paso del tiempo habrá reacción y cambiarán las concentraciones, con lo que se modificará el valor de Q_c en la dirección de K_c. Después de un tiempo suficientemente largo, se llegará a un estado de equilibrio y $Q_c = K_c$.

El cociente de reacción Q_c es útil porque permite determinar la dirección de la reacción al comparar los valores de Q_c y K_c. Si Q_c es menor que K_c, la tendencia hacia el equilibrio hace aumentar a Q_c, por lo que los reactivos se convierten en productos (esto es, la reacción neta va de reactivos a productos). Si Q_c es mayor que K_c, el movimiento hacia el equilibrio hace disminuir a Q_c, lo que convierte productos en reactivos (esto es, la reacción neta se efectúa de productos a reactivos). Si Q_c es igual a K_c, la mezcla de reacción ya alcanzó el equilibrio y las concentraciones se mantienen sin variación.

Por lo anterior, podremos hacer las siguientes generalizaciones acerca de la dirección de la reacción:

- Si $Q_c < K_c$, la reacción neta se efectúa de izquierda a derecha (de reactivos a productos).
- Si $Q_c > K_c$, la reacción neta se efectúa de derecha a izquierda (de productos a reactivos).
- Si $Q_c = K_c$, no se efectúa reacción neta alguna.

Tales condiciones se ilustran en la figura 13.5.

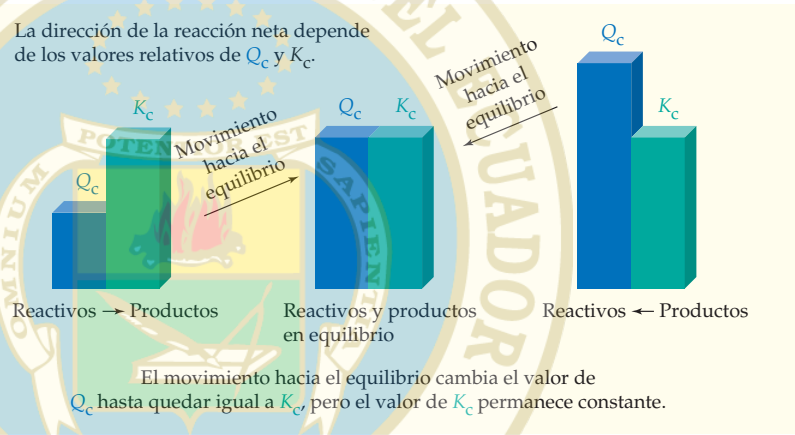


FIGURA 13.5
Determinación de la dirección de una reacción.

EJEMPLO RESUELTO 13.8

PREDICCIÓN DE LA DIRECCIÓN DE UNA REACCIÓN

En un recipiente de 20.0 L se introduce una mezcla de 1.57 moles de N_2, 1.92 moles de H_2 y 8.13 moles de NH_3, a 500 K. A esa temperatura, la constante de equilibrio K_c para la reacción $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$ es 1.7×10^2. ¿Está en equilibrio esa mezcla? Si no lo está, ¿cuál es la dirección de la reacción?

ESTRATEGIA

Para determinar si la mezcla de reacción está en equilibrio, necesitamos calcular el valor del cociente de reacción Q_c y compararlo con el valor de la constante de equilibrio K_c. Si la mezcla no está en equilibrio, los valores relativos de Q_c y K_c indicarán la dirección de la reacción neta. Como los datos están en moles, primero habrá que convertirlos a concentraciones molares, para después sustituirlos en la expresión para Q_c.

SOLUCIÓN

La concentración inicial de N_2 es (1.57 mol)/(20.0 L) = 0.0785 M. De igual modo, $[H_2]$ = 0.0960 M y $[NH_3]$ = 0.406 M. Estas concentraciones se sustituyen en la expresión para el cociente de reacción, por lo que queda

$$Q_c = \frac{[NH_3]_t^2}{[N_2]_t[H_2]_t^3} = \frac{(0.406)^2}{(0.0785)(0.0960)^3} = 2.37 \times 10^3$$

continúa en la siguiente página

Como Q_c no es igual a K_c (1.7×10^2), la mezcla de reacción no está en equilibrio. Como Q_c es mayor que K_c, la reacción neta avanzará de productos a reactivos, disminuyendo la concentración de NH_3 y aumentando las concentraciones de N_2 y H_2, hasta que $Q_c = K_c = 1.7 \times 10^2$.

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Las concentraciones iniciales aproximadas se pueden calcular si se dividen valores redondeados de los moles de cada sustancia entre el volumen: $[N_2] \approx (1.6 \text{ moles})/(20 \text{ L}) \approx 0.08$ M, $[H_2] \approx (2 \text{ moles})/(20 \text{ L}) \approx 0.1$ M y $[NH_3] \approx (8 \text{ moles})/(20 \text{ L}) \approx 0.4$ M. Estas concentraciones se sustituyen en la ecuación de Q_c y se obtiene una estimación aproximada de Q_c:

$$Q_c = \frac{[NH_3]_t^{\,2}}{[N_2]_t[H_2]_t^{\,3}} \approx \frac{(0.4)^2}{(0.08)(0.1)^3} \approx 2 \times 10^3$$

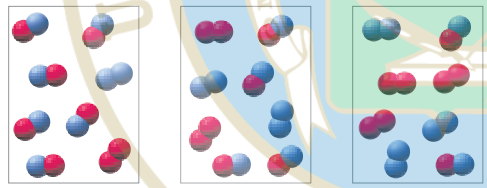
Usted puede llegar a este valor sin una calculadora, porque es igual a $(16 \times 10^{-2})/(8 \times 10^{-5})$. La estimación aproximada de Q_c, igual que el valor más exacto de (2.37×10^3), es mayor que K_c, así que la mezcla de reacción no está en equilibrio.

PROBLEMA 13.9 La constante de equilibrio K_c para la reacción $2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ es 6.9×10^5 a 500 K. Se llenó un recipiente de reacción de 5.0 L, a 500 K, con 0.60 moles de NO, 1.0 mol de O_2 y 0.80 moles de NO_2.

a) ¿Está en equilibrio esa mezcla de reacción? Si no lo está, ¿en qué dirección se efectuará la reacción?

b) ¿Cuál es la dirección de la reacción si las cantidades iniciales son 5.0×10^{-3} moles de NO, 0.20 moles de O_2 y 4.0 moles de NO_2?

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 13.10 La reacción $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2\,AB$ tiene la constante de equilibrio $K_c = 4$. Las siguientes figuras representan mezclas de reacción que contienen moléculas de A_2 (esferas rojas), moléculas de B_2 (esferas azules) y moléculas de AB:



1) 2) 3)

a) ¿Cuál es la mezcla de reacción que está en equilibrio?

b) Para las mezclas de reacción que no están en equilibrio, ¿la reacción irá en la dirección de productos o de reactivos para llegar al equilibrio?

Cálculo de las concentraciones en el equilibrio

Si se conocen la constante de equilibrio y todas las concentraciones en el equilibrio excepto una, se puede calcular la concentración desconocida en forma directa con la ecuación de equilibrio. Como ejemplo, veamos el siguiente problema: ¿Cuál es la concentración de NO en una mezcla de NO, O_2 y NO_2 gaseosos en equilibrio a 500 K, que contiene 1.0×10^{-3} M de O_2 y 5.0×10^{-2} M de NO_2? A esta temperatura, la constante de equilibrio K_c para la reacción $2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ es 6.9×10^5.

En este problema se conocen K_c y todas las concentraciones en el equilibrio, excepto una, pero se pide calcular esta última. Primero, escribiremos la ecuación de equilibrio para la reacción y despejaremos la concentración desconocida:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2[O_2]} \qquad [NO] = \sqrt{\frac{[NO_2]^2}{[O_2]K_c}}$$

Entonces, sustituiremos los valores conocidos de K_c, $[O_2]$ y $[NO_2]$ en la ecuación para [NO], luego calcularemos su concentración al equilibrio:

$$[NO] = \sqrt{\frac{(5.0 \times 10^{-2})^2}{(1.0 \times 10^{-3})(6.9 \times 10^{5})}} = \sqrt{3.6 \times 10^{-6}} = \pm 1.9 \times 10^{-3}\ M$$

(Al presionar la tecla $\sqrt{x}$ en una calculadora, se obtiene un número positivo. Sin embargo, recuerde que la raíz cuadrada de un número positivo puede ser positiva o negativa.) De las dos raíces, se selecciona la positiva, $[NO] = 1.9 \times 10^{-3}$ M, porque la concentración de una sustancia siempre es una cantidad positiva.

Para asegurarnos de que no hayamos cometido algún error, se aconseja comprobar el resultado sustituyéndolo en la ecuación de equilibrio:

$$K_c = 6.9 \times 10^{5} = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2[O_2]} = \frac{(5.0 \times 10^{-2})^2}{(1.9 \times 10^{-3})^2(1.0 \times 10^{-3})} = 6.9 \times 10^{5}$$

Otra clase de problema es aquel en donde se conocen las concentraciones iniciales, pero no se conoce ninguna de las concentraciones en el equilibrio. Para resolver esta clase de problemas, se sigue la serie de pasos resumidos en la figura 13.6; además, se ilustran en los ejemplos resueltos 13.9 y 13.10. Es posible usar el mismo método para calcular presiones parciales en el equilibrio a partir de las presiones parciales iniciales y K_p, como se indica en el ejemplo resuelto 13.11.

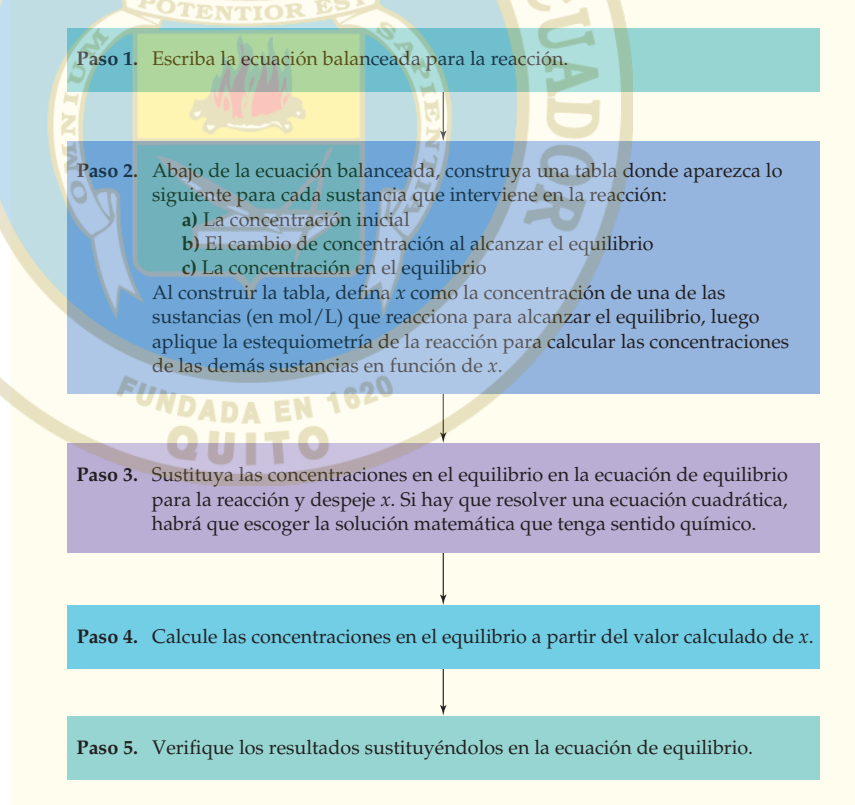


FIGURA 13.6
Pasos para calcular concentraciones en el equilibrio a partir de las concentraciones iniciales.

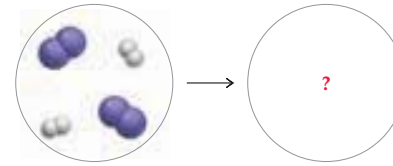
EJEMPLO RESUELTO 13.9

CÁLCULO DE CONCENTRACIONES EN EL EQUILIBRIO A PARTIR DE CONCENTRACIONES INICIALES

La constante de equilibrio K_c para la reacción entre H_2 y I_2 es 57.0 a 700 K:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g) \qquad K_c = 57.0 \text{ a } 700\text{ K}$$

Si se pone a reaccionar 1.00 mol de H_2 con 1.00 mol de I_2 en un recipiente de 10.0 L a 700 K, ¿cuáles son las concentraciones de H_2, I_2 y HI en el equilibrio? ¿Cuál es la composición molar de la mezcla en el equilibrio?



Estado inicial Estado de equilibrio

ESTRATEGIA

Se deben calcular las concentraciones en el equilibrio a partir de las concentraciones iniciales, así que hay que usar el método descrito en la figura 13.6.

SOLUCIÓN

Paso 1. La ecuación balanceada es: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$.

Paso 2. Las concentraciones iniciales son $[H_2] = [I_2] = (1.00\text{ mol})/(10.0\text{ L}) = 0.100$ M. Por conveniencia, definiremos la incógnita x como la concentración de H_2 que reacciona, en (mol/L). De acuerdo con la ecuación balanceada para la reacción, x mol/L de H_2 reacciona con x mol/L de I_2 para formar $2x$ mol/L de HI. Así se reducen las concentraciones iniciales de H_2 y I_2 de 0.100 mol/L a $(0.100 - x)$ mol/L en el equilibrio. Resumimos estos resultados en una tabla, abajo de la ecuación balanceada:

	$H_2(g)$	+ $I_2(g)$	$\rightleftharpoons$	2 $HI(g)$
Concentración inicial (M)	0.100	0.100		0
Cambio (M)	$-x$	$-x$		$+2x$
Concentración en el equilibrio (M)	$(0.100 - x)$	$(0.100 - x)$		$2x$

Paso 3. Sustituya las concentraciones en el equilibrio en la ecuación de equilibrio para la reacción:

$$K_c = 57.0 = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(2x)^2}{(0.100 - x)(0.100 - x)} = \left(\frac{2x}{0.100 - x}\right)^2$$

Como el lado derecho de esta ecuación es un cuadrado perfecto, podremos sacar raíz cuadrada de ambos lados:

$$\sqrt{57.0} = \pm 7.55 = \frac{2x}{0.100 - x}$$

Al despejar x se obtienen dos soluciones. La ecuación con la raíz cuadrada positiva de 57.0 da

$$+7.55(0.100 - x) = 2x$$
$$0.755 = 2x + 7.55x$$
$$x = \frac{0.755}{9.55} = 0.0791\text{ M}$$

La ecuación con la raíz cuadrada negativa de 57.0 da como resultado

$$-7.55(0.100 - x) = 2x$$
$$-0.755 = 2x - 7.55x$$
$$x = \frac{-0.755}{-5.55} = 0.136\text{ M}$$

En vista de que las concentraciones iniciales de H_2 y I_2 son 0.100 M, x no puede ser mayor que 0.100 M. Por lo anterior, se descarta $x = 0.136$ M por no ser un valor lógico y se elige la primera solución, $x = 0.0791$ M.

continúa en la siguiente página

Paso 4. Calcule las concentraciones en el equilibrio a partir del valor calculado de x:

$$[H_2] = [I_2] = 0.100 - x = 0.100 - 0.0791 = 0.021\ M$$
$$[HI] = 2x = (2)(0.0791) = 0.158\ M$$

Paso 5. Compruebe los resultados sustituyéndolos en la ecuación de equilibrio:

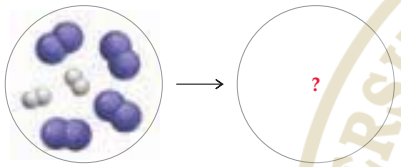
$$K_c = 57.0 = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(0.158)^2}{(0.021)(0.021)} = 57$$

Los moles de cada sustancia en la mezcla en el equilibrio se pueden calcular multiplicando cada concentración por el volumen del recipiente de reacción:

Moles de H_2 = Moles de I_2 = (0.021 mol/L)(10.0 L) = 0.21 moles
Moles de HI = (0.158 mol/L)(10.0 L) = 1.58 moles

EJEMPLO RESUELTO 13.10

CÁLCULO DE LAS CONCENTRACIONES EN EL EQUILIBRIO A PARTIR DE LAS CONCENTRACIONES INICIALES



Estado inicial Estado de equilibrio

Calcule las concentraciones en el equilibrio de H_2, I_2 y HI a 700 K, si las concentraciones iniciales son $[H_2] = 0.100$ M, $[I_2] = 0.200$ M. La constante de equilibrio K_c para la reacción $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$ es 57.0 a 700 K.

ESTRATEGIA

Este problema se parece al ejemplo resuelto 13.9, excepto que las concentraciones iniciales de H_2 y I_2 no son iguales. De nuevo seguiremos los pasos de la figura 13.6.

SOLUCIÓN

Paso 1. La ecuación balanceada es $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$.

Paso 2. También aquí hay que definir x como la concentración de H_2 que reacciona. Construya una tabla de concentraciones abajo de la ecuación balanceada:

	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2\ HI(g)$
Concentración inicial (M)	0.100		0.200		0
Cambio (M)	$-x$		$-x$		$+2x$
Concentración en el equilibrio (M)	$(0.100 - x)$		$(0.200 - x)$		$2x$

Paso 3. Sustituya las concentraciones en el equilibrio en la ecuación de equilibrio:

$$K_c = 57.0 = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(2x)^2}{(0.100 - x)(0.200 - x)}$$

Como el lado derecho de la ecuación no es un cuadrado perfecto, debemos ponerla en la forma cuadrática normal, $ax^2 + bx + c = 0$, para entonces despejar x con la fórmula cuadrática (apéndice A.4):

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Esta ecuación se ordena para llegar a la siguiente forma:

$$(57.0)(0.0200 - 0.300x + x^2) = 4x^2$$

o

$$53.0x^2 - 17.1x + 1.14 = 0$$

continúa en la siguiente página

Se sustituyen los valores de *a*, *b* y *c* en la fórmula cuadrática para obtener dos soluciones:

$$x = \frac{17.1 \pm \sqrt{(-17.1)^2 - 4(53.0)(1.14)}}{2(53.0)} = \frac{17.1 \pm 7.1}{106} = 0.228 \quad \text{y} \quad 0.0943$$

Se descarta la solución que se basa en la raíz cuadrada positiva ($x = 0.228$), porque la concentración de H_2 no puede cambiar más que su valor inicial, 0.100 M. Por consiguiente, se elige la solución que se basa en la raíz cuadrada negativa ($x = 0.0943$).

Paso 4. Calcule las concentraciones en el equilibrio a partir del valor calculado de *x*:

$$[H_2] = 0.100 - x = 0.100 - 0.0943 = 0.006 \text{ M}$$
$$[I_2] = 0.200 - x = 0.200 - 0.0943 = 0.106 \text{ M}$$
$$[HI] = 2x = (2)(0.0943) = 0.189 \text{ M}$$

Paso 5. Verifique los resultados sustituyéndolos en la ecuación de equilibrio:

$$K_c = 57.0 = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(0.189)^2}{(0.006)(0.106)} = 56.2$$

El valor calculado de K_c (56.2), que se debería redondear a una cifra significativa (6×10^1), concuerda con el valor mencionado en el problema (57.0).

EJEMPLO RESUELTO 13.11

CÁLCULO DE LAS PRESIONES PARCIALES EN EL EQUILIBRIO A PARTIR DE PRESIONES PARCIALES INICIALES

Una reacción que se efectúa en la producción del acero a partir de minerales de hierro es la reducción de óxido de hierro(II) mediante monóxido de carbono, para formar hierro metálico y dióxido de carbono. La constante de equilibrio, K_p, para la reacción a 1000 K es 0.259.

$$FeO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(s) + CO_2(g) \qquad K_p = 0.259 \text{ a } 1000 \text{ K}$$

¿Cuáles son las presiones parciales en el equilibrio de CO y CO_2 a 1000 K, si las presiones parciales iniciales son $P_{CO} = 1.000$ atm y $= 0.500$ atm?



▲ El acero que se usa en la fabricación de automóviles se produce a partir de la reacción del mineral de hierro con monóxido de carbono.

ESTRATEGIA

Se pueden calcular las presiones parciales en el equilibrio a partir de las presiones parciales iniciales y K_p, de la misma forma en que se calculan las concentraciones en el equilibrio a partir de las concentraciones iniciales y K_c. Seguiremos los pasos de la figura 13.6, pero sustituyendo las presiones parciales en vez de las concentraciones.

SOLUCIÓN

Paso 1. La ecuación balanceada es $FeO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(s) + CO_2(g)$

Paso 2. Defina *x* como la presión parcial del CO que reacciona. Elabore una tabla de presiones parciales de los gases de la ecuación balanceada:

	$FeO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(s) + CO_2(g)$	
Presión inicial (atm)	1.000	0.500
Cambio (atm)	$-x$	$+x$
Presión en el equilibrio (atm)	$(1.000 - x)$	$(0.500 + x)$

Paso 3. Sustituya las presiones parciales en el equilibrio en la ecuación de equilibrio para K_p:

$$K_p = 0.259 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{0.500 + x}{1.000 - x}$$

continúa en la siguiente página

Como de costumbre para un equilibrio heterogéneo, omitimos los sólidos puros en la ecuación de equilibrio. La ecuación de equilibrio se ordena para despejar x, de donde resulta:

$$0.259 - 0.259x = 0.500 + x$$

$$x = \frac{-0.241}{1.259} = -0.191$$

Paso 4. Calcule las presiones parciales en el equilibrio a partir del valor calculado de x:

$$P_{CO} = 1.000 - x = 1.000 - (-0.191) = 1.191 \text{ atm}$$
$$P_{CO_2} = 0.500 + x = 0.500 + (-0.191) = 0.309 \text{ atm}$$

Paso 5. Verifique los resultados sustituyéndolos en la ecuación de equilibrio:

$$K_p = 0.259 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{0.309}{1.191} = 0.259$$

Un valor negativo de x significa que la reacción se lleva a cabo en el sentido de productos a reactivos hasta alcanzar el equilibrio. Eso tiene sentido, porque el cociente de la reacción inicial, $Q_p = 0.500/1.000 = 0.500$, es mayor que el valor de la constante de equilibrio, que es $K_p = 0.259$. Cuando $Q_p > K_p$, la reacción siempre va de productos a reactivos (de derecha a izquierda).

PROBLEMA 13.11 En el problema 13.8 encontramos que una mezcla en el equilibrio de moléculas de H_2 y átomos de H a 500 K contiene principalmente moléculas de H_2, porque la constante de equilibrio para la reacción de disociación $H_2(g) \rightleftharpoons 2\,H(g)$ es muy pequeña ($K_c = 1.2 \times 10^{-42}$).

a) ¿Cuál es la concentración molar de átomos de H en el equilibrio, si la concentración de H_2 en el equilibrio es 0.10 M?

b) ¿Cuántos átomos de H y moléculas de H_2 están presentes en 1.0 L de H_2 0.10 M a 500 K?

PROBLEMA 13.12 La relación de H_2/CO, en mezclas de monóxido de carbono e hidrógeno (llamado *gas de síntesis*) aumenta con la reacción de desplazamiento del gas de agua: $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$, cuya constante de equilibrio es $K = 4.24$ a 800 K. Calcule las concentraciones en el equilibrio de CO_2, H_2, CO y H_2O a 800 K, si al principio sólo están presentes CO y H_2O en concentraciones de 0.150 M.

PROBLEMA 13.13 Calcule las concentraciones en el equilibrio de N_2O_4 y NO_2 a 25 °C en un recipiente que contiene una concentración inicial de N_2O_4 de 0.500 M. La constante de equilibrio K_c para la reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ es 4.64×10^{-3} a 25 °C.

PROBLEMA 13.14 Calcule las concentraciones en el equilibrio, a 25 °C, para la reacción del problema 13.13, si las concentraciones iniciales son $[N_2O_4] = 0.200$ M y $[NO_2] = 0.0300$ M.

PROBLEMA 13.15 La constante de equilibrio K_p para la reacción $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$ es 2.44 a 1000 K. ¿Cuáles son las presiones parciales del H_2O, CO e H_2 en el equilibrio si las presiones parciales iniciales son = 1.20 atm, $P_{CO} = 1.00$ atm y = 1.40 atm?

13.6 FACTORES QUE ALTERAN LA COMPOSICIÓN DE UNA MEZCLA EN EQUILIBRIO: EL PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER

Una de las metas principales de la síntesis química es maximizar la conversión de reactivos en productos, minimizando el consumo de energía. Este objetivo se logra con facilidad si la reacción avanza casi hasta su totalidad a temperaturas y presiones moderadas. Sin embargo, si la reacción produce una mezcla en equilibrio abundante en reactivos y escasa en productos, las condiciones experimentales deberán ajustarse. Por ejemplo, en el proceso Haber para la síntesis del amoniaco a partir de N_2 e H_2 (figura 13.7), la elección de las condiciones experimentales tiene gran importancia económica. La producción anual de amoniaco en Estados Unidos es de unos 12 millones de toneladas, y en su mayor parte se utiliza como fertilizante.

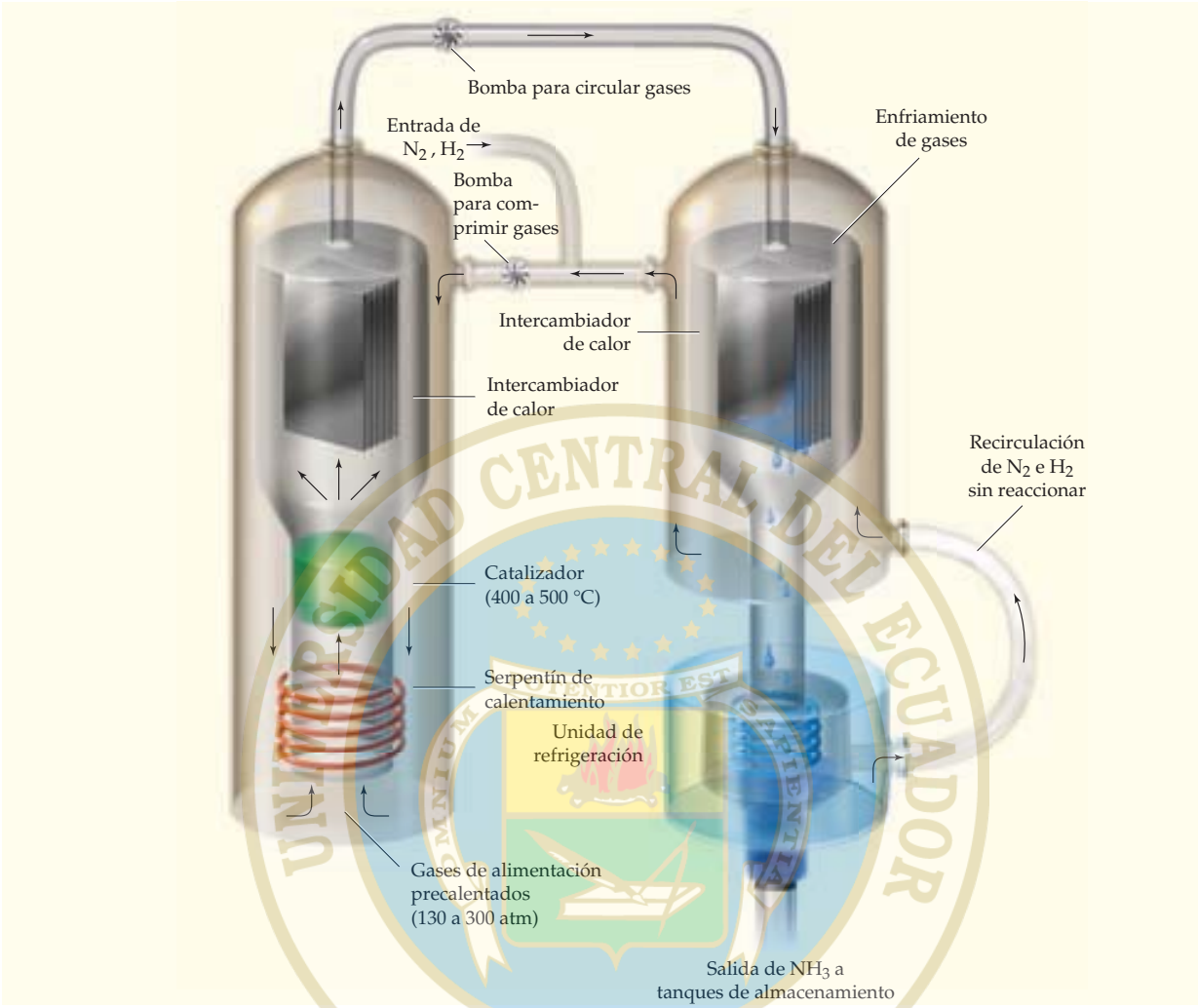


FIGURA 13.7
Representación del proceso Haber para producción industrial de amoniaco. Se hace pasar una mezcla gaseosa de N_2 e H_2, a una presión entre 130 y 300 atm, por un catalizador a temperaturas entre 400 y 500 °C; se produce amoniaco por la reacción $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$. El NH_3 en la mezcla gaseosa de reactivos y productos se licua, en tanto que el N_2 y H_2 que no reaccionan se reciclan.

Hay varios factores que se pueden aprovechar para alterar la composición de una mezcla en equilibrio:

- Cambiar la concentración de reactivos o productos.
- Cambiar la presión y el volumen.
- Cambiar la temperatura.

Un cuarto factor posible es la adición de un catalizador, que sólo aumenta la velocidad a la que se alcanza el equilibrio. Como veremos en la sección 13.10, un catalizador no afecta las concentraciones en el equilibrio.

El efecto cualitativo de los cambios mencionados en la composición de una mezcla en equilibrio se puede determinar usando un principio enunciado por el químico francés Henri-Louis Le Châtelier en 1888:

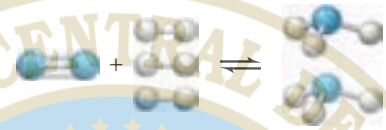
Principio de Le Châtelier Si se produce una perturbación a una mezcla de reacción en equilibrio, la reacción neta avanza en la dirección que contrarresta esa perturbación.

En este contexto, la palabra "perturbación" significa un cambio de concentración, presión, volumen o temperatura que altere el equilibrio original. Entonces, la reacción procede de tal manera que se establecen nuevas condiciones que modifican la composición de la mezcla hasta que se alcanza un nuevo estado de equilibrio. La dirección en que avanza la reacción (de reactivos a productos, o viceversa) es aquella que reduce la perturbación. En las tres siguientes secciones examinaremos las distintas clases de alteraciones que pueden cambiar la composición de una mezcla en equilibrio.

13.7 ALTERACIÓN DE UNA MEZCLA EN EQUILIBRIO: CAMBIOS EN LA CONCENTRACIÓN

Consideremos el equilibrio que ocurre en el proceso Haber para la síntesis del amoniaco

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g) \qquad K_c = 0.291 \text{ a } 700\text{ K}$$



Supongamos que una mezcla en equilibrio contiene 0.50 M de N_2, 3.00 M de H_2 y 1.98 M de NH_3 a 700 K, y que el equilibrio se perturba al aumentar la concentración del N_2 hasta 1.50 M. El principio de Le Châtelier indica que la reacción procederá de tal forma que disminuya la perturbación provocada por el aumento en la concentración del N_2, convirtiendo parte del N_2 en NH_3. Al disminuir la concentración de N_2, también debe disminuir la concentración de H_2, en tanto que la concentración de NH_3 debe incrementarse de acuerdo con la estequiometría de la ecuación balanceada. Esos cambios se ilustran en la figura 13.8.

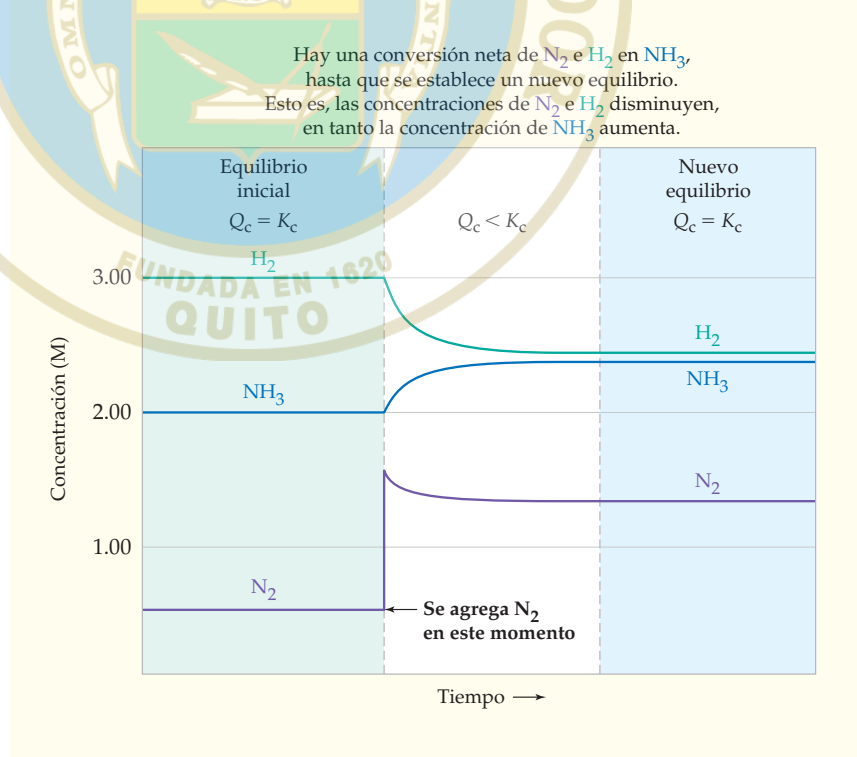


FIGURA 13.8
Cambios en las concentraciones cuando se añade N_2 a una mezcla de N_2, H_2 y NH_3 en equilibrio.

En general, cuando se perturba un equilibrio por adición o eliminación de algún reactivo o producto, el principio de Le Châtelier establece que

- La perturbación en la concentración, causada por la *adición* de un reactivo o un producto, hace que la reacción evolucione en la dirección en que se *consuma* la sustancia agregada.
- La perturbación en la concentración causada por la *eliminación* de un reactivo o producto provoca que la reacción neta evolucione en la dirección que *aumente* la concentración de la sustancia que se eliminó.

Si se aplican tales reglas al equilibrio $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$, se verá que podrá aumentarse el rendimiento de amoniaco haciendo lo mismo con la concentración de N_2 o de H_2, o disminuyendo la concentración de NH_3 (figura 13.9). En la producción industrial de amoniaco, la concentración de NH_3 gaseoso disminuye licuando el amoniaco (p eb = −33 °C) a medida que se forma, por lo que se produce más amoniaco.

El principio de Le Châtelier es una regla útil para determinar cambios en la composición de una mezcla en equilibrio, pero no explica *por qué* suceden esos cambios. Para comprender por qué funciona el principio de Le Châtelier, regresemos al cociente de reacción Q_c. Para la mezcla inicial en equilibrio de 0.50 M de N_2, 3.00 M de H_2 y 1.98 M de NH_3 a 700 K, Q_c es igual a la constante de equilibrio K_c (0.291), porque el sistema está en equilibrio:

$$Q_c = \frac{[NH_3]_t^{\,2}}{[N_2]_t[H_2]_t^{\,3}} = \frac{(1.98)^2}{(0.50)(3.00)^3} = 0.29 = K_c$$

Al perturbar el equilibrio con un incremento en la concentración de N_2 hasta 1.50 M, aumenta el denominador de la expresión de la constante de equilibrio y Q_c disminuye hasta un valor menor que K_c:

$$Q_c = \frac{[NH_3]_t^{\,2}}{[N_2]_t[H_2]_t^{\,3}} = \frac{(1.98)^2}{(1.50)(3.00)^3} = 0.0968 < K_c$$

Para que el sistema alcance un nuevo estado de equilibrio, Q_c debe disminuir; esto es, el numerador de la expresión de la constante de equilibrio debe aumentar, en tanto que el denominador tiene que decrecer. Lo anterior implica la conversión neta de N_2 e H_2 en NH_3, que es lo que indica el principio de Le Châtelier. Cuando se establece el nuevo equilibrio (figura 13.8), las concentraciones son 1.31 M de N_2, 2.43 M de H_2 y 2.36 M de NH_3, y Q_c vuelve a ser igual a K_c:

$$Q_c = \frac{[NH_3]_t^{\,2}}{[N_2]_t[H_2]_t^{\,3}} = \frac{(2.36)^2}{(1.31)(2.43)^3} = 0.296 = K_c$$

Otro ejemplo de la forma en que un cambio de concentración afecta un equilibrio es la reacción, en disolución acuosa, de iones hierro (III) y tiocianato (SCN^-), para formar una mezcla en equilibrio que contiene un ion complejo rojo, el $FeSCN^{2+}$:

$$\underset{\text{Amarillo pálido}}{Fe^{3+}(ac)} + \underset{\text{Incoloro}}{SCN^-(ac)} \rightleftharpoons \underset{\text{Rojo}}{FeSCN^{2+}(ac)}$$

Los desplazamientos en la posición de este equilibrio se detectan observando cómo se modifica el color de la disolución cuando se agregan diversos reactivos (figura 13.10). Si se agrega $FeCl_3$ acuoso, el color rojo se oscurece, de acuerdo con la predicción del principio de Le Châtelier. La perturbación en la concentración por la adición del Fe^{3+} se contrarresta con una evolución de la reacción neta de izquierda a derecha, con lo que se consume algo del Fe^{3+} y aumenta la concentración del $FeSCN^{2+}$. (Observe que los iones Cl^- no intervienen en esta reacción.) De igual modo, si se agrega KSCN acuoso, la perturbación causada por el SCN^- agregado desplaza la reacción de izquierda a derecha y, de nuevo, el color rojo se oscurece.

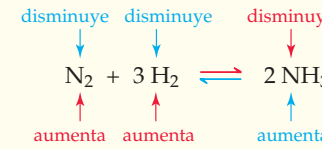


FIGURA 13.9
Efecto de cambios de concentración sobre el equilibrio $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$. Un aumento en la concentración de N_2 o H_2, o una disminución en la concentración de NH_3, desplaza el equilibrio de izquierda a derecha. Una disminución en la concentración de N_2 o de H_2, o un aumento en la concentración de NH_3, desplaza el equilibrio de derecha a izquierda.



a) disolución original: Fe^{3+} (amarillo pálido), SCN^- (incoloro) y $FeSCN^{2+}$ (rojo)

b) Después de agregar $FeCl^3$ a a): aumenta el $[FeSCN^{2+}]$

c) Después de agregar KSCN a a): aumenta el $[FeSCN^{2+}]$

d) Después de agregar $H_2C_2O_4$ a a): el $[FeSCN^{2+}]$ disminuye y el $[Fe(C_2O_4)_3^{3-}]$ aumenta

e) Después de agregar $HgCl_2$ a a): el $[FeSCN^{2+}]$ disminuye y el $[Hg(SCN)_4^{2-}]$ aumenta

FIGURA 13.10
Cambios de color causados por adición de varios reactivos a una mezcla en equilibrio de Fe^{3+} (amarillo pálido), SCN^-(incoloro) y $FeSCN^{2+}$ (rojo).

El equilibrio se puede desplazar en dirección opuesta si se agregan reactivos que eliminen iones Fe^{3+} o iones SCN^-. Por ejemplo, el ácido oxálico, ($H_2C_2O_4$), una sustancia venenosa presente en algunas plantas como el ruibarbo, reacciona con Fe^{3+} formando el ion complejo $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$, amarillo y estable, a la vez que disminuye la concentración de $Fe^{3+}(ac)$ libre. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, la perturbación debida a la disminución del Fe^{3+} se contrarresta con la disociación del $FeSCN^{2+}$ para aumentar la concentración de los iones de Fe^{3+}. Como la concentración de $FeSCN^{2+}$ disminuye, el color rojo desaparece.

$$3\,H_2C_2O_4(ac) + Fe^{3+}(ac) \longrightarrow Fe(C_2O_4)_3^{3-}(ac) + 6\,H^+(ac)$$
$$FeSCN^{2+}(ac) \longrightarrow Fe^{3+}(ac) + SCN^-(ac)$$

La adición de $HgCl_2$ acuoso también elimina el color rojo, porque el $HgCl_2$ reacciona con los iones SCN^- para formar el ion complejo $Hg(SCN)_4^{2-}$. La eliminación del $SCN^-(ac)$ libre causa la disociación de iones de $FeSCN^{2+}$ rojo para aumentar la concentración de los iones SCN^-.

$$HgCl_2(ac) + 4\,SCN^-(ac) \longrightarrow Hg(SCN)_4^{2-}(ac) + 2\,Cl^-(ac)$$
$$FeSCN^{2+}(ac) \longrightarrow Fe^{3+}(ac) + SCN^-(ac)$$

EJEMPLO RESUELTO 13.12

APLICACIÓN DEL PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER CUANDO HAY CAMBIOS EN LA CONCENTRACIÓN

En un alto horno reaccionan el óxido de hierro(III) con monóxido de carbono; la mena de hierro se reduce y forma hierro metálico de acuerdo con la siguiente reacción:

$$Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \rightleftharpoons 2\,Fe(l) + 3\,CO_2(g)$$

Aplique el principio de Le Châtelier para determinar la dirección de la reacción neta, cuando se perturba una mezcla en equilibrio:

a) Agregando Fe_2O_3

b) Eliminando CO_2

c) Eliminando CO; también explique el cambio usando el cociente de reacción Q_c.

continúa en la siguiente página

ESTRATEGIA

Para determinar la dirección de la reacción neta, recordemos que una perturbación en la concentración se contrarresta mediante una reacción en la dirección que consuma la sustancia agregada o que aumente la concentración de la sustancia que se eliminó. Esta regla no se aplica a los sólidos puros o los líquidos puros, porque sus concentraciones son constantes.

SOLUCIÓN

a) Como el Fe_2O_3 es un sólido, no cambia su concentración al agregar más Fe_2O_3. Por consiguiente, no hay perturbación en la concentración y no se altera el equilibrio original.

b) De acuerdo con el principio de Le Châtelier, la perturbación en la concentración provocada por el CO_2 eliminado se contrarrestará con una reacción neta en dirección de reactivos a productos para aumentar el CO_2.

c) De acuerdo con el principio de Le Châtelier, la perturbación en la concentración provocada por el CO eliminado se contrarrestará si la reacción neta evoluciona de productos hacia reactivos para aumentar el CO. El cociente de reacción es

$$Q_c = \frac{[CO_2]_t^{\,3}}{[CO]_t^{\,3}}$$

Cuando se altera el equilibrio por eliminación del [CO], Q_c aumenta y $Q_c > K_c$. Para que el sistema pase a un nuevo estado de equilibrio, Q_c debe disminuir, es decir, $[CO_2]$ debe disminuir y [CO] tiene que aumentar. En consecuencia, la reacción neta va de productos a reactivos, como predice el principio de Le Châtelier.

PROBLEMA 13.16 Considere la siguiente reacción en equilibrio:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

Aplique el principio de Le Châtelier para determinar cómo se modifica la concentración de H_2 cuando se perturba el equilibrio:

a) Agregando CO
b) Agregando CO_2
c) Eliminando H_2O
d) Eliminando CO_2; también explique el cambio usando el cociente de reacción Q_c.

13.8 ALTERACIÓN DE UNA MEZCLA EN EQUILIBRIO: CAMBIOS DE PRESIÓN Y VOLUMEN

Para ilustrar cómo se ve afectada una mezcla en equilibrio por un cambio en la presión como resultado de un cambio en el volumen, regresemos a la síntesis Haber del amoniaco. La ecuación balanceada de la reacción tiene cuatro moles de gas en el lado de los reactivos y dos moles en el lado de los productos:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad K_c = 0.291 \text{ a } 700 \text{ K}$$

¿Qué sucede con la composición de la mezcla en el equilibrio si se aumenta la presión por disminución del volumen? (Recuerde que, de acuerdo con las secciones 9.2 y 9.3, la presión de un gas ideal es inversamente proporcional al volumen, a temperatura constante, con cantidad constante de moles de gas; $P = nRT/V$.) De acuerdo con el principio de Le Châtelier, habrá una reacción neta en la dirección que contrarreste la perturbación causada por el aumento de la presión, lo cual significa que los moles de gas deben disminuir. Entonces, se puede predecir que la reacción neta se desplazará de izquierda a derecha, porque con la reacción directa se convierten cuatro moles de reactivos gaseosos en dos moles de productos gaseosos.

En general, el principio de Le Châtelier establece que:

- Un *aumento* en la presión, reduciendo el volumen, favorecerá una reacción neta en la dirección que *disminuyan* los moles de gas.
- Una *disminución* en la presión, aumentando el volumen, favorecerá una reacción neta en la dirección que *incremente* los moles de gas.

Para saber por qué el principio de Le Châtelier rige los cambios de presión (volumen), examinemos otra vez el cociente de reacción para la mezcla de 0.50 M de N_2, 3.00 M de H_2 y 1.98 M de NH_3, en equilibrio a 700 K:

$$Q_c = \frac{[NH_3]_t^2}{[N_2]_t[H_2]_t^3} = \frac{(1.98)^2}{(0.50)(3.00)^3} = 0.29 = K_c$$

Si perturbamos el equilibrio por disminución del volumen en un factor de 2, no sólo aumentamos la presión total al doble, también incrementamos al doble las presiones parciales y, en consecuencia, la concentración molar de cada reactivo y producto (ya que molaridad = $n/V = P/RT$). Como la ecuación balanceada tiene más moles de reactivos gaseosos que de productos gaseosos, el aumento en el denominador de la expresión de la constante de equilibrio es mayor que el aumento en el numerador, en tanto el nuevo valor de Q_c es menor que la constante de equilibrio K_c:

$$Q_c = \frac{[NH_3]_t^2}{[N_2]_t[H_2]_t^3} = \frac{(3.96)^2}{(1.00)(6.00)^3} = 0.0726 < K_c$$

Para que el sistema cambie a un nuevo estado de equilibrio, Q_c debe aumentar, lo que significa que la reacción neta debe ir de reactivos a productos, como indica el principio de Le Châtelier (figura 13.11). En la práctica, el rendimiento de amoniaco en el proceso Haber aumenta si la reacción se efectúa a alta presión, normalmente entre 130 y 300 atm.



a) Una mezcla gaseosa en equilibrio de N_2, H_2 y NH_3 ($Q_c = K_c$).

b) Cuando aumenta la presión, al disminuir el volumen, la mezcla ya no está en equilibrio ($Q_c < K_c$).

c) La reacción neta va de reactivos a productos, disminuyendo la cantidad total de moléculas gaseosas, hasta que se vuelve a establecer el equilibrio ($Q_c = K_c$).

FIGURA 13.11
Efecto cualitativo de la presión y el volumen sobre el equilibrio $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$.

La composición de una mezcla en equilibrio no se ve afectada ante un cambio en la presión, siempre y cuando en la reacción los moles gaseosos de reactivos sean iguales a los moles gaseosos de productos. Por ejemplo, en la reacción de hidrógeno con yodo gaseoso hay dos moles de gas en ambos lados de la ecuación balanceada:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$$

Si aumentamos la presión al doble, disminuyendo el volumen a la mitad, el numerador y el denominador del cociente de reacción cambian en el mismo factor; por lo tanto, Q_c permanece sin modificación:

$$Q_c = \frac{[HI]_t^2}{[H_2]_t[I_2]_t}$$

Al aplicar el principio de Le Châtelier a un equilibrio heterogéneo, se puede ignorar el efecto de los cambios de presión en sólidos y líquidos, porque el volumen (y la concen-

tración) de un sólido o un líquido es casi independiente de la presión. Por ejemplo, veamos la reacción entre carbono y vapor de agua, a alta temperatura, que es el primer paso en la conversión de carbono en combustibles gaseosos:

$$C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$$

Sin tomar en cuenta el carbono, por ser un sólido, se predice que una disminución en el volumen (aumento en la presión) desplazará el equilibrio de productos a reactivos, porque con la reacción inversa disminuye la cantidad de gases, de dos moles a uno.

En esta sección hemos tenido cuidado en limitar la aplicación del principio de Le Châtelier a cambios de presión causados por cambios de *volumen*. Sin embargo, ¿qué sucede si se mantiene el volumen constante, pero se aumenta la presión total agregando un gas que no participe en la reacción, por ejemplo, un gas inerte como el argón? En ese caso, el equilibrio queda inalterado, porque la adición de un gas inerte a volumen constante no modifica las presiones parciales o las concentraciones molares de las sustancias que intervienen en la reacción. El cociente de reacción cambiará sólo si el gas agregado es un reactivo o un producto.

EJEMPLO RESUELTO 13.13

APLICACIÓN DEL PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER POR CAMBIOS DE PRESIÓN Y VOLUMEN

Cuando los siguientes equilibrios se someten a una disminución de la presión, por incremento del volumen de la mezcla, los moles de los productos de reacción ¿aumentan, disminuyen o permanecen igual?

a) $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

b) $CaO(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons CaCO_3(s)$

c) $3\,Fe(s) + 4\,H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 4\,H_2(g)$

ESTRATEGIA

De acuerdo con el principio de Le Châtelier, la perturbación causada por una disminución de la presión se contrarresta cuando la reacción neta se desplace en dirección tal que aumente los moles de gas.

SOLUCIÓN

a) Como en la reacción directa un mol de gas se convierte en dos moles gaseosos, la reacción neta irá de reactivos a productos, aumentando así los moles de PCl_3 y Cl_2.

b) Como hay un mol de gas en el lado de los reactivos en la ecuación balanceada, y no hay gases en el lado de los productos, la perturbación causada por una disminución en la presión se contrarresta con una reacción neta que se desplace de productos a reactivos. Entonces, disminuyen los moles de $CaCO_3$.

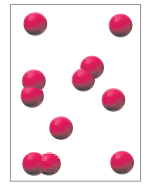
c) Como hay cuatro moles de gas en ambos lados de la ecuación balanceada, la composición de la mezcla en equilibrio no se modifica al cambiar la presión. Los moles de Fe_3O_4 y H_2 permanecen constantes.

PROBLEMA 13.17 Cuando se someten los siguientes equilibrios a un incremento de presión debido a una disminución de volumen, los moles de los productos ¿aumentan, disminuyen o permanecen igual?

a) $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ **b)** $2\,CO(g) \rightleftharpoons C(s) + CO_2(g)$

c) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 13.18 La siguiente figura representa la mezcla en equilibrio para la reacción $A_2 \rightleftharpoons 2\,A$ en fase gaseosa.



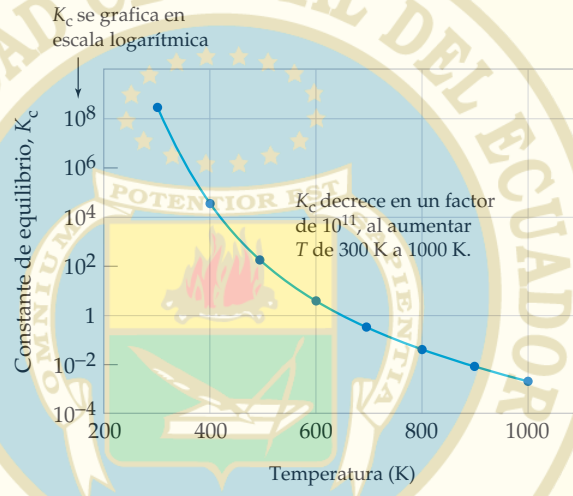
Dibuje una figura que muestre cómo se modifican las concentraciones al aumentar la presión por reducción del volumen.

13.9 ALTERACIÓN DE UNA MEZCLA EN EQUILIBRIO: CAMBIOS DE TEMPERATURA

Cuando se perturba un equilibrio por un cambio de concentración, presión o volumen, la composición de la mezcla en equilibrio se modifica porque el cociente de reacción Q_c ya no es igual a la constante de equilibrio K_c. Sin embargo, mientras la temperatura permanezca constante, los cambios de concentración, presión o volumen no modificarán el valor de la constante de equilibrio.

Por el contrario, un cambio de temperatura casi siempre hace cambiar el valor de la constante de equilibrio. Para la síntesis Haber del amoniaco, que es una reacción exotérmica, la constante de equilibrio K_c disminuye en un factor de 10^{11} dentro del intervalo de temperaturas de 300 a 1000 K (figura 13.12).

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g) + 92.2\text{ kJ} \qquad \Delta H° = -92.2\text{ kJ}$$



Temp. (K)	K_c
300	2.6×10^8
400	3.9×10^4
500	1.7×10^2
600	4.2
700	2.9×10^{-1}
800	3.9×10^{-2}
900	8.1×10^{-3}
1000	2.3×10^{-3}

FIGURA 13.12
Variación de la constante de equilibrio con la temperatura para la reacción $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$.

A bajas temperaturas, la mezcla en equilibrio es rica en NH_3, porque K_c es grande. A altas temperaturas, el equilibrio la desplaza en dirección del N_2 e H_2.

En general, la relación entre la temperatura y la constante de equilibrio depende del signo de $\Delta H°$ para la reacción.

- La constante de equilibrio, para una reacción exotérmica ($\Delta H°$ negativo), disminuye al aumentar la temperatura.
- La constante de equilibrio, para una reacción endotérmica ($\Delta H°$ positivo), aumenta al aumentar la temperatura.

Se puede determinar la forma en que K_c depende de la temperatura, aplicando el principio de Le Châtelier. Como ejemplo, tenemos la descomposición endotérmica del N_2O_4:

$$N_2O_4(g) + 57.2\text{ kJ} \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \qquad \Delta H° = +57.2\text{ kJ}$$

Incoloro — Café

El principio de Le Châtelier indica que si una mezcla en equilibrio se calienta, y en consecuencia aumenta su temperatura, habrá una reacción neta en la dirección que contrarreste la perturbación causada por el aumento en la temperatura. Para una reacción endotérmica, como la descomposición de N_2O_4, la reacción directa absorbe energía en forma de calor. Por consiguiente, el equilibrio se desplaza hacia el lado de los productos, lo que significa que K_c aumenta al incrementarse la temperatura.

Como el N_2O_4 es un gas incoloro y el NO_2, un gas café, el efecto de la temperatura sobre el equilibrio N_2O_4–NO_2 se visualiza con facilidad por el color de la mezcla (figura 13.13). Para una reacción exotérmica, como la de síntesis Haber del NH_3, la reacción neta en dirección inversa absorbe energía en forma de calor, por lo que K_c disminuye al aumentar la temperatura.

$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)\ \Delta H > 0$



K_c aumenta a medida que

T aumenta

El color café oscuro, de la muestra a la mayor temperatura, indica que el equilibrio $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ se desplaza de reactivos a productos al aumentar la temperatura, como era de esperarse para una reacción endotérmica.

FIGURA 13.13
Tubos que contienen mezclas en equilibrio de N_2O_4 y NO_2: uno sumergido en agua helada (izquierda), otro a temperatura ambiente (centro), y uno más sumergido en agua caliente (derecha).

EJEMPLO RESUELTO 13.14

APLICACIÓN DEL PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER POR CAMBIOS DE TEMPERATURA

En el primer paso del proceso Ostwald de la síntesis del ácido nítrico, el amoniaco se oxida y se forma óxido nítrico mediante la reacción

$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \rightleftharpoons 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g) \qquad \Delta H° = -905.6\ kJ$$

¿Cómo variará la cantidad de NO en equilibrio al aumentar la temperatura?

ESTRATEGIA

El principio de Le Châtelier indica que la perturbación por la energía en forma de calor agregado, al aumentar la temperatura, se contrarrestará con una reacción neta en la dirección que absorba el calor. Es útil incluir el calor en la ecuación balanceada: en el lado de los reactivos, si la reacción es endotérmica, o en el lado de los productos, si la reacción es exotérmica.

SOLUCIÓN

Como la oxidación del amoniaco es exotérmica, incluiremos el calor (905.6 kJ) en el lado de los productos:

$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \rightleftharpoons 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g) + 905.6\ kJ$$

La perturbación por la energía en forma de calor agregado al aumentar la temperatura se contrarrestará con una reacción neta de productos a reactivos, que absorbe la energía agregada. En consecuencia, el equilibrio se desplazará hacia el lado de los reactivos (K_c disminuye) con un aumento de temperatura. Por consiguiente, la mezcla en equilibrio contendrá menos NO a mayores temperaturas.

PROBLEMA 13.19 Cuando en el motor de un automóvil se calienta aire a muy altas temperaturas, se produce óxido nítrico, contaminante del aire, mediante la reacción

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) \qquad \Delta H° = +180.5\ kJ$$

¿Cómo varía esta cantidad de NO en el equilibrio al aumentar la temperatura?

PROBLEMA 13.20 El acetato de etilo es un disolvente contenido en los removedores de barniz de uñas, que se fabrica con la reacción de ácido acético y etanol:

$$CH_3CO_2H(disoln) + C_2H_5OH(disoln) \rightleftharpoons CH_3CO_2C_2H_5(disoln) + H_2O(disoln) \qquad \Delta H° = -2.9\ kJ$$

Ácido acético Etanol Acetato de etilo

La cantidad de acetato de etilo en una mezcla en equilibrio, ¿aumenta o disminuye cuando la temperatura se eleva? ¿Cómo cambia K_c cuando la temperatura aumenta? Justifique sus respuestas usando el principio de Le Châtelier.



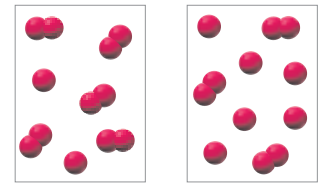
▲ El barniz de uñas puede quitarse disolviéndolo en acetato de etilo.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

EJEMPLO RESUELTO DE CONCEPTO CLAVE 13.15

APLICACIÓN DEL PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER POR CAMBIOS DE TEMPERATURA

Las siguientes figuras representan la composición de la mezcla en el equilibrio, a 600 K y 650 K, para la combinación de dos átomos de A, $2\ A(g) \rightleftharpoons A_2(g)$:



$T = 600$ K $\qquad$ $T = 650$ K

Esta reacción ¿es endotérmica o exotérmica? Explique la respuesta aplicando el principio de Le Châtelier.

ESTRATEGIA

Se puede predecir la dirección de una reacción al aumentar la temperatura, contando las partículas de A y A_2 que hay a cada temperatura. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, si la reacción se lleva a cabo de reactivos a productos al incrementarse la temperatura, se puede considerar al calor del lado de los reactivos en la ecuación química; entonces, la reacción es endotérmica. Por el contrario, si la reacción se lleva a cabo de productos a reactivos al aumentar la temperatura, el calor está en el lado de los productos y la reacción es exotérmica.

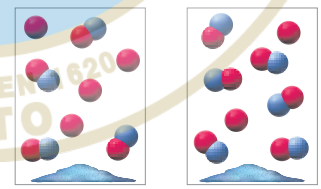
SOLUCIÓN

A 600 K hay dos moléculas de A y cinco de A_2; a 650 K hay seis de A y tres de A_2. Al elevar la temperatura, la reacción convierte productos en reactivos, por lo que el calor está en el lado de los productos en la ecuación química:

$$2\ A(g) \rightleftharpoons A_2(g) + \text{calor}$$

Por lo anterior, la reacción es exotérmica, como es de esperarse para una reacción en la que se forma un enlace químico. Observe que el principio de Le Châtelier indica que la reacción ocurrirá en la dirección en la que se consuma el calor agregado.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 13.21 Las siguientes figuras representan la composición de la mezcla en equilibrio para la reacción $A(g) + B(s) \rightleftharpoons AB(g)$ a 400 K y 500 K:



$T = 400$ K $\qquad$ $T = 500$ K

Esta reacción ¿es endotérmica o exotérmica? Explique su respuesta aplicando el principio de Le Châtelier.

13.10 EL EFECTO DE UN CATALIZADOR SOBRE EL EQUILIBRIO

Recuerde...

Un **catalizador** es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción sin consumirse en ella.

(Sección 12.13)

En la sección 12.13 explicamos que un **catalizador** aumenta la velocidad de una reacción química, porque pone a disposición una nueva ruta, utilizando menos energía, para la transformación de reactivos en productos. Como las reacciones directa e inversa pasan por el mismo estado de transición, un catalizador disminuye la energía de activación en exactamente la misma cantidad en ambos sentidos. El resultado es que las velocidades de las reacciones directa e inversa se incrementan en el mismo factor (figura 13.14).

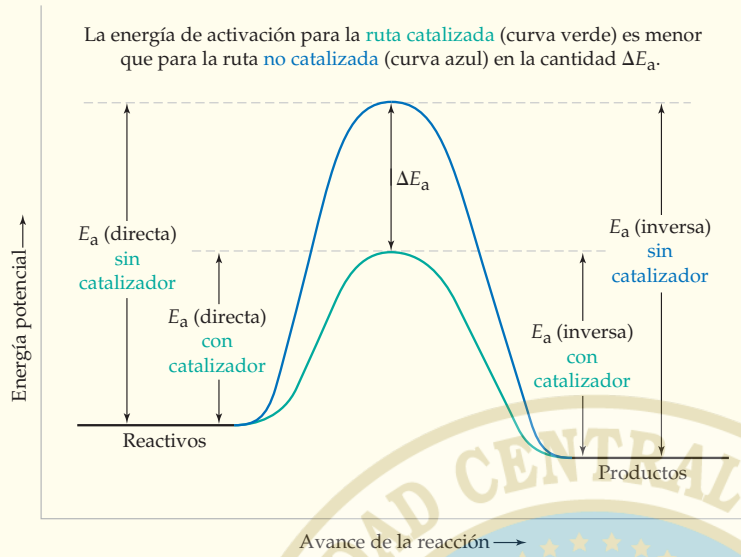


FIGURA 13.14
Perfiles de energía potencial para una reacción cuya energía de activación disminuye ante la presencia de un catalizador.

Si una mezcla de reacción está en equilibrio (esto es, las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales) en ausencia de un catalizador, seguirá estando en equilibrio después de añadir un catalizador, porque aunque las velocidades de reacción directa e inversa son mayores, siguen siendo iguales entre sí. Si una mezcla de reacción no está en equilibrio, un catalizador acelera la velocidad a la que se éste se alcanza, pero no afecta la composición la mezcla. Como un catalizador no tiene efecto sobre las concentraciones en el equilibrio, no aparece en la ecuación química balanceada ni en la expresión de la constante de equilibrio.

Aun cuando un catalizador no cambia la posición de un equilibrio, sí ejerce una influencia significativa sobre la elección de las condiciones óptimas para una determinada reacción. Volvamos a la síntesis Haber del amoniaco. Como la reacción $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$ es exotérmica, su constante de equilibrio disminuye al aumentar la temperatura, y se obtienen rendimientos óptimos de NH_3 a bajas temperaturas. Sin embargo, a esas bajas temperaturas, la velocidad con la que se alcanza el equilibrio es demasiado lenta para que la reacción sea práctica. Así, llegamos a una situación en la que parece que nadie gana: a bajas temperaturas se generan altos rendimientos, pero la reacción es muy lenta, mientras que a altas temperaturas aun cuando la velocidad sea satisfactoria, se obtienen bajos rendimientos. La respuesta a este dilema es encontrar un catalizador.

A principios del siglo XX, el químico alemán Fritz Haber descubrió que un catalizador formado por hierro mezclado con ciertos óxidos metálicos hace que la reacción avance con una velocidad satisfactoria a temperaturas en que la concentración en el equilibrio de NH_3 es favorable. El rendimiento del NH_3 se puede mejorar aún más si se realiza la reacción a una presión elevada. Las condiciones típicas para la reacción de la síntesis industrial del amoniaco son de 400 a 500 °C y de 130 a 300 atm.

PROBLEMA 13.22 En los convertidores catalíticos de los automóviles, se usa un catalizador de platino para acelerar la oxidación del monóxido de carbono:

$$2\,CO(g) + O_2(g) \overset{Pt}{\rightleftharpoons} 2\,CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -566\ \text{kJ}$$

Suponga que usted tiene un recipiente de reacción que contiene una mezcla en equilibrio de $CO(g)$, $O_2(g)$ y $CO_2(g)$. Indique si la cantidad de CO aumentará, disminuirá o quedará igual cuando:

a) Se agrega un catalizador de platino
b) Aumenta la temperatura
c) Aumenta la presión por disminución del volumen
d) Aumenta la presión agregando argón gaseoso
e) Aumenta la presión agregando O_2 gaseoso

13.11 RELACIÓN ENTRE EQUILIBRIO QUÍMICO Y CINÉTICA QUÍMICA

En la sección 13.1 hicimos notar que el estado de equilibrio es dinámico y que en éste, las concentraciones de reactivos y productos permanecen constantes no porque la reacción se detenga, sino porque las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales. Para ahondar en esta idea, veamos la siguiente reacción general reversible

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

Recuerde...
Como una **reacción elemental** describe un evento a nivel molecular, su ley de velocidad está determinada directamente por su estequiometría.
(Secciones 12.8 y 12.9)

Supongamos que las reacciones directa e inversa suceden en un solo paso bimolecular, es decir, que son **reacciones elementales** (sección 12.8). En este caso se pueden escribir las siguientes leyes de velocidad:

$$\text{Velocidad directa} = k_d[A][B]$$
$$\text{Velocidad reversa} = k_i[C][D]$$

Si partimos de una mezcla que contenga únicamente los reactivos y nada de productos, la velocidad inicial de la reacción inversa es cero, porque [C] = [D] = 0. A medida que A y B se convierten en C y D por la reacción directa, la velocidad de esa reacción disminuye, porque [A] y [B] disminuyen. Al mismo tiempo, la velocidad de la reacción inversa aumenta, porque [C] y [D] hacen lo mismo. Al final, las velocidades de las reacciones directa e inversa se igualan y, en adelante, las concentraciones permanecen constantes, esto es, el sistema está en equilibrio químico.

Ya que las velocidades directa e inversa son iguales en el equilibrio, puede escribirse

$$k_d[A][B] = k_i[C][D] \qquad \text{en el equilibrio}$$

Esta expresión se ordena para obtener

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

El lado derecho de esta ecuación es la expresión de la constante de equilibrio para la reacción directa, igual a la constante de equilibrio K_c, porque la mezcla de reacción está en equilibrio.

$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Por lo anterior, la constante de equilibrio no es más que la relación de las constantes de velocidad para las reacciones directa e inversa:

$$K_c = \frac{k_d}{k_i}$$

Para deducir esta ecuación para K_c, hemos supuesto el mecanismo de un solo paso. Para un mecanismo de varios pasos, cada uno de ellos tiene una relación característica de constantes de velocidad, k_d/k_i. Cuando se alcanza el equilibrio, cada paso del mecanismo debe estar en equilibrio, mientras que K_c para la reacción completa es el producto de las relaciones de constantes de velocidad para los pasos individuales.

La ecuación que relaciona K_c con k_d y k_i es un vínculo fundamental entre el equilibrio químico y la cinética química: los valores relativos de las constantes de velocidad para las reacciones directa e inversa determinan la composición de la mezcla en equilibrio. Cuando k_d es mucho mayor que k_i, K_c es muy grande, esto quiere decir que la reacción es casi

completa. A veces se dice que esa reacción es irreversible, porque con frecuencia la reacción inversa es demasiado lenta para poderla detectar. Cuando k_d y k_i tienen valores parecidos, K_c tiene un valor cercano a uno, por lo que las concentraciones tanto de reactivos como de productos son semejantes en el equilibrio. Esto es lo que sucede en una reacción reversible.

La adición de un catalizador a una mezcla de reacción aumenta las dos constantes de velocidad, k_d y k_i, porque la reacción se efectúa por un mecanismo diferente, de baja energía. Puesto que k_d y k_i aumentan en el mismo factor, la relación k_d/k_i no se ve afectada y el valor de la constante de equilibrio $K_c = k_d/k_i$ permanece sin cambio. Así, la adición de un catalizador no altera la composición de una mezcla en equilibrio.

La ecuación $K_c = k_d/k_i$ también ayuda a explicar por qué las constantes de equilibrio dependen de la temperatura. Recordemos, de la sección 12.11, que las constantes de velocidad aumentan al incrementarse la temperatura de acuerdo con la **ecuación de Arrhenius**, $k = Ae^{-E_a/RT}$. En general, las reacciones directa e inversa tienen distintos valores de energía de activación; entonces, k_d y k_i aumentan en distintas proporciones al aumentar la temperatura. Por consiguiente, la relación $k_d/k_i = K_c$ depende de la temperatura. Para una reacción exotérmica, con $\Delta E = E_a(\text{directa}) - E_a(\text{inversa}) < 0$, E_a(inversa) es mayor que E_a(directa). En consecuencia, k_i aumenta más de lo que lo hace k_d conforme la temperatura aumenta; así, $K_c = k_d/k_i$ disminuye para una reacción exotérmica al aumentar la temperatura. A la inversa, K_c para una reacción endotérmica se incrementa a medida que lo hace la temperatura.

Recuerde...

Como la fracción de choques con la energía suficiente para que la reacción suceda está dada por $e^{-E_a/RT}$, la **Acción de Arrhenius** indica que las constantes de velocidad disminuyen al aumentar E_a y aumentan al aumentar la T. (Sección 12.11)

EJEMPLO RESUELTO 13.16

ANÁLISIS DE LA RELACIÓN ENTRE EQUILIBRIO Y CINÉTICA

La constante de equilibrio K_c para la reacción de hidrógeno con yodo es de 57.0 a 700 K; la reacción es endotérmica ($\Delta E = 9$ kJ).

$$H_2(g) + I_2(g) \underset{k_i}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} 2\,HI(g) \qquad K_c = 57.0 \text{ a } 700 \text{ K}$$

a) ¿La constante de velocidad, k_d, para la formación de HI es mayor o menor que la constante de velocidad, k_i, para la descomposición del HI?

b) El valor de k_i a 700 K es $1.16 \times 10^{-3}\ M^{-1}s^{-1}$. ¿Cuál es el valor de k_d a la misma temperatura?

c) ¿Cómo afecta la adición de un catalizador a los valores de k_d, k_i y K_c?

d) ¿Cómo afecta el aumento de la temperatura a los valores de k_d, k_i y K_c?

ESTRATEGIA

Para responder a estas preguntas, hay que usar la relación $K_c = k_d/k_i$. También recuerde que un catalizador aumenta k_d y k_i en el mismo factor, y que la dependencia de la temperatura para una constante de velocidad aumenta al hacerlo el valor de la **energía de activación** (sección 12.12).

Recuerde...

Cuanto mayor es la **energía de activación**, la pendiente de la gráfica de Arrhenius (gráfica de ln k en función de $1/T$) es mayor, por lo que hay un mayor incremento de k para un aumento de T dado. (Sección 12.12)

SOLUCIÓN

a) Como $K_c = k_d/k_i = 57.0$, la constante de velocidad de formación de HI (reacción directa) es mayor que la constante de velocidad de descomposición de HI (reacción inversa) por un factor de 57.0.

b) Ya que $K_c = k_d/k_i$,

$$k_d = (K_c)(k_i) = (57.0)(1.16 \times 10^{-3}\ M^{-1}\ s^{-1}) = 6.61 \times 10^{-2}\ M^{-1}\ s^{-1}$$

c) Un catalizador disminuye la barrera de la energía de activación para las reacciones directa e inversa en la misma proporción; esto hace que las constantes de velocidad k_d y k_i aumenten en la misma proporción. Como la constante de equilibrio K_c es igual a la relación de k_d entre k_i, el valor de K_c queda inalterado al agregar un catalizador.

d) Puesto que la reacción es endotérmica, E_a (directa) es mayor que E_a (inversa). En consecuencia, al aumentar la temperatura, k_d se incrementa más de lo que lo hace k_i; así, $K_c = k_d/k_i$ aumenta. Este resultado concuerda con el principio de Le Châtelier.



▲ Las emisiones de óxido nítrico de los aviones supersónicos contribuyen a la destrucción de la capa de ozono.

PROBLEMA 13.23 El óxido nítrico que emiten los motores de los aviones supersónicos contribuye a la destrucción del ozono estratosférico:

$$NO(g) + O_3(g) \underset{k_i}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} NO_2(g) + O_2(g)$$

Esta reacción es altamente exotérmica ($\Delta E = -200$ kJ) y su constante de equilibrio es 3.4×10^{34} a 300 K.

a) ¿Cuál constante de velocidad es mayor, k_d o k_i?

b) El valor de k_d a 300 K es $8.5 \times 10^6\ M^{-1}s^{-1}$. ¿Cuál es el valor de k_i a la misma temperatura?

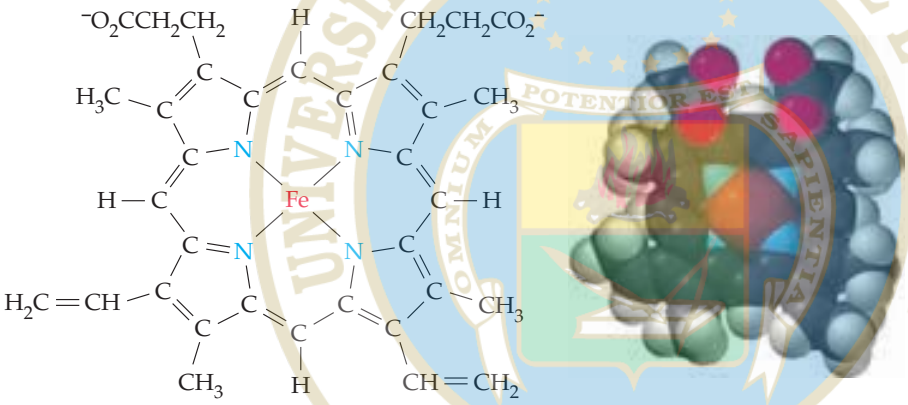
c) Una temperatura típica en la estratosfera es de 230 K. ¿Aumentan o disminuyen los valores de k_d, k_i y K_c al bajar la temperatura de 300 K a 230 K?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

La respiración y el transporte de oxígeno

Los humanos, como todos los animales, necesitan oxígeno. El oxígeno se obtiene a través de la respiración. Unos 500 mL de aire entran a los pulmones de una persona promedio con cada inhalación. Cuando el aire recién inhalado pasa por las vías bronquiales y entra a los aproximadamente 150 millones de sacos alveolares en los pulmones, adquiere humedad y se mezcla con el aire que queda de la inhalación anterior. Al mezclarse, aumentan las concentraciones tanto del vapor de agua como del dióxido de carbono. Las concentraciones de esos gases se miden a través de sus presiones parciales; la presión parcial del oxígeno en los pulmones suele estar alrededor de 100 mm Hg (tabla 13.2). A continuación, el oxígeno se difunde por medio de las delicadas paredes de los alveolos pulmonares y pasa a la sangre arterial, que lo transporta a todos los tejidos del organismo.

Sólo un 3% del oxígeno se disuelve en la sangre; el resto se une químicamente a las moléculas de *hemoglobina* (Hb), que son grandes proteínas que contienen grupos *hemo* alojados en ellas. Cada molécula de hemoglobina contiene cuatro grupos hemo y cada grupo hemo contiene un átomo de hierro que puede unirse a una molécula de O_2. Así, una sola molécula de hemoglobina puede unirse a cuatro moléculas de oxígeno.



Hemo: una molécula de O_2 se enlaza con el átomo central de hierro.

Todo el sistema de transporte y entrega de oxígeno en el organismo depende de la captación y liberación de O_2 por la hemoglobina, de acuerdo con la siguiente serie de equilibrios:

$$Hb + O_2 \rightleftharpoons Hb(O_2)$$
$$Hb(O_2) + O_2 \rightleftharpoons Hb(O_2)_2$$
$$Hb(O_2)_2 + O_2 \rightleftharpoons Hb(O_2)_3$$
$$Hb(O_2)_3 + O_2 \rightleftharpoons Hb(O_2)_4$$

Las posiciones de los diversos equilibrios dependen de las presiones parciales de O_2 (P_{O_2}) en los diferentes tejidos. En músculos muy ejercitados y escasos de oxígeno, donde P_{O_2} es baja, el oxígeno se desprende de la hemoglobina conforme los equilibrios se desplazan hacia la izquierda, de acuerdo con el principio de Le Châtelier. En los pulmones, donde la P_{O_2} es alta, el oxígeno es absorbido por la hemoglobina conforme los equilibrios se desplazan hacia la derecha.

TABLA 13.2 Presión parcial de oxígeno en los pulmones y la sangre de los seres humanos a nivel del mar.

Fuente	P_{O_2} (mm Hg)
Aire seco	159
Aire alveolar	100
Sangre arterial	95
Sangre venosa	40

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

La cantidad de oxígeno transportado por la hemoglobina para cualquier valor determinado de suele expresarse como porcentaje de saturación, un dato que puede determinarse con una curva como la de la figura 13.15.

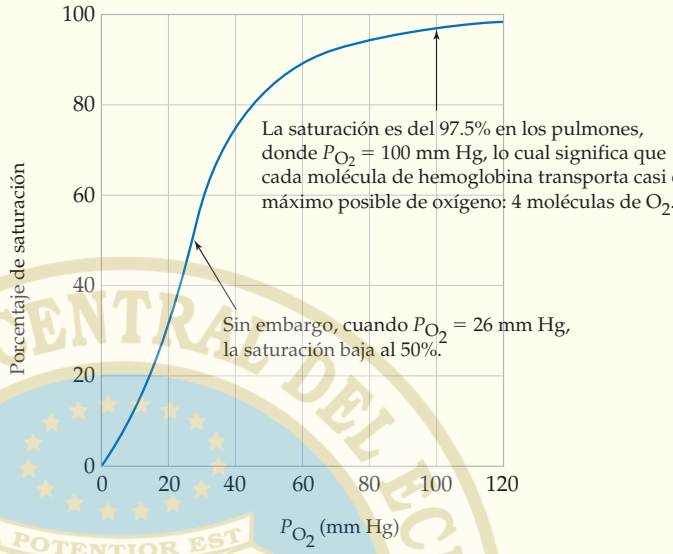


FIGURA 13.15
Curva del transporte de oxígeno para la hemoglobina. El porcentaje de saturación de los sitios de unión del oxígeno en la hemoglobina depende de la presión parcial del oxígeno (P_{O_2}).



▲ Los organismos de los habitantes de las montañas producen mayores cantidades de hemoglobina para contrarrestar las bajas presiones de O_2 que se registran a grandes altitudes.

¿Qué pasa con las personas que viven a grandes altitudes? Por ejemplo, en Leadville, Colorado, Estados Unidos, donde la altitud es de 10,156 pies (3,096 m), la presión parcial del O_2 en los pulmones sólo es de unos 68 mm Hg. La hemoglobina sólo se satura al 90% con oxígeno a esa presión, por lo que hay menos oxígeno disponible para transportar a los tejidos. Las personas que suben repentinamente desde el nivel del mar a grandes alturas tienen la sensación de que les hace falta oxígeno, síntoma llamado *hipoxia*, ya que sus organismos no pueden suministrar suficiente oxígeno a los tejidos. Sin embargo, el cuerpo compensa pronto la situación produciendo más moléculas de hemoglobina, que a la vez que proporcionan mayor capacidad de transporte de O_2 y desplazan el equilibrio $Hb + O_2$ hacia la derecha. Para adaptarse a las presiones bajas de O_2 se necesitan días o semanas; por eso los atletas y los montañistas deben entrenar a grandes alturas durante algún tiempo.

PROBLEMA 13.24 La afinidad de la hemoglobina (Hb) por el CO es mayor que su afinidad por el O_2. Aplique el principio de Le Châtelier para predecir cómo afecta el CO al equilibrio $Hb + O_2 \rightleftharpoons Hb(O_2)$. De acuerdo con lo anterior, explique a qué se debe la toxicidad del CO.

PROBLEMA 13.25 ¿En qué dirección se desplaza el equilibrio $Hb + O_2 \rightleftharpoons Hb(O_2)$ al tomar un ascensor hasta el último piso del edificio Empire State? Explique su respuesta.

PROBLEMA 13.26 El *core* del grupo hemo, formado por 20 átomos de C y cuatro átomos de N, es plano. Al igual que los electrones π en la molécula de ozono están deslocalizados sobre los tres átomos de O, los electrones π del grupo hemo están deslocalizados sobre los 24 átomos del *core*. ¿Cuántos electrones π hay en ese *core*? (Tenga cuidado al contar los electrones π de los átomos de N.)

PROBLEMA 13.27 ¿Cuántas moléculas de O_2 entran a los pulmones de una persona promedio en cada inhalación? Suponga que la temperatura ambiente del aire es de 25 °C.

RESUMEN

El **equilibrio químico** es un estado dinámico en el que las concentraciones de reactivos y productos permanecen constantes, porque las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales. Para la reacción general $a\ A + b\ B \rightleftharpoons c\ C + d\ D$, las concentraciones en la **mezcla en el equilibrio** están dadas por la **ecuación de equilibrio:**

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

El cociente del lado derecho de la ecuación se conoce como *expresión de la constante de equilibrio*. La **constante de equilibrio K_c** es el número que se obtiene cuando se sustituyen concentraciones al equilibrio (en mol/L) en la expresión de la constante de equilibrio. El valor de K_c varía con la temperatura y depende de los coeficientes de la ecuación química balanceada.

La **constante de equilibrio K_p** se usa para reacciones en fase gaseosa. Se define de la misma manera que K_c, aunque la expresión de constante de equilibrio contiene presiones parciales (en atmósferas) en vez de concentraciones molares. Las constantes K_p y K_c se relacionan con la ecuación $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$, donde $\Delta n = (c + d) - (a + b)$.

Los **equilibrios homogéneos** son aquellos en los que todos los reactivos y productos están en una sola fase; los **equilibrios heterogéneos** son aquellos en los que los reactivos y los productos están en más de una fase. En la ecuación de equilibrio para un equilibrio heterogéneo, no se incluyen las concentraciones para sólidos ni líquidos puros.

El valor de la constante de equilibrio para una reacción permite conocer hasta dónde avanza la reacción, predecir la dirección en que ocurre y calcular las concentraciones al equilibrio (o presiones parciales) a partir de las concentraciones (o las presiones parciales) iniciales. Cuanto más se desplace la reacción hacia la formación de productos, mayor será el valor de K_c. La dirección de una reacción que no está en equilibrio depende de los valores relativos de K_c y del **cociente de reacción Q_c**, que se define de la misma manera que K_c, excepto que para Q_c las concentraciones no son las del equilibrio. Si $Q_c < K_c$, la reacción neta va de reactivos a productos, para alcanzar el equilibrio; si $Q_c > K_c$, la reacción neta va de productos a reactivos; si $Q_c = K_c$, el sistema está en equilibrio.

La composición de una mezcla en equilibrio puede alterarse por cambios en la concentración, presión (volumen) o temperatura. El efecto cualitativo de tales cambios se predice con el **principio de Le Châtelier**, que dice que si se aplica una perturbación a una mezcla de reacción en equilibrio, la reacción neta ocurre en la dirección que contrarreste esa perturbación. Los cambios de temperatura afectan las concentraciones al equilibrio porque K_c depende de la temperatura. Conforme aumenta la temperatura, K_c disminuye para una reacción exotérmica y aumenta para una endotérmica.

Un catalizador aumenta la velocidad a la que se alcanza el equilibrio químico, pero no afecta el valor de la constante de equilibrio ni las concentraciones al equilibrio. La constante de equilibrio para una reacción que sucede en un solo paso es igual al cociente de las constantes de velocidad para las reacciones directa e inversa: $K_c = k_d/k_i$.

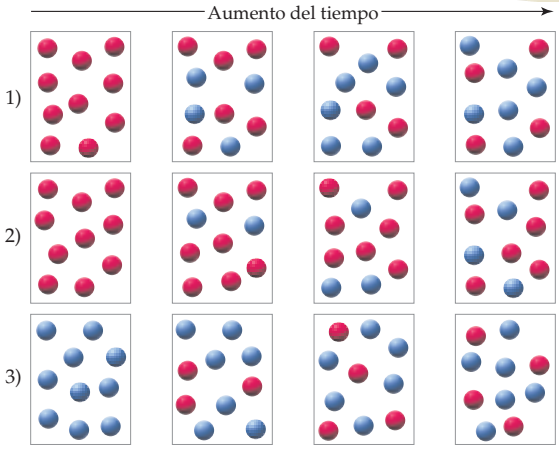
TÉRMINOS CLAVE

cociente de reacción Q_c *509*
constante de equilibrio K_c *500*
constante de equilibrio K_p *504*
ecuación de equilibrio *500*
equilibrio heterogéneo *506*
equilibrio homogéneo *506*
equilibrio químico *497*
mezcla en el equilibrio *497*
principio de Le Châtelier *517*

PROBLEMAS DE CONCEPTOS CLAVE

Los problemas 13.1 a 13.27 *se encuentran en el interior del capítulo.*

13.28 Considere la interconversión de las moléculas de A (esferas rojas) en moléculas de B (esferas azules), de acuerdo con la ecuación: $A \rightleftharpoons B$. Cada una de las siguientes series de figuras representa un experimento por separado, suponga que el tiempo aumenta de izquierda a derecha.



a) ¿Cuál de los experimentos ha alcanzado un estado de equilibrio?

b) ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio K_c para la reacción $A \rightleftharpoons B$?

c) Explique por qué se puede calcular K_c sin conocer el volumen del recipiente de reacción.

13.29 Las siguientes figuras representan el estado de equilibrio para tres reacciones diferentes del tipo $A_2 + X_2 \rightleftharpoons 2\ AX$ (X = B, C o D):

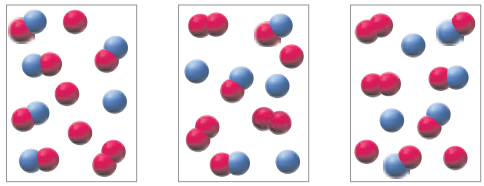


$A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2\ AB$ $A_2 + C_2 \rightleftharpoons 2\ AC$ $A_2 + D_2 \rightleftharpoons 2\ AD$

a) ¿Cuál reacción tiene la mayor constante de equilibrio?

b) ¿Cuál reacción tiene la menor constante de equilibrio?

13.30 La reacción $A_2 + B \rightleftharpoons A + AB$ tiene una constante de equilibrio $K_c = 2$. Las siguientes figuras representan mezclas de reacción que contienen átomos de A (esferas rojas), átomos de B (esferas azules) y moléculas de A_2 y de AB:

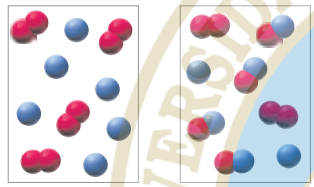


1) 2) 3)

a) ¿Cuál mezcla de reacción está en equilibrio?

b) Para las mezclas que no están en equilibrio, ¿la reacción se desplaza hacia la derecha o hacia la izquierda para alcanzar el equilibrio?

13.31 Las siguientes figuras representan el estado inicial y el estado de equilibrio para la reacción de moléculas de A_2 (esferas rojas) con átomos de B (esferas azules) para formar moléculas de AB:

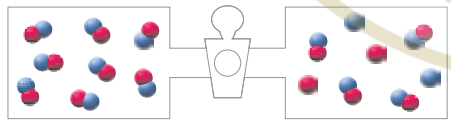


Estado inicial Estado de equilibrio

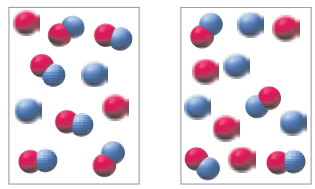
a) Escriba una ecuación química balanceada para la reacción.

b) Si disminuye el volumen de la mezcla en equilibrio, la cantidad de moléculas de AB ¿aumentará, disminuirá o quedará igual? Explique por qué.

13.32 Considere la reacción $A + B \rightleftharpoons AB$. El recipiente de la derecha contiene una mezcla en equilibrio de moléculas de A (esferas rojas), moléculas de B (esferas azules) y moléculas de AB. Si se abre la llave y se deja que el contenido de los dos recipientes se mezcle, ¿la reacción se desplazará hacia la derecha o hacia la izquierda? Explique por qué.



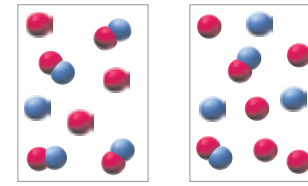
13.33 Las siguientes figuras representan la composición de la mezcla en equilibrio para la reacción $A + B \rightleftharpoons AB$ a 300 K y a 400 K:



$T = 300$ K $T = 400$ K

¿La reacción es exotérmica o endotérmica? Explique su respuesta aplicando el principio de Le Châtelier.

13.34 Las siguientes figuras representan mezclas en equilibrio a 325 K y 350 K para una reacción donde intervienen átomos de A (esferas rojas), átomos de B (esferas azules) y moléculas de AB:



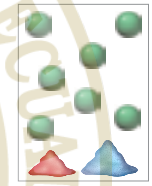
$T = 325$ K $T = 350$ K

a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción que sucede al elevar la temperatura.

b) ¿La reacción es exotérmica o endotérmica? Explique su respuesta usando el principio de Le Châtelier.

c) Si aumenta el volumen del recipiente, ¿la cantidad de átomos de A aumentará, disminuirá o quedará igual? Explique por qué.

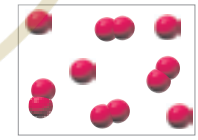
13.35 La siguiente figura representa una mezcla en equilibrio de $BaCO_3$ sólido, BaO sólido y CO_2 gaseoso, que se obtuvo como resultado de la descomposición endotérmica del $BaCO_3$:



a) Elabore un dibujo que represente la mezcla en equilibrio, después de haberle agregado cuatro moléculas más de CO_2.

b) Dibuje un esquema que represente la mezcla en equilibrio a una temperatura mayor.

13.36 La siguiente figura representa la composición de la mezcla en equilibrio para la reacción endotérmica $A_2 \rightleftharpoons 2\ A$ a 500 K:



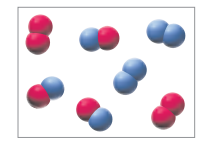
Dibuje un diagrama que represente la mezcla en equilibrio, después de los siguientes cambios:

a) Adición de un catalizador.

b) Aumento del volumen.

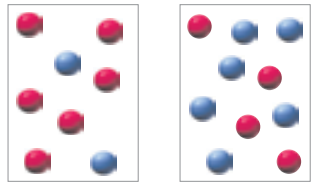
c) Disminución de la temperatura.

13.37 La siguiente figura representa el estado de equilibrio para la reacción $2\ AB \rightleftharpoons A_2 + B_2$:



¿Cuál constante de velocidad es mayor, k_d o k_i? Explique por qué.

13.38 Las siguientes figuras representan los estados inicial y de equilibrio para la descomposición exotérmica de la sustancia gaseosa A (esferas rojas) que genera a la sustancia gaseosa B (esferas azules):



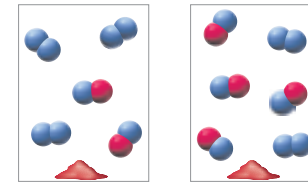
Estado inicial Estado de equilibrio

a) Escriba una ecuación química balanceada para la reacción.

b) ¿Aumentará, disminuirá o quedará igual la cantidad de moléculas de A en la mezcla en equilibrio después de cada uno de los siguientes cambios? Explique por qué.

1) Aumento de la temperatura.
2) Disminución del volumen.
3) Aumento de la presión por la adición de un gas inerte.
4) Adición de un catalizador.

13.39 Las siguientes figuras representan los estados inicial y de equilibrio para la reacción exotérmica de A sólido (esferas rojas) con B_2 gaseoso (esferas azules) para formar AB gaseoso:



Estado inicial Estado de equilibrio

a) Escriba una ecuación química balanceada para la reacción.

b) La cantidad de moléculas de AB en la mezcla en equilibrio ¿aumentará, disminuirá o quedará igual después de cada uno de los siguientes cambios? Explique por qué.

1) Aumento de la presión parcial de B_2
2) Adición de más A sólido
3) Aumento del volumen
4) Aumento de la temperatura

PROBLEMAS POR SECCIONES

Expresiones de equilibrio y constantes de equilibrio (secciones 13.1 a 13.4)

13.40 Para cada uno de los siguientes equilibrios, escriba la expresión de la constante de equilibrio K_c:

a) $CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3\,H_2(g)$

b) $3\,F_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,ClF_3(g)$

c) $H_2(g) + F_2(g) \rightleftharpoons 2\,HF(g)$

13.41 Para cada uno de los siguientes equilibrios, escriba la expresión de la constante de equilibrio K_c:

a) $2\,C_2H_4(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,CH_3CHO(g)$

b) $2\,NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$

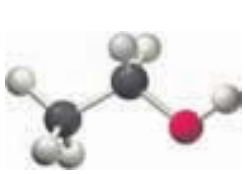
c) $4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \rightleftharpoons 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$

13.42 Para cada uno de los equilibrios del problema 13.40, escriba la expresión de la constante de equilibrio K_p y la ecuación que relacione K_p y K_c.

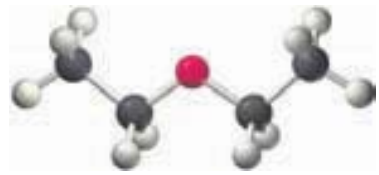
13.43 Para cada uno de los equilibrios del problema 13.41, escriba la expresión de la constante de equilibrio K_p y la ecuación que relacione K_p y K_c.

13.44 El éter dietílico, que se usa como anestésico, se sintetiza calentando etanol con ácido sulfúrico concentrado. Escriba la expresión de la constante de equilibrio K_c.

$$2\,C_2H_5OH\,(disoln) \rightleftharpoons C_2H_5OC_2H_5\,(disoln) + H_2O\,(disoln)$$

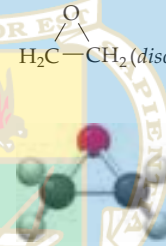


Etanol



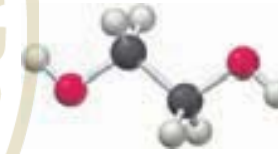
Éter dietílico

13.45 El etilenglicol es un anticongelante para radiadores de automóviles que se prepara hidratando óxido de etileno. Escriba la expresión de la constante de equilibrio para K_c.



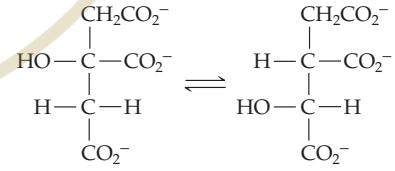
Óxido de etileno

$$H_2C(\text{O})CH_2\,(disoln) + H_2O(disoln) \rightleftharpoons HOCH_2CH_2OH(disoln)$$



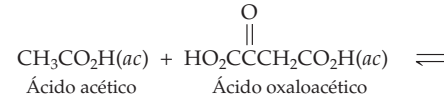
Etilenglicol

13.46 Escriba la expresión de la constante de equilibrio K_c para la siguiente reacción metabólica:

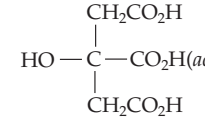


Citrato Isocitrato

13.47 Escriba la expresión de la constante de equilibrio K_c para la siguiente reacción metabólica:



Ácido acético Ácido oxaloacético



Ácido cítrico

13.48 Si $K_c = 7.5 \times 10^{-9}$ a 1000 K, para la reacción $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$, ¿cuánto vale K_c a 1000 K para la reacción $2\ NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$?

13.49 A 400 K, $K_p = 50.2$, para la reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$. ¿Cuánto vale K_p a 400 K para la reacción $2\ NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$?

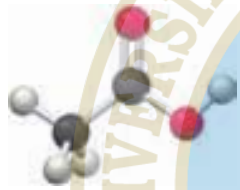
13.50 Una mezcla en equilibrio de PCl_5, PCl_3 y Cl_2 a cierta temperatura contiene PCl_5 8.3×10^{-3} M, PCl_3 1.5×10^{-2} M y Cl_2 3.2×10^{-2} M. Calcule la constante de equilibrio K_c para la reacción $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$.

13.51 Las presiones parciales en una mezcla en equilibrio de NO, Cl_2 y NOCl, a 500 K, son las siguientes: $P_{NO} = 0.240$ atm; $= 0.608$ atm y $P_{NOCl} = 1.35$ atm. ¿Cuánto vale K_p a 500 K para la reacción: $2\ NO(g) + Cl2(g) \rightleftharpoons 2\ NOCl(g)$?

13.52 Se colocó una muestra de HI (9.30×10^{-3} moles) en un recipiente vacío de 2.00 L a 1000 K. Después de alcanzar el equilibrio, la concentración de I_2 fue 6.29×10^{-4} M. Calcule el valor de K_c a 1000 K para la reacción $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$.

13.53 El vinagre contiene ácido acético, un ácido débil que está parcialmente disociado en disolución acuosa:

$$CH_3CO_2H(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + CH_3CO_2^-(ac)$$



Naftaleno

a) Escriba la expresión de la constante de equilibrio K_c.

b) ¿Cuál es el valor de K_c si la disociación de una disolución 1.0 M de CH_3CO_2H es del 0.42%?

13.54 El acetato de etilo es un disolvente industrial que se obtiene por la reacción del ácido acético con el etanol:

$$\underset{\text{Ácido acético}}{CH_3CO_2H(disoln)} + \underset{\text{Etanol}}{C_2H_5OH(disoln)} \rightleftharpoons \underset{\text{Acetato de etilo}}{CH_3CO_2C_2H_5(disoln)} + H_2O(disoln)$$

a) Escriba la expresión de la constante de equilibrio K_c.

b) Una disolución que se preparó mezclando 1.00 mol de ácido acético con 1.00 mol de etanol contiene 0.65 moles de acetato de etilo en el equilibrio. Calcule el valor de K_c. Explique por qué se puede calcular K_c sin conocer el volumen de la disolución.

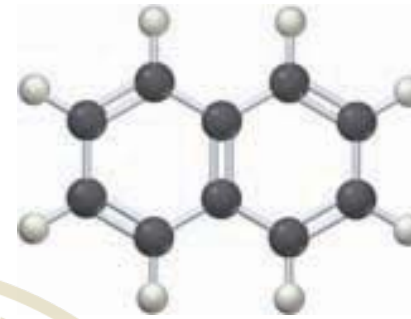
13.55 Una reacción característica del acetato de etilo es la hidrólisis, que es la inversa de la reacción del problema 13.54. Escriba la ecuación de equilibrio para la hidrólisis del acetato de etilo y use los datos del problema 13.54 para calcu- lar K_c de la reacción de hidrólisis.

13.56 A 500 K, $K_c = 0.575$ para la reacción $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$. ¿Cuánto vale K_p a la misma temperatura?

13.57 Uno de los pasos en la fabricación de ácido sulfúrico es la oxidación de dióxido de azufre: $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$. Si para esta reacción K_p es 3.30 a 1000 K, ¿cuál es el valor de K_c a la misma temperatura?

13.58 La presión de vapor del agua a 25 °C es de 0.0313 atm. Calcule los valores de K_p y K_c a 25 °C para el equilibrio: $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$.

13.59 El naftaleno es un sólido blanco que se usa para hacer bolas de naftalina y tiene una presión de vapor de 0.10 mm Hg a 27 °C. Calcule los valores de K_p y K_c a 27 °C para el equilibrio: $C_{10}H_8(s) \rightleftharpoons C_{10}H_8(g)$.



Naftaleno

13.60 Para cada uno de los siguientes equilibrios, escriba la expresión de la constante de equilibrio K_c. Cuando sea el caso, también escriba la expresión de la constante de equilibrio K_p.

a) $Fe_2O_3(s) + 3\ CO(g) \rightleftharpoons 2\ Fe(l) + 3\ CO_2(g)$

b) $4\ Fe(s) + 3\ O_2(g) \rightleftharpoons 2\ Fe_2O_3(s)$

c) $BaSO_4(s) \rightleftharpoons BaO(s) + SO_3(g)$

d) $BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac)$

13.61 Para cada uno de los siguientes equilibrios, escriba la expresión de la constante de equilibrio K_c. Cuando sea el caso, también escriba la expresión de la constante de equilibrio K_p.

a) $WO_3(s) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons W(s) + 3\ H_2O(g)$

b) $Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \rightleftharpoons AgCl(s)$

c) $2\ FeCl_3(s) + 3\ H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_2O_3(s) + 6\ HCl(g)$

d) $MgCO_3(s) \rightleftharpoons MgO(s) + CO_2(g)$

Uso de la constante de equilibrio (sección 13.5)

13.62 Cuando las siguientes reacciones llegan al equilibrio, la mezcla en equilibrio ¿contiene principalmente reactivos o productos?

a) $H_2(g) + S(s) \rightleftharpoons H_2S(g)$; $K_c = 7.8 \times 10^5$

b) $N_2(g) + 2\ H_2(g) \rightleftharpoons N_2H_4(g)$; $K_c = 7.4 \times 10^{-26}$

13.63 ¿Cuál de las siguientes reacciones casi llega a término y cuál apenas se efectúa?

a) $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$; $K_c = 2.7 \times 10^{-18}$

b) $2\ NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$; $K_c = 6.0 \times 10^{13}$

13.64 ¿En cuál de las siguientes reacciones la mezcla en equilibrio contiene una concentración apreciable, tanto de reactivos como de productos?

a) $Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\ Cl(g)$; $K_c = 6.4 \times 10^{-39}$

b) $Cl_2(g) + 2\ NO(g) \rightleftharpoons 2\ NOCl(g)$; $K_c = 3.7 \times 10^8$

c) $Cl_2(g) + 2\ NO_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2Cl(g)$; $K_c = 1.8$

13.65 ¿Cuál de las siguientes reacciones genera concentraciones apreciables en el equilibrio, tanto de reactivos como de productos?

a) $2\ Cu(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ CuO(s)$; $K_c = 4 \times 10^{45}$

b) $H_3PO_4(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + H_2PO_4^-(ac)$; $K_c = 7.5 \times 10^{-3}$

c) $2\ HBr(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Br_2(g)$; $K_c = 2 \times 10^{-19}$

13.66 Cuando se echa a perder el vino, el etanol se oxida formando ácido acético al reaccionar el O_2 del aire con el vino:

$$\underset{\text{Etanol}}{C_2H_5OH(ac)} + O_2(ac) \rightleftharpoons \underset{\text{Ácido acético}}{CH_3CO_2H(ac)} + H_2O(l)$$

Para esta reacción, el valor de K_c a 25 °C es 1.2×10^{82}. ¿Quedará mucho etanol cuando la reacción haya llegado al equilibrio? Explique su respuesta.

13.67 El valor de K_c para la reacción $3\ O_2(g) \rightleftharpoons 2\ O_3(g)$ es 1.7×10^{-56} a 25 °C. ¿Cree usted que el aire puro a 25 °C contenga mucho O_3 (ozono) cuando estén en equilibrio O_2 y O_3? Si la concentración de O_2 en el equilibrio en el aire a 25 °C es 8×10^{-3} M, ¿cuál es la concentración en el equilibrio del O_3?

13.68 A 1400 K, $K_c = 2.5 \times 10^{-3}$ para la reacción $CH_4(g) + 2\ H_2S(g) \rightleftharpoons CS_2(g) + 4\ H_2(g)$. Un recipiente de reacción de 10.0 L a 1400 K contiene 2.0 moles de CH_4, 3.0 moles de CS_2, 3.0 moles de H_2 y 4.0 moles de H_2S. ¿Está en equilibrio la mezcla de reacción? Si no lo está, ¿en qué dirección avanzará para alcanzar el equilibrio?

13.69 El primer paso en la síntesis industrial del hidrógeno es la reacción de vapor de agua y metano para formar el llamado gas de síntesis, que es una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno:

$$H_2O(g) + CH_4(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3\ H_2(g) \qquad K_c = 4.7 \text{ a } 1400\text{ K}$$

Una mezcla de reactivos y productos, a 1400 K, contiene H_2O 0.035 M, CH_4 0.050 M, CO 0.15 M e H_2 0.20 M. ¿En qué dirección procede la reacción para llegar al equilibrio?

13.70 Una mezcla en equilibrio de N_2, H_2 y NH_3 a 700 K contiene N_2 0.036 M e H_2 0.15 M. A esta temperatura, K_c de la reacción $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$ es 0.29. ¿Cuál es la concentración del NH_3?

13.71 Una mezcla de O_2, SO_2 y SO_3 en equilibrio contiene concentraciones iguales de SO_2 y SO_3. Calcule la concentración de O_2, si $K_c = 2.7 \times 10^2$ para la reacción: $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$.

13.72 El NO es un contaminante atmosférico que producen los motores de automóvil por la reacción: $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$; con $K_c = 1.7 \times 10^{-3}$ a 2300 K.
Si las concentraciones iniciales de N_2 y O_2 a 2300 K son ambas 1.40 M, ¿cuáles son las concentraciones de NO, N_2 y O_2 cuando la mezcla de reacción llega al equilibrio?

13.73 Vuelva a calcular las concentraciones en el equilibrio en el problema 13.72 considerando que las concentraciones iniciales son: 2.24 M de N_2 y 0.56 M de O_2. (Ésta es la relación de concentraciones de N_2/O_2 que contiene el aire).

13.74 A cierta temperatura, la reacción $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + (Cl_2(g)$ tiene una constante de equilibrio $K_c = 5.8 \times 10^{-2}$. Calcule las concentraciones en el equilibrio de PCl_5, PCl_3 y Cl_2, si sólo hay PCl_5 inicialmente a una concentración de 0.160 M.

13.75 Vuelva a calcular las concentraciones en el equilibrio en el problema 13.74, considerando que las concentraciones iniciales son: $[PCl_5] = 0.200$ M, $[PCl_3] = 0.100$ M y $[Cl_2] = 0.040$ M.

13.76 El valor de K_c para la reacción de ácido acético con etanol es de 3.4 a 25 °C:

$$\underset{\text{Ácido acético}}{CH_3CO_2H(disoln)} + \underset{\text{Etanol}}{C_2H_5OH(disoln)} \rightleftharpoons$$
$$\underset{\text{Acetato de etilo}}{CH_3CO_2C_2H_5(disoln)} + H_2O(disoln) \quad K_c = 3.4$$

a) ¿Cuántas moles de acetato de etilo están presentes en una mezcla en equilibrio que contiene 4.0 moles de ácido acético, 6.0 moles de etanol y 12.0 moles de agua a 25 °C?

b) Calcule los moles de todos los reactivos y productos en una mezcla en equilibrio preparada mezclando 1.00 mol de ácido acético y 10.00 moles de etanol.

13.77 En disolución acuosa básica, el clorometano sufre una reacción de sustitución, en la que el Cl^- se reemplaza por OH^-:

$$CH_3Cl(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons CH_3OH(ac) + Cl^-(ac)$$



Clorometano



Metanol

La constante de equilibrio K_c es 1×10^{16}. Calcule las concentraciones en el equilibrio de CH_3Cl, CH_3OH, OH^- y Cl^- en una disolución preparada mezclando volúmenes iguales de CH_3Cl 0.1 M y NaOH 0.2 M. (*Sugerencia:* Para definir x, suponga que la reacción se verifica al 100%, luego considere una cantidad pequeña de la reacción inversa).

13.78 A 700 K, $K_p = 0.140$ para la reacción: $ClF_3(g) \rightleftharpoons ClF(g) + F_2(g)$. Calcule las presiones parciales de ClF_3, ClF y F_2 en el equilibrio si en un principio sólo existe ClF_3, y su presión parcial es de 1.47 atm.

13.79 A 1000 K, $K_p = 19.9$ para la reacción $Fe_2O_3(s) + 3\ CO(g) \rightleftharpoons 2\ Fe(s) + 3\ CO_2(g)$. ¿Cuáles son las presiones parciales del CO y del CO_2 en el equilibrio, si al principio el único gas presente es CO a una presión parcial de 0.978 atm?

Principio de Le Châtelier (secciones 13.6 a 13.10)

13.80 Considere el siguiente equilibrio: $Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \rightleftharpoons AgCl(s)$. Aplique el principio de Le Châtelier para indicar cómo cambiará la cantidad de cloruro de plata sólido cuando el equilibrio se perturbe:

a) al agregar NaCl

b) al agregar $AgNO_3$

c) al agregar NH_3, que reacciona con Ag^+ para formar el ion complejo $Ag(NH_3)_2^+$

d) al eliminar Cl^-; también explique el cambio por medio del cociente de reacción Q_c.

13.81 Indique si la concentración de NO_2 aumentará, disminuirá o quedará igual cuando el equilibrio $NO_2Cl(g) + NO(g) \rightleftharpoons NOCl(g) + NO_2(g)$ se perturbe:

a) al agregar NOCl

b) al agregar NO

c) al eliminar NO

d) al agregar NO_2Cl. También explique el cambio usando el cociente de reacción Q_c.

13.82 Cuando cada uno de los siguientes equilibrios se perturba aumentando la presión a consecuencia de disminuir el volumen, los moles de los productos de la reacción ¿aumentan, disminuyen o permanecen constantes?

a) $2\ CO_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO(g) + O_2(g)$

b) $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$

c) $Si(s) + 2\ Cl_2(g) \rightleftharpoons SiCl_4(g)$

13.83 Para cada uno de los siguientes equilibrios, aplique el principio de Le Châtelier para predecir la dirección de la reacción cuando aumenta el volumen:

a) $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$

b) $2\,H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,H_2O(g)$

c) $2\,Fe(s) + 3\,H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_2O_3(s) + 3\,H_2(g)$

13.84 Para la reacción de desplazamiento del gas de agua $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$, $\Delta H° = -41.2$ kJ, ¿aumenta o disminuye la cantidad de H_2 en una mezcla en equilibrio al incrementarse la temperatura? ¿Cómo cambia K_c cuando baja la temperatura? Justifique sus respuestas usando el principio de Le Châtelier.

13.85 El valor de $DH°$ para la reacción $3\,O_2(g) \rightleftharpoons 2\,O_3(g)$ es +285 kJ. ¿Aumenta o disminuye la constante de equilibrio para esta reacción cuando se incrementa la temperatura? Justifique su respuesta usando el principio de Le Châtelier.

13.86 Para la reacción exotérmica $CoCl_4^{2-}(ac) + 6\,H_2O(l) \rightleftharpoons Co(H_2O)_6^{2+}(ac) + 4\,Cl^-(ac)$, en la que se interconvierten el ion azul $CoCl_4^{2-}$ y el ion rosa $Co(H_2O)_6^{2+}$, ¿aumentará o disminuirá la concentración de $CoCl_4^{2-}$ cuando se efectúen los siguientes cambios?

a) Agregar HCl

b) Agregar $Co(NO_3)_2$

c) Diluir la disolución con agua

d) Aumentar la temperatura



13.87 Considere la reacción endotérmica $Fe^{3+}(ac) + Cl^-(ac) \rightleftharpoons FeCl^{2+}(ac)$. Aplique el principio de Le Châtelier para indicar cómo cambia la concentración en el equilibrio del ion complejo $FeCl^{2+}$ cuando:

a) Se agrega $Fe(NO_3)_3$

b) Se precipita Cl^- en forma de AgCl agregando $AgNO_3$

c) Se eleva la temperatura

d) Se agrega un catalizador

13.88 El metanol (CH_3OH) se fabrica con la reacción de monóxido de carbono con hidrógeno en presencia de un catalizador de ZnO/Cr_2O_3:

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \overset{ZnO/Cr_2O_3}{\rightleftharpoons} CH_3OH(g) \qquad \Delta H° = -91 \text{ kJ}$$

La cantidad de metanol ¿aumenta, disminuye o queda igual cuando una mezcla en equilibrio de reactivos y productos se somete a los siguientes cambios?

a) Aumenta la temperatura

b) Se reduce el volumen

c) Se agrega helio

d) Se agrega CO

e) Se elimina el catalizador

13.89 En la fase gaseosa a 400 °C, el alcohol isopropílico (alcohol para frotar) se descompone y forma acetona, que es un importante solvente industrial:

$$(CH_3)_2CHOH(g) \rightleftharpoons (CH_3)_2CO(g) + H_2(g) \qquad \Delta H° = +57.3 \text{ kJ}$$

Alcohol isopropílico Acetona

¿Aumenta, disminuye o queda igual la cantidad de acetona cuando una mezcla en equilibrio de reactivos y productos se somete a los siguientes cambios?

a) Aumenta la temperatura

b) Aumenta el volumen

c) Se agrega argón

d) Se agrega H_2

e) Se agrega un catalizador

Equilibrio químico y cinética química (sección 13.11)

13.90 Para una reacción general en un solo paso, del tipo A + B $\rightleftharpoons$ C. demuestre que la constante de equilibrio es igual a la relación de las constantes de velocidad para las reacciones directa e inversa, $K_c = k_d/k_i$.

13.91 ¿Cuál de los siguientes valores relativos de k_d y k_i da como resultado una mezcla en equilibrio que contiene grandes cantidades de reactivos y pequeñas cantidades de productos?

a) $k_d > k_i$

b) $k_d = k_i$

c) $k_d < k_i$

13.92 Examine la hidratación de hexafluoroacetona, $(CF_3)_2CO$, en fase gaseosa:

$$(CF_3)_2CO(g) + H_2O(g) \underset{k_r}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} (CF_3)_2C(OH)_2(g)$$

A 76 °C, las constantes de velocidad directa e inversa son $k_d = 0.13\ M^{-1}s^{-1}$ y $k_i = 6.2 \times 10^{-4}\ s^{-1}$. ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio K_c?

13.93 La reacción de clorometano con OH^- en disolución acuosa es:

$$CH_3Cl(ac) + OH^-(ac) \underset{k_i}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} CH_3OH(ac) + Cl^-(ac)$$

A 25 °C, la constante de velocidad para la reacción directa es $6 \times 10^{-6}\ M^{-1}s^{-1}$, en tanto la constante de equilibrio K_c es 1×10^{16}. Calcule la constante de velocidad para la reacción inversa a 25 °C.

13.94 En la siguiente tabla se tienen las constantes de velocidad directa e inversa para la reacción $2\,NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$.

Temperatura (K)	k_f ($M^{-1}\,s^{-1}$)	k_r ($M^{-1}\,s^{-1}$)
1400	0.29	1.1×10^{-6}
1500	1.3	1.4×10^{-5}

Esta reacción ¿es endotérmica o exotérmica? Explíquelo en términos de cinética.

13.95 Las constantes de velocidad directa e inversa, para la reacción $CO_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + N_2O(g)$ tienen la siguiente dependencia de la temperatura:

Temperatura (K)	k_f ($M^{-1}\,s^{-1}$)	k_r ($M^{-1}\,s^{-1}$)
1200	9.1×10^{-11}	1.5×10^{5}
1300	2.7×10^{-9}	2.6×10^{5}

Esta reacción ¿es endotérmica o exotérmica? Explíquelo en términos de cinética.

PROBLEMAS DEL CAPÍTULO

13.96 ¿Qué concentración de NH_3 está en equilibrio con N_2 1.0×10^{-3} M e H_2 2.0×10^{-3} M a 700 K? A esta temperatura, $K_c = 0.291$ para la reacción $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$.

13.97 A 25 °C, $K_c = 1.6 \times 10^{24}$ para la reacción $CaO(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons CaCO_3(s)$. Use el valor de K_c para estimar el grado de avance de esta reacción. Verifique su estimación calculando la concentración de CO_2 gaseoso que está en equilibrio con CaO sólido y $CaCO_3$ sólido a 25 °C.

13.98 Las concentraciones en el equilibrio en una mezcla de gases a determinada temperatura son H_2: 0.13 M; I_2: 0.70 M, y HI: 2.1 M. ¿Cuáles concentraciones en el equilibrio se obtienen a la misma temperatura cuando se inyectan 0.20 moles de HI a un recipiente vacío de 500.0 mL?

13.99 Un recipiente de reacción de 5.00 L está lleno con 1.00 mol de H_2, 1.00 mol de I_2 y 2.50 moles de HI. Calcule las concentraciones en el equilibrio de H_2, I_2 y HI a 500 K. La constante de equilibrio K_c para la reacción $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$ es 129 a 500 K.

13.100 A 1000 K, el valor de K_c para la reacción $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$ es 3.0×10^{-2}. Calcule las concentraciones en el equilibrio de H_2O, CO_2 e H_2 en una mezcla de reacción preparada calentando 6.00 moles de vapor de agua y un exceso de carbono sólido en un recipiente de 5.00 L. ¿Cuál es la composición molar de la mezcla en equilibrio?

13.101 La constante de equilibrio K_p para la reacción $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ es 3.81×10^2 a 600 K y 2.69×10^3 a 700 K.

a) ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?

b) ¿Cómo se ven afectadas las concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio, al *i*) aumentar el volumen, *ii*) agregar un gas inerte, o *iii*) agregar un catalizador?

13.102 Considere la siguiente reacción en fase gaseosa: $2\,A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g) + D(g)$. Una mezcla en equilibrio de reactivos y productos se somete a los siguientes cambios:

a) Una disminución de volumen
b) Un aumento en la temperatura
c) Adición de reactivos
d) Adición de un catalizador
e) Adición de un gas inerte

¿Cuál de esos cambios afecta la composición de la mezcla en el equilibrio, pero deja invariable el valor de la constante de equilibrio K_c? ¿Cuáles cambios afectan el valor de K_c? ¿Cuáles no afectan ni la composición de la mezcla en equilibrio ni K_c?

13.103 El bicarbonato de repostería (bicarbonato de sodio) se descompone al calentarlo.

$$2\,NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g) \qquad \Delta H^\circ = +136\ \text{kJ}$$

Una mezcla en equilibrio de reactivos y productos está en un recipiente cerrado. ¿Cómo cambian los moles de CO_2 cuando el equilibrio se altera con los siguientes factores?

a) Adición de $NaHCO_3$ sólido
b) Adición de vapor de agua
c) Disminución del volumen del recipiente
d) Aumento de la temperatura

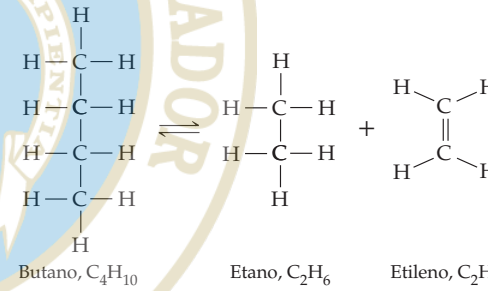
13.104 Cuando 1.000 mol de PCl_5 se introduce en un recipiente de 5.000 L a 500 K, se disocia el 78.50% del PCl_5 y se forma una mezcla en equilibrio de PCl_5, PCl_3 y Cl_2:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

a) Calcule los valores de K_c y K_p.
b) Si las concentraciones iniciales en cierta mezcla de reactivos y productos son $[PCl_5] = 0.500$ M, $[PCl_3] = 0.150$ M y $[Cl_2] = 0.600$ M, ¿en qué dirección se efectúa la reacción para llegar al equilibrio? ¿Cuáles son las concentraciones cuando la mezcla alcanza el equilibrio?

13.105 A cierta temperatura, $K_p = 1.42$ para la reacción $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$. Calcule las presiones parciales en el equilibrio y la presión total, si las presiones parciales iniciales son $= 3.00$ atm, $= 2.00$ atm y $= 1.50$ atm.

13.106 En la refinación del petróleo se efectúa la desintegración de grandes moléculas de hidrocarburos para obtener fracciones menores y más volátiles. Un ejemplo sencillo de desintegración de hidrocarburos es la descomposición térmica en fase gaseosa del butano para producir etano y etileno:



Butano, C_4H_{10} Etano, C_2H_6 Etileno, C_2H_4

a) Escriba las expresiones para las constantes de equilibrio K_p y K_c.
b) El valor de K_p a 500 °C es 12. ¿Cuál es el valor de K_c?
c) Una muestra de butano, a 50 atm de presión, se calienta a 500 °C en un recipiente cerrado, a volumen constante. Cuando se alcanza el equilibrio, ¿qué porcentaje del butano se ha convertido en etano y en etileno? ¿Cuál es la presión total en el equilibrio?
d) ¿Cómo afectaría a la respuesta en el inciso *c*) el hecho de que se disminuyera el volumen?

13.107 En la reacción $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\,CO(g)$, cuando se calientan 1.5 moles de CO_2 y un exceso de carbón sólido en un recipiente de 20.0 L, a 1100 K, la concentración de CO en el equilibrio es 7.00×10^{-2} M.

a) ¿Cuál es la concentración en el equilibrio del CO_2?
b) ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio K_c a 1100 K?

13.108 La constante de equilibrio K_p para la descomposición térmica del cloruro de *ter*-butilo en fase gaseosa a 500 K es 3.45:

$$(CH_3)_3CCl(g) \rightleftharpoons (CH_3)_2C{=}CH_2(g) + HCl(g)$$



Cloruro de *ter*-butilo



Isobutileno

a) Calcule el valor de K_c a 500 K.

b) Calcule las concentraciones molares de reactivos y productos en una mezcla en equilibrio obtenida calentando 1.00 mol de cloruro de *ter*-butilo en un recipiente de 5.00 L, a 500 K.

c) Se deja que una mezcla de isobutileno (presión parcial 0.400 atm a 500 K) y HCl (presión parcial 0.600 atm a 500 K) llegue al equilibrio a 500 K. ¿Cuáles son las presiones parciales en el equilibrio del cloruro de *ter*-butilo, isobutileno y HCl?

13.109 Como se ve en la figura 13.14, un catalizador disminuye la energía de activación en la misma cantidad, ΔE_a, para las reacciones directa e inversa.

a) Aplique la ecuación de Arrhenius, $k = Ae^{-E_a/RT}$, a las reacciones directa e inversa, y luego demuestre que un catalizador aumenta las velocidades de ambas reacciones en el mismo factor.

b) Use la relación entre la constante de equilibrio y las constantes de velocidad directa e inversa, $K_c = k_d/k_i$, y demuestre que un catalizador no afecta el valor de la constante de equilibrio.

13.110 Dadas la ecuación de Arrhenius, $k = Ae^{-E_a/RT}$, así como la relación entre la constante de equilibrio y las constantes de velocidad directa e inversa, $K_c = k_d/k_i$, explique por qué K_c disminuye para una reacción exotérmica al aumentar la temperatura.

13.111 A 1000 K, $K_p = 2.1 \times 10^6$ y $D\!H° = -107.7$ kJ, para la reacción $H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,HBr(g)$

a) 0.974 moles de Br_2 se colocan en un recipiente de reacción de 1.00 L, que contiene 1.22 moles de H_2 gaseoso, a 1000 K. ¿Cuáles son las presiones parciales de H_2, Br_2 y HBr en el equilibrio?

b) Para el equilibrio en el inciso *a*), cada uno de los siguientes cambios aumentará la presión parcial de equilibrio del HBr. Elija el cambio que provoque el máximo aumento en la presión de HBr y justifique su respuesta.

i) Agregar 0.10 moles de H_2

ii) Agregar 0.10 moles de Br_2

iii) Disminuir la temperatura a 700 K.

13.112 Considere la descomposición del NOBr en fase gaseosa:

$$2\,NOBr(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) + Br_2(g)$$

a) Cuando se agregan 0.0200 moles de NOBr a un matraz vacío de 1.00 L, y se deja que la reacción de descomposición llegue al equilibrio a 300 K, la presión total en el matraz es de 0.588 atm. ¿Cuál es la constante de equilibrio K_c para esta reacción a 300 K?

b) ¿Cuál es el valor de K_p para esta reacción a 300 K?

13.113 A 100 °C, $K_c = 4.72$ para la reacción $2\,NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$. Un matraz vacío de 10.0 L se llena con 4.60 g de NO_2 a 100 °C. ¿Cuál es la presión total en el equilibrio en el matraz?

13.114 Las lámparas de halógeno por lo general están formadas por bombillas que contienen una pequeña cantidad de halógeno y un filamento de tungsteno (con frecuencia, bromo). A las altas temperaturas que alcanza la lámpara, los halógenos se disocian y existen como átomos individuales.

a) En una lámpara ordinaria de tungsteno, el filamento caliente de tungsteno se evapora constantemente y el tungsteno se condensa en las paredes relativamente frías de la bombilla. En una lámpara de halógeno que contiene Br, el tungsteno reacciona con los átomos de Br y forma WBr_4 gaseoso:

$$W(s) + 4\,Br(g) \rightleftharpoons WBr_4(g)$$

En las paredes de la lámpara, donde la temperatura aproximada es de 900 K, esta reacción tiene una constante de equilibrio K_p de 100, aproximadamente. Si la presión de equilibrio del $Br(g)$ es 0.010 atm, ¿cuál es la presión en el equilibrio del $WBr_4(g)$ cerca de las paredes de la bombilla?

b) Cerca del filamento de tungsteno, donde la temperatura es de unos 2800 K, la reacción del inciso *a*) tiene un valor K_p aproximado de 5.0. Esa reacción ¿es exotérmica o endotérmica?

c) Cuando el $WBr_4(g)$ se difunde de regreso al filamento, se descompone y se deposita como tungsteno sobre ese filamento. Demuestre, cuantitativamente, que la presión del WBr_4 de la reacción del inciso *a*) hará que ésta proceda en dirección inversa a 2800 K. [La presión del $Br(g)$ sigue siendo de 0.010 atm.] Así, el tungsteno se recircula de forma continua y permite que la lámpara dure y brille más.

13.115 La descomposición del carbamato de amonio sólido, $(NH_4)(NH_2CO_2)$, en amoniaco gaseoso y dióxido de carbono es una reacción endotérmica,

$$(NH_4)(NH_2CO_2)(s) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g) + CO_2(g)$$

a) Cuando se introduce $(NH_4)(NH_2CO_2)$ sólido en un matraz al vacío, a 25 °C, la presión total del gas en el equilibrio es de 0.116 atm. ¿Cuál es el valor de K_p a 25 °C?

b) Considerando que la reacción de descomposición está en equilibrio, ¿cómo afectarían los siguientes cambios a la cantidad total de NH_3 en el matraz, cuando se vuelva a alcanzar el equilibrio?

i) Adición de CO_2

ii) Adición de $(NH_4)(NH_2CO_2)$

iii) Eliminación de CO_2

iv) Aumento del volumen total

v) Adición de neón

vi) Aumento la temperatura

13.116 A 25 °C, $K_c = 216$ para la reacción $2\,NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$. Un matraz de 1.00 L, que contiene una mezcla de NO_2 y N_2O_4 a 25 °C, tiene una presión total de 1.50 atm. ¿Cuál es la presión parcial de cada gas?

13.117 A 500 °C, el F_2 gaseoso es estable y no se disocia; pero a 840 °C ocurre algo de disociación: $F_2(g) \rightleftharpoons 2\,F(g)$. Un recipiente lleno con F_2 tiene una presión de 0.600 atm a 500 °C se calentó a 840 °C y la presión en el equilibrio fue de 0.984 atm. ¿Cuál es la constante de equilibrio K_p para la disociación de F_2 gaseoso a 840 °C?

13.118 La constante de equilibrio K_c para la reacción $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$ es 4.20 a 600 K. Cuando cierta cantidad de NH_3 gaseoso se introdujo en un recipiente de reac-

ción de 1.00 L, a 600 K, se dejó que la reacción llegara al equilibrio; entonces se encontró que el recipiente contenía 0.200 moles de N_2. ¿Cuántas moles de NH_3 se introdujeron en el recipiente?

13.119 A 45 °C, $K_c = 0.619$ para la reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$. Si se introducen 46.0 g de N_2O_4 en un recipiente vacío de 2.00 L, ¿cuáles serán las presiones parciales de NO_2 y N_2O_4 cuando se haya alcanzado el equilibrio a 45 °C?

13.120 Cuando se introdujeron 9.25 g de ClF_3 en un recipiente vacío de 2.00 L a 700.0 K, se descompuso el 19.8% del ClF_3 formando una mezcla de ClF_3, ClF y F_2, en equilibrio.

$$ClF_3(g) \rightleftharpoons ClF(g) + F_2(g)$$

a) ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio K_c a 700.0 K?

b) ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio K_p a 700.0 K?

c) En otro experimento se introdujeron 39.4 g de ClF_3 en un recipiente vacío de 2.00 L, a 700.0 K. ¿Cuáles son las concentraciones de ClF_3, ClF y F_2 cuando la mezcla alcance el equilibrio?

PROBLEMAS DE CONCEPTOS MÚLTIPLES

13.121 El enlace F−F en el F_2 es relativamente débil porque los pares solitarios de electrones en un átomo de F repelen a los pares solitarios de electrones en el otro átomo de F; $K_p = 7.83$ a 1500 K para la reacción $F_2(g) \rightleftharpoons 2\ F(g)$.

a) Si la presión parcial de las moléculas de F_2 en equilibrio a 1500 K es 0.200 atm, ¿cuál es la presión parcial en el equilibrio de los átomos de F en atm?

b) ¿Qué fracción de las moléculas de F_2 se disocia a 1500 K?

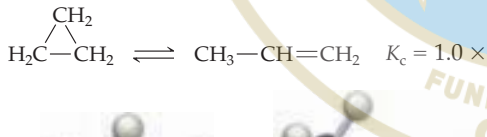
c) ¿Por qué el enlace F−F en el F_2 es más débil que el enlace Cl−Cl en el Cl_2?

13.122 Cuando se colocan 0.500 moles de N_2O_4 en un recipiente de reacción de 4.00 L, y se calientan a 400 K, el 79.3% del N_2O_4 se descompone para formar NO_2.

a) Calcule K_c y K_p a 400 K, para la reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$.

b) Dibuje una estructura de puntos para el NO_2, y analice la estructura del N_2O_4.

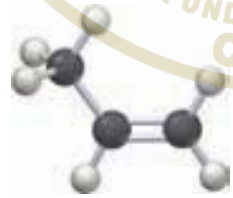
13.123 La constante de equilibrio K_c para la descomposición térmica en fase gaseosa del ciclopropano para formar propeno es 1.0×10^5, a 500 K:



$$H_2C(CH_2)CH_2 \rightleftharpoons CH_3{-}CH{=}CH_2 \qquad K_c = 1.0 \times 10^5$$



Ciclopropano



Propeno

a) ¿Cuál es el valor de K_p a 500 K?

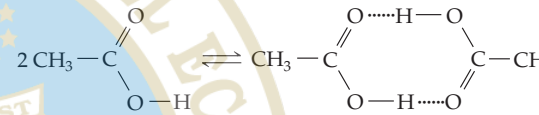
b) ¿Cuál es la presión parcial en el equilibrio del ciclopropano a 500 K, cuando la presión parcial del propeno es de 5.0 atm?

c) ¿Puede usted alterar la relación de las dos concentraciones en el equilibrio, agregando ciclopropano o disminuyendo el volumen del recipiente? Explique su respuesta.

d) ¿Cuál reacción tiene la mayor constante de velocidad, la directa o la inversa?

e) ¿Por qué el ciclopropano es tan reactivo? (*Sugerencia:* Considere los orbitales híbridos que tienen los átomos de C.)

13.124 El ácido acético tiende a formar dímeros $(CH_3CO_2H)_2$, por la formación de puentes de hidrógeno:



$$2\ CH_3{-}C(=O){-}O{-}H \rightleftharpoons CH_3{-}C(=O)\cdots H{-}O \quad O{-}H\cdots O=C{-}CH_3$$

Monómero — Dímero

Para esta reacción, la constante de equilibrio K_c es 1.51×10^2 en disolución de benceno, pero sólo 3.7×10^{-2} en disolución acuosa.

a) Calcule la relación de dímeros a monómeros para ácido acético 0.100 M en benceno.

b) Calcule la relación de dímeros a monómeros para ácido acético 0.100 M en agua.

c) ¿Por qué K_c en la disolución acuosa es tan pequeña en comparación con K_c en la disolución en benceno?

13.125 En un recipiente vacío de 10.0 L se colocaron 125.4 g de agua y una cantidad molar igual de monóxido de carbono; la mezcla se calentó a 700 K. En el equilibrio, la presión parcial del CO fue de 9.80 atm. La reacción es

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

a) ¿Cuál es el valor de K_p a 700 K?

b) Se agregaron 31.4 g más de agua al recipiente de reacción y se estableció un nuevo equilibrio. ¿Cuáles son las presiones parciales en el equilibrio de cada gas en la mezcla? ¿Cuál es la concentración de H_2 en moléculas/cm^3?

13.126 Se colocaron un trozo de 79.2 g de hielo seco (CO_2 sólido) y 30.0 g de grafito (carbono) en un recipiente vacío de 5.00 L, luego se calentó la mezcla hasta llegar al equilibrio. La reacción es

$$CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2\ CO(g)$$

a) ¿Cuál es el valor de K_p a 1000 K, si la densidad del gas a 1000 K es de 16.3 g/L?

b) ¿Cuál es el valor de K_p a 1100 K, si la densidad del gas a 1100 K es de 16.9 g/L?

c) Esta reacción ¿es exotérmica o endotérmica? Explique por qué.

13.127 La cantidad de dióxido de carbono en una mezcla gaseosa de CO_2 y CO se puede determinar haciendo pasar el gas por una disolución acuosa que contenga un exceso de $Ba(OH)_2$. El CO_2 reacciona y forma un precipitado de $BaCO_3$, pero el CO no reacciona. Este método se usó para analizar la composición en el equilibrio del gas que se obtuvo cuando 1.77 g de CO_2 reaccionaron con 2.0 g de grafito en un recipiente de 1.000 L, a 1100 K. El resultado del análisis fue de 3.41 g de $BaCO_3$. Con estos datos, calcule K_p a 1100 K para la reacción

$$CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2\,CO(g)$$

13.128 Se introdujeron 14.58 g de N_2O_4 a un recipiente de reacción de 1.000 L, a 400 K. El N_2O_4 se descompuso hasta llegar a una mezcla en equilibrio de N_2O_4 y NO_2, cuya presión total fue de 9.15 atm.

a) ¿Cuál es el valor de K_c para la reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ a 400 K?

b) ¿Cuánta energía en forma de calor (en kilojoules) se absorbió cuando se descompuso el N_2O_4 para formar la mezcla en equilibrio? (Los calores estándar de formación se encuentran en el apéndice B.)

13.129 Considere la sublimación de bolitas de naftalina a 27 °C en una habitación cuyas dimensiones son 8.0 ft × 10.0 ft × 8.0 ft. Suponga que las bolitas son naftaleno sólido puro (densidad de 1.16 g/cm^3) y que son esferas de 12.0 mm de diámetro. La constante de equilibrio para la sublimación de naftaleno es 5.40×10^{-6} a 27 °C.

$$C_{10}H_8(s) \rightleftharpoons C_{10}H_8(g)$$

a) Cuando está presente un exceso de bolitas de naftalina, ¿cuántas moléculas de naftaleno gaseoso al equilibrio hay en la habitación?

b) ¿Cuántas bolitas de naftalina se necesitan para saturar la habitación con naftaleno gaseoso?

13.130 El ozono es inestable y se descompone formando oxígeno molecular:

$$2\,O_3(g) \rightleftharpoons 3\,O_2(g) \qquad K_p = 1.3 \times 10^{57}$$

¿Cuántas moléculas de O_3 están presentes, en el equilibrio, en 10 millones de metros cúbicos de aire a 25 °C y 720 mm Hg de presión?

13.131 La constante de equilibrio para la dimerización del ácido acético en disolución en benceno es 1.51×10^2 a 25 °C (véase el problema 13.124).

$$2\,CH_3CO_2H \rightleftharpoons (CH_3CO_2H)_2 \qquad K_c = 1.51 \times 10^2 \text{ a } 25\ ^\circ C$$

a) ¿Cuáles son las concentraciones en el equilibrio del monómero y del dímero a 25 °C en una disolución preparada disolviendo 0.0300 moles de ácido acético puro en el benceno suficiente para obtener 250.0 mL de disolución?

b) ¿Cuál es la presión osmótica de la disolución a 25 °C?

13.132 Para la reacción de descomposición $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, $K_p = 381$ a 600 K y $K_c = 46.9$ a 700 K.

a) La reacción ¿es endotérmica o exotérmica? Explique por qué. ¿Concuerda su respuesta con lo que esperaría usted con base en las energías de enlace?

b) Si se introducen 1.25 g de PCl_5 en un recipiente vacío de 0.500 L a 700 K, y se deja que la reacción de descomposición alcance el equilibrio, ¿qué porcentaje del PCl_5 se descompondrá y cuál será la presión total en el recipiente?

c) Dibuje estructuras de puntos para el PCl_5 y el PCl_3, luego indique si esas moléculas tienen momento dipolar. Explique por qué.

CAPÍTULO

14

Equilibrios en fase acuosa: Ácidos y bases



▲ El sabor agrio de los cítricos se debe a los ácidos cítrico y ascórbico (vitamina C).

Los ácidos y las bases se encuentran entre los compuestos químicos más comunes. El ácido acético en el vinagre, el ácido cítrico en los limones y en otras frutas cítricas, el hidróxido de magnesio en los antiácidos comerciales y el amoniaco en los productos domésticos de limpieza están entre los ácidos y las bases con que nos encontramos todos los días. El ácido clorhídrico, con una concentración aproximada de 0.15 M, es el ácido del jugo gástrico; esencial para la digestión, el jugo gástrico es secretado por el revestimiento del estómago en cantidades que van de 1.2 a 1.5 L por día.

Las propiedades características de los ácidos y las bases se conocen desde hace siglos. Los ácidos reaccionan con metales como el hierro y el cinc para producir H_2 gaseoso, y cambian el color del *tornasol*, un colorante vegetal, de azul a rojo. En contraste, las bases dan una sensación jabonosa y modifican el color del tornasol de rojo a azul. Cuando se mezclan ácidos y bases en las proporciones correctas, desaparecen las propiedades ácidas y básicas características, y se producen nuevas sustancias que reciben el nombre de *sales*.

¿Qué es lo que hace que un ácido y una base sean tales? Ya nos preguntamos eso en la sección 4.5; ahora examinaremos más de cerca algunos de los conceptos que se han desarrollado para describir el comportamiento químico de los ácidos y de las bases. También aplicaremos los principios del equilibrio químico, descritos en el capítulo 13, para determinar las concentraciones de las sustancias presentes en disoluciones acuosas de ácidos y bases. Se puede comprender una gran parte de la química en función de reacciones ácido-base, que quizá sean el tipo de reacción más importante en toda la química.

CONTENIDO

14.1 Conceptos ácido y base: La teoría de Brønsted-Lowry
14.2 Fuerza de los ácidos y de las bases
14.3 Protones hidratados y iones hidronio
14.4 Disociación del agua
14.5 La escala de pH
14.6 Medición del pH
14.7 El pH en disoluciones de ácidos y bases fuertes
14.8 Equilibrios en disoluciones de ácidos débiles
14.9 Cálculo de concentraciones en el equilibrio para disoluciones de ácidos débiles
14.10 Porcentaje de disociación en disoluciones de ácidos débiles
14.11 Ácidos polipróticos
14.12 Equilibrios en disoluciones de bases débiles
14.13 Relación entre K_a y K_b
14.14 Propiedades ácido-base de las sales
14.15 Factores que afectan la fuerza de los ácidos
14.16 Ácidos y bases de Lewis
Interludio: Lluvia ácida

14.1 CONCEPTOS ÁCIDO-BASE: TEORÍA DE BRØNSTED-LOWRY

Hasta ahora hemos usado la teoría de Arrhenius de ácidos y bases (sección 4.5). Según Arrhenius, los ácidos son sustancias que se disocian en agua para producir iones hidrógeno (H^+), en tanto que las bases son sustancias que se disocian en agua produciendo iones hidróxido (OH^-). Así, el HCl y el H_2SO_4 son ácidos, mientras el NaOH y el $Ba(OH)_2$ son bases.

Ecuación general de un ácido de Arrhenius $HA(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + A^-(ac)$

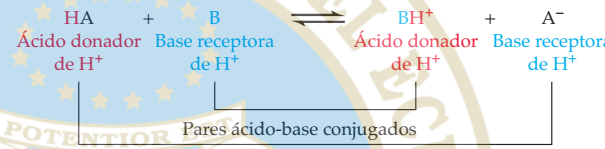
Ecuación general de una base de Arrhenius $MOH(ac) \rightleftharpoons M^+(ac) + OH^-(ac)$

En este libro nos referiremos a tales reacciones como reacciones de disociación, en vez de reacciones de ionización; dejaremos el término ionización para procesos que implican la pérdida de un electrón.

La teoría de Arrhenius explica las propiedades de muchos ácidos y bases comunes, pero tiene importantes limitaciones. Por una parte, la teoría de Arrhenius se restringe a disoluciones acuosas; por la otra, no explica la basicidad de sustancias como el amoniaco (NH_3), que no contienen grupos OH. En 1923 el químico danés Johannes Brønsted y el químico inglés Thomas Lowry propusieron, cada uno por su cuenta, una teoría más general de ácidos y bases. De acuerdo con la **teoría de Brønsted-Lowry**, un ácido es toda sustancia (molécula o ion) que puede transferir un protón (ion H^+) a otra sustancia, en tanto que una base es cualquier sustancia que puede aceptar un protón. En resumen, los ácidos son donadores de protones; las bases son receptoras, o *aceptoras* de protones, y las reacciones ácido-base son reacciones de transferencia de protones:

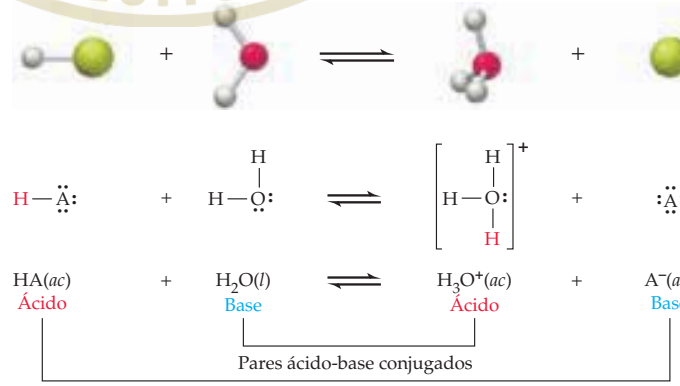
Ácido de Brønsted-Lowry: Una sustancia que puede ceder H^+

Base de Brønsted-Lowry: Una sustancia que puede aceptar H^+



De acuerdo con esta ecuación, los productos de una reacción ácido-base de Brønsted-Lowry, BH^+ y A^-, son ácidos y bases también. La especie BH^+, producida cuando la base B acepta un protón de HA, puede donar un protón devolviéndoselo a A^-, lo que significa que es un ácido de Brønsted-Lowry. De igual modo, la especie A^-, producida cuando HA cede un protón, puede aceptar un protón de BH^+, lo que quiere decir que es una base de Brønsted-Lowry. Las especies químicas cuyas fórmulas sólo difieren en un protón se conocen como **pares ácido-base conjugados**. Así, A^- es la **base conjugada** del ácido HA, en tanto que HA es el **ácido conjugado** de la base A^-. En forma similar, B es la base conjugada del ácido BH^+, y BH^+ es el ácido conjugado de la base B.

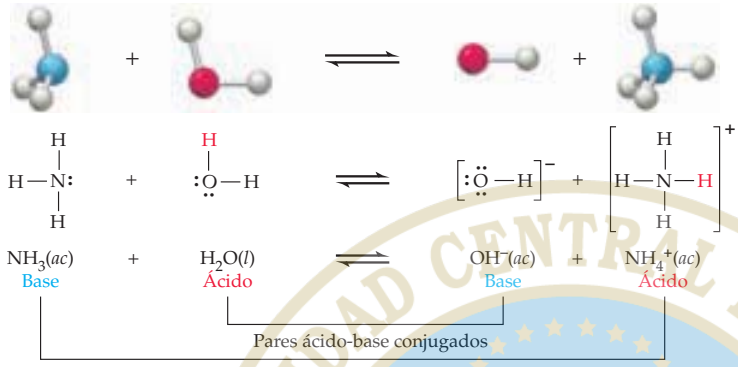
Para visualizar lo que sucede en una reacción ácido-base, se debe poner atención en el protón. Por ejemplo, cuando se pone en agua un ácido HA de Brønsted-Lowry, reacciona en forma reversible con el agua en un *equilibrio de disociación del ácido*. El ácido transfiere un protón al disolvente, que entonces funciona como una base (receptora de protones). Los productos son el **ion hidronio**, H_3O^+ (el ácido conjugado del H_2O) y A^- (la base conjugada de HA):



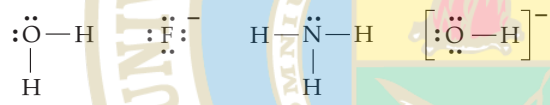
En la reacción inversa, el H_3O^+ actúa como donador de protones (ácido) y A^- es el receptor de protones (base). Entre los ejemplos característicos de los ácidos de Brønsted-

Lowry no sólo están las moléculas eléctricamente neutras, como el HCl, el HNO_3 y el HF, sino también los cationes y aniones de sales que contienen protones transferibles, como el NH_4^+, el HSO_4^- y el HCO_3^-.

Cuando una base de Brønsted-Lowry, como el NH_3, se disuelve en agua, acepta un protón del disolvente, que funciona como ácido. Los productos son el ion hidróxido, OH^- (la base conjugada del agua) y el ion amonio, NH_4^+ (el ácido conjugado del NH_3). En la reacción inversa, el NH_4^+ actúa como donador de protones y el OH^- como aceptor de protones:



Para que una molécula o un ion acepten un protón deben tener, cuando menos, un par de electrones no compartidos que puedan usar para unirse con el protón. Como se ve en las siguientes estructuras de puntos, todas las bases de Brønsted-Lowry tienen uno o más pares de electrones no compartidos (o pares solitarios):



Algunas bases de Brønsted-Lowry

EJEMPLO RESUELTO 14.1

EXPLICACIÓN DE LA ACIDEZ CON LAS TEORÍAS DE ARRHENIUS Y DE BRØNSTED-LOWRY

Explique las propiedades ácidas del ácido nitroso (HNO_2) en términos de las teorías de Arrhenius y de Brønsted-Lowry; además, identifique la base conjugada del HNO_2.



Ácido nitroso

ESTRATEGIA

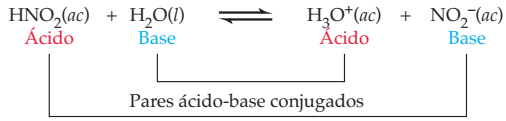
Para explicar la acidez de una sustancia, habrá que determinar cómo puede producir iones H^+ en agua (teoría de Arrhenius) y cómo puede funcionar como donadora de protones (teoría de Brønsted-Lowry).

SOLUCIÓN

El HNO_2 es un ácido de Arrhenius porque se disocia en agua y produce iones H^+:

$$HNO_2(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + NO_2^-(ac)$$

El ácido nitroso es un ácido de Brønsted-Lowry, porque funciona como donador de protones al disociarse, y transfiere un protón al agua, con lo que forma el ion hidronio, H_3O^+:



La base conjugada del HNO_2 es NO_2^-, la especie que queda después de que el HNO_2 ha perdido un protón.

PROBLEMA 14.1 Escriba una ecuación balanceada para la disociación en agua de cada uno de los siguientes ácidos de Brønsted-Lowry:

a) H_2SO_4 **b)** HSO_4^- **c)** H_3O^+ **d)** NH_4^+

¿Cuál es la base conjugada de cada ácido?

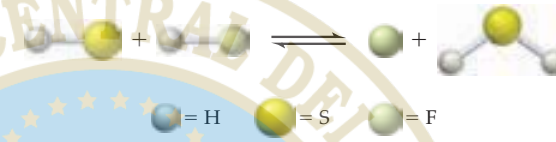
PROBLEMA 14.2 ¿Cuál es el ácido conjugado de cada una de las siguientes bases de Brønsted-Lowry?

a) HCO_3^- **b)** CO_3^{2-} **c)** OH^- **d)** $H_2PO_4^-$

EJEMPLO RESUELTO DE CONCEPTO CLAVE 14.2

IDENTIFICACIÓN DE ÁCIDOS, BASES Y PARES CONJUGADOS DE BRØNSTED-LOWRY

Para la siguiente reacción en disolución acuosa, identifique los ácidos, las bases y los pares conjugados de Brønsted-Lowry:

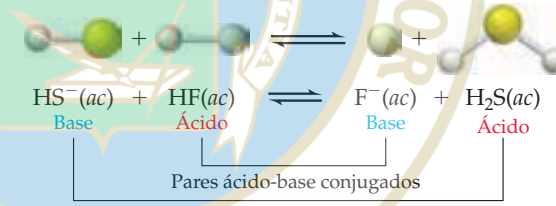


ESTRATEGIA

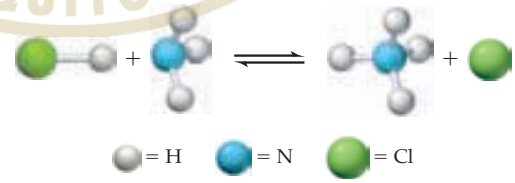
El método más sencillo es identificar los pares ácido-base conjugados, especies cuyas fórmulas sólo difieren en un protón.

SOLUCIÓN

El segundo reactivo es HF; el primer producto es su base conjugada F^-. El segundo producto es H_2S; el primer reactivo es su base conjugada, HS^-. Por consiguiente, los ácidos, las bases y los pares ácido-base conjugados de Brønsted-Lowry son los siguientes:



PROBLEMAS DE CONCEPTO CLAVE 14.3 Para la siguiente reacción en disolución acuosa, identifique los ácidos, las bases y los pares conjugados de Brønsted-Lowry:



14.2 FUERZA DE LOS ÁCIDOS Y DE LAS BASES

Una forma útil de observar un equilibrio de disociación de un ácido es darse cuenta de que las dos bases, H_2O y A^-, compiten por los protones:

$$\underset{\text{Ácido}}{HA(ac)} + \underset{\text{Base}}{H_2O(l)} \rightleftharpoons \underset{\text{Ácido}}{H_3O^+(ac)} + \underset{\text{Base}}{A^-(ac)}$$

Si el H_2O es una base más fuerte (un aceptor de protones más fuerte) que A^-, las moléculas de H_2O obtendrán los protones, por lo que la disolución contendrá principalmente H_3O^+ y

A^-. Si A^- es una base más fuerte que H_2O, los iones A^- obtendrán los protones y la disolución estará formada principalmente por HA y H_2O. Al iniciar con concentraciones iguales de reactivos y productos, *el protón es transferido siempre a la base más fuerte*. Lo anterior significa que la dirección de la reacción para llegar al equilibrio es la transferencia de protones del ácido más fuerte a la base más fuerte para formar el ácido y la base más débiles.

Ácido fuerte + Base fuerte ⟶ Ácido débil + Base débil

Los diversos ácidos difieren en su capacidad de donar protones. Un **ácido fuerte** es aquel que se disocia en agua casi por completo; por lo mismo, es un **electrolito** fuerte (sección 4.2). Así, el equilibrio de disociación de un ácido fuerte está casi 100% a la derecha, por lo que la disolución contiene casi exclusivamente iones H_3O^+ y A^- y sólo una cantidad insignificante de moléculas de HA sin disociar. Algunos ácidos fuertes típicos son el ácido perclórico ($HClO_4$), el ácido clorhídrico (HCl), el ácido bromhídrico (HBr), el ácido yodhídrico (HI), el ácido nítrico (HNO_3) y el ácido sulfúrico (H_2SO_4). De acuerdo con esta definición, los ácidos fuertes tienen bases conjugadas muy débiles. Los iones ClO_4^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^- y HSO_4^- tienen una tendencia insignificante a combinarse con un protón en disolución acuosa, por lo que son bases mucho más débiles que el H_2O.

Un **ácido débil** es aquel que sólo se disocia parcialmente en agua, por lo que es un electrolito débil. Sólo una pequeña fracción de las moléculas del ácido débil transfieren un protón al agua, por lo que la disolución contiene sobre todo moléculas de HA sin disociar, junto con pequeñas cantidades de H_3O^+ y de la base conjugada A^-. Algunos ácidos débiles típicos son el ácido nitroso (HNO_2), el ácido fluorhídrico (HF) y el ácido acético (CH_3COOH). En el caso de ácidos muy débiles, como el NH_3, el OH^- y el H_2, el ácido prácticamente no tiene tendencia a transferir un protón al agua, por lo que el equilibrio de disociación del ácido está 100% a la izquierda. La consecuencia de tal definición es que los ácidos muy débiles tienen bases conjugadas fuertes. Por ejemplo, los iones NH_2^-, O^{2-} y H^- están 100% protonados en disolución acuosa, por lo que son bases mucho más fuertes que el H_2O.

Las concentraciones al equilibrio de HA, H_3O^+ y A^- para ácidos fuertes, ácidos débiles y ácidos muy débiles se representan en la figura 14.1. La relación inversa entre la fuerza de un ácido y la fuerza de su base conjugada se ilustra en la tabla 14.1.

Recuerde...

Las sustancias que se disuelven en agua y forman disoluciones que conducen la electricidad se llaman **electrolitos**. Las sustancias moleculares que se disocian en alta proporción y forman iones son electrolitos fuertes, mientras que las que se disocian poco son electrolitos débiles.

(Sección 4.2)

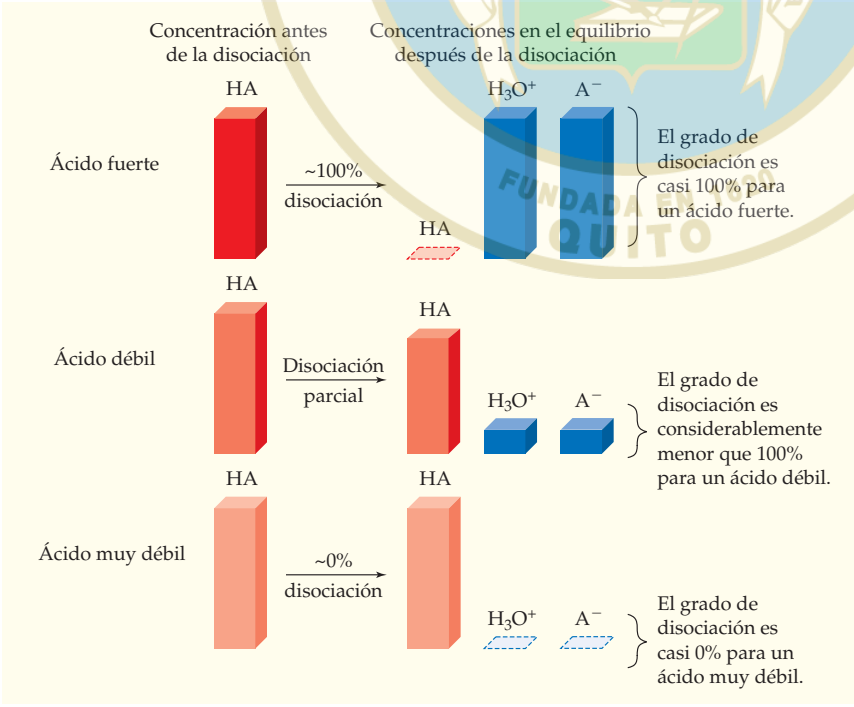


FIGURA 14.1
La disociación de HA implica la transferencia de H^+ al H_2O para formar H_3O^+ y A^-.

TABLA 14.1 Fuerzas relativas de pares ácido-base conjugados

	Ácido, HA		Base, A^-		
Ácido más fuerte	$HClO_4$	**Ácidos fuertes:** Disociados 100% en disolución acuosa.	ClO_4^-	**Bases muy débiles:** Tendencia despreciable a aceptar protones en disolución acuosa.	Base más débil
	HCl		Cl^-		
	H_2SO_4		HSO_4^-		
	HNO_3		NO_3^-		
	H_3O^+		H_2O		
	HSO_4^-	**Ácidos débiles:** Existen en disolución como mezcla de HA, A^- y H_3O^+.	SO_4^{2-}	**Bases débiles:** Tendencia moderada a aceptar protones en disolución acuosa.	
	H_3PO_4		$H_2PO_4^-$		
	HNO_2		NO_2^-		
	HF		F^-		
	CH_3COOH		CH_3COO^-		
	H_2CO_3		HCO_3^-		
	H_2S		HS^-		
	NH_4^+		NH_3		
	HCN		CN^-		
	HCO_3^-		CO_3^{2-}		
	H_2O		OH^-		
Ácido más débil	NH_3	**Ácidos muy débiles:** Tendencia despreciable a disociarse.	NH_2^-	**Bases fuertes:** 100% protonadas en disolución acuosa.	Base más fuerte
	OH^-		O^{2-}		
	H_2		H^-		

EJEMPLO RESUELTO 14.3

DETERMINACIÓN DE LA DIRECCIÓN DE LAS REACCIONES ÁCIDO-BASE

Si se mezclan concentraciones iguales de reactivos y productos, ¿cuál de las siguientes reacciones proceden hacia la derecha y cuáles hacia la izquierda?

a) $H_2SO_4(ac) + NH_3(ac) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + HSO_4^-(ac)$

b) $HCO_3^-(ac) + SO_4^{2-}(ac) \rightleftharpoons HSO_4^-(ac) + CO_3^{2-}(ac)$

ESTRATEGIA

Para predecir la dirección de una reacción, se usa la ecuación balanceada con la finalidad de identificar los ácidos y las bases, y entonces se emplea la tabla 14.1 para identificar el ácido y la base más fuertes. Cuando están presentes concentraciones iguales de reactivos y productos, la transferencia de protones siempre es del ácido más fuerte a la base más fuerte.

SOLUCIÓN

a) En esta reacción, el H_2SO_4 y el NH_4^+ son los ácidos, en tanto que el NH_3 y el HSO_4^- son las bases. Según la tabla 14.1, el H_2SO_4 es un ácido más fuerte que el NH_4^+, y el NH_3 es una base más fuerte que el HSO_4^-. Por consiguiente, el NH_3 obtiene el protón y la reacción procede de izquierda a derecha.

$$H_2SO_4(ac) + NH_3(ac) \longrightarrow NH_4^+(ac) + HSO_4^-(ac)$$

Ácido más fuerte — Base más fuerte — Ácido más débil — Base más débil

b) El HCO_3^- y el HSO_4^- son los ácidos, mientras que el SO_4^{2-} y el CO_3^{2-} son las bases. La tabla 14.1 indica que el HSO_4^- es el ácido más fuerte y que el CO_3^{2-} es la base más fuerte. Por lo tanto, el CO_3^{2-} adquiere el protón y la reacción procede de derecha a izquierda.

$$HCO_3^-(ac) + SO_4^{2-}(ac) \longleftarrow HSO_4^-(ac) + CO_3^{2-}(ac)$$

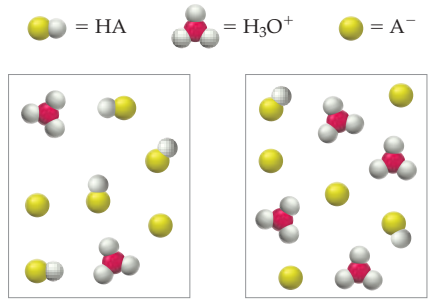
Ácido más fuerte — Base más fuerte — Ácido más débil — Base más débil

PROBLEMA 14.4 Si se mezclan concentraciones iguales de reactivos y productos, ¿cuál de las siguientes reacciones procede hacia la derecha y cuál procede hacia la izquierda?

a) $HF(ac) + NO_3^-(ac) \rightleftharpoons HNO_3(ac) + F^-(ac)$

b) $NH_4^+(ac) + CO_3^{2-}(ac) \rightleftharpoons HCO_3^-(ac) + NH_3(ac)$

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 14.5 Las siguientes figuras representan disoluciones acuosas de dos ácidos HA (A = X o Y); para mayor claridad, se han omitido las moléculas de agua.



HX HY

a) ¿Cuál ácido es más fuerte, HX o HY?

b) ¿Cuál base es más fuerte, X^- o Y^-?

c) Si se mezclan concentraciones iguales de reactivos y productos, las siguientes reacciones ¿procederán hacia la derecha o hacia la izquierda?

$$HX + Y^- \rightleftharpoons HY + X^-$$

14.3 PROTONES HIDRATADOS Y IONES HIDRONIO

Como hemos visto, el protón es fundamental en las definiciones de un ácido, tanto de Arrhenius como de Brønsted-Lowry. La disociación de un ácido HA de Arrhenius forma un ion acuoso de hidrógeno, o protón hidratado, que se representa $H^+(ac)$:

$$HA(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + A^-(ac)$$

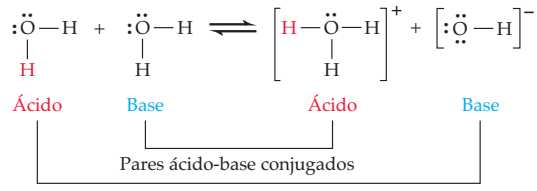
En forma de protón aislado, el ion H^+ con carga positiva es demasiado reactivo para existir en disolución acuosa, por lo que se une al átomo de oxígeno de una molécula del disolvente agua para formar el ion hidronio piramidal trigonal, H_3O^+. Este ion H_3O^+, que se puede considerar como el hidrato más simple del protón $[H(H_2O)]^+$, se llega a asociar al formar puentes de hidrógeno con más moléculas de agua para crear hidratos superiores con la fórmula general $[H(H_2O)_n]^+$ (n = 2, 3 o 4), como por ejemplo, $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$ y $H_9O_4^+$. Es probable que las disoluciones acuosas contengan una distribución de iones $[H(H_2O)_n]^+$ con diferentes valores de n. Sin embargo, en este libro usaremos los símbolos $H^+(ac)$ y $H_3O^+(ac)$ para representar lo mismo: un protón hidratado con una cantidad no especificada de moléculas de agua. Por lo general, usaremos H_3O^+ en reacciones ácido-base para enfatizar la transferencia de protones en esas reacciones.



H_3O^+ es el ion hidronio o H^+ hidratado

14.4 DISOCIACIÓN DEL AGUA

Una de las propiedades más importantes del agua es su capacidad de funcionar como ácido y como base. En presencia de un ácido, el agua reacciona como una base, mientras que en presencia de una base, funciona como un ácido. Por esa razón, no sorprende que una molécula pueda donar un protón a otra en una reacción en la que el agua actúa como ácido y como base al mismo tiempo:



Esta reacción se conoce como *disociación del agua* y se caracteriza por tener la ecuación de equilibrio $K_w = [H_3O^+][OH^-]$, en la que a la constante de equilibrio se le llama *constante del producto iónico del agua*.

DISOCIACIÓN DEL AGUA $2\,H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OH^-(ac)$

CONSTANTE DEL PRODUCTO IÓNICO DEL AGUA $K_w = [H_3O^+][OH^-]$

Recuerde...

La **concentración** de un líquido puro o un sólido puro se omite en la ecuación de la constante de equilibrio, porque la relación de su concentración real entre su concentración en el estado estándar termodinámico es igual a uno. (Sección 13.4)

Como se indicó en la sección 13.4, la **concentración** del agua se omite en la expresión de la constante de equilibrio porque el agua es un líquido puro.

Hay dos aspectos importantes del equilibrio dinámico en la disociación del agua. El primero es que las reacciones directa e inversa son rápidas: las moléculas de H_2O, los iones H_3O^+ y los iones OH^- se interconvierten continuamente cuando los protones se transfieren con rapidez de una a otra especie. El segundo es que la posición del equilibrio queda muy hacia la izquierda. En cualquier instante sólo una diminuta fracción de las moléculas de agua está disociada en los iones H_3O^+ y OH^-. La inmensa mayoría de moléculas de agua no están disociadas.

El grado de disociación del agua se puede calcular a partir de mediciones experimentales; así se demuestra que la concentración de H_3O^+ en agua pura es 1.0×10^{-7} M a 25 °C:

$$[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-7}\ \text{M} \qquad \text{a 25 °C}$$

Ya que en la reacción de disociación del agua se producen concentraciones iguales de iones H_3O^+ y de OH^-, la concentración de OH^- en agua pura también es 1.0×10^{-7} M a 25 °C:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}\ \text{M} \qquad \text{a 25 °C}$$

Además, sabemos que la concentración molar del agua pura, calculada a partir de su densidad y su masa molecular, es 55.4 M a 25 °C:

$$[H_2O] = \left(\frac{997\ \text{g}}{\text{L}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol}}{18.0\ \text{g}}\right) = 55.4\ \text{mol/L} \qquad \text{a 25 °C}$$

De acuerdo con lo anterior, la conclusión es que la relación de moléculas de agua disociadas a no disociadas es aproximadamente 2 en 10^9, que en realidad es un número muy pequeño:

$$\frac{1.0 \times 10^{-7}\ \text{M}}{55.4\ \text{M}} = 1.8 \times 10^{-9} \qquad \text{aproximadamente 2 en } 10^9$$

Además, se puede calcular que el valor numérico de K_w a 25 °C es 1.0×10^{-14}:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = (1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-7})$$
$$= 1.0 \times 10^{-14} \qquad \text{a 25 °C}$$

En disoluciones muy diluidas, el agua es casi un líquido puro, por lo que el producto de las concentraciones de H_3O^+ y de OH^- no se ve afectado por la presencia de solutos. Eso no es cierto en disoluciones más concentradas, pero pasaremos por alto esa complicación y supondremos que el producto de las concentraciones de H_3O^+ y OH^- siempre es 1.0×10^{-14} a 25 °C en cualquier disolución acuosa.

Se pueden distinguir disoluciones acuosas ácidas, neutras y básicas, por los valores relativos de las concentraciones de H_3O^+ y de OH^-:

Ácida: $[H_3O^+] > [OH^-]$
Neutra: $[H_3O^+] = [OH^-]$
Básica: $[H_3O^+] < [OH^-]$

A 25 °C, $[H_3O^+] > 1.0 \times 10^{-7}$ M en una disolución ácida, $[H_3O^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}$ M en una disolución neutra, y $[H_3O^+] < 1.0 \times 10^{-7}$ M en una disolución básica (figura

14.2). Si se conoce una de las concentraciones, $[H_3O^+]$ u $[OH^-]$, la otra se calcula con facilidad:

$$\text{Ya que} \qquad [H_3O^+][OH^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\text{entonces} \qquad [H_3O^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[OH^-]} \qquad \text{y} \qquad [OH^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[H_3O^+]}$$

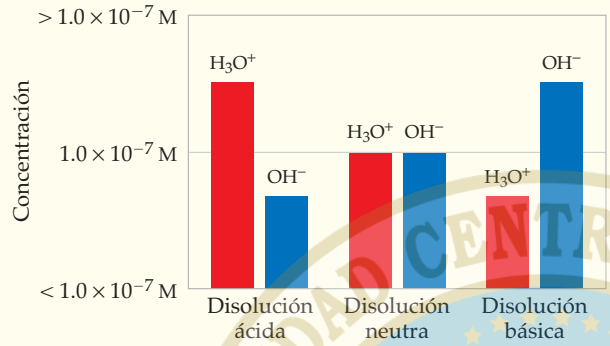


FIGURA 14.2
Valores de las concentraciones de H_3O^+ y OH^- a 25 °C, en disoluciones ácidas, neutras y básicas.

En la explicación anterior tuvimos cuidado de enfatizar que el valor de $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ sólo se aplica a 25 °C. Lo anterior se debe a que K_w, como todas las constantes de equilibrio, depende de la temperatura, por lo que las concentraciones de H_3O^+ y OH^- en disoluciones acuosas a temperaturas distintas a 25 °C son diferentes de 1.0×10^{-7} M (véase el problema 14.7). A menos que se indique otra cosa, siempre supondremos que la temperatura es de 25 °C.

EJEMPLO RESUELTO 14.4

CÁLCULO DE $[OH^-]$ A PARTIR DE K_W Y $[H_3O^+]$

En una muestra de jugo de limón, la concentración de iones H_3O^+ es de 2.5×10^{-3} M. Calcule la concentración de iones OH^- y clasifique la disolución como ácida, neutra o básica.

ESTRATEGIA

Cuando se conoce la $[H_3O^+]$, la concentración de OH^- se puede calcular mediante la ecuación $[OH^-] = K_w/[H_3O^+]$.

SOLUCIÓN

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.5 \times 10^{-3}} = 4.0 \times 10^{-12} \text{ M}$$

En vista de que $[H_3O^+] > [OH^-]$, la disolución es ácida.

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Como el producto de las concentraciones de H_3O^+ y OH^- debe ser igual a 10^{-14}, y la concentración de H_3O^+ está en el intervalo de 10^{-3} M a 10^{-2} M, la concentración de OH^- debe estar en el intervalo de 10^{-11} a 10^{-12} M. La estimación y la solución concuerdan.

PROBLEMA 14.6 La concentración de OH^- en una muestra de agua de mar es de 5.0×10^{-6} M. Calcule la concentración de iones H_3O^+ e indique si la muestra es ácida, neutra o básica.

PROBLEMA 14.7 A 50 °C, el valor de K_w es 5.5×10^{-14}. ¿Cuáles son las concentraciones de H_3O^+ y OH^- en una disolución neutra a 50 °C?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

14.5 LA ESCALA DE pH

Más que expresar las concentraciones de ion hidronio en molaridad, es más conveniente expresarlas en una escala logarítmica, llamada *escala de pH*. El término **pH** se deriva del francés *puissance d'hydrogène* ("potencia del hidrógeno") y se refiere a la potencia de 10 (el exponente) que se use para expresar la concentración molar del H_3O^+. El pH de una disolución se define como el logaritmo negativo base 10 (log) de la concentración molar del ion hidronio:

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad \text{o bien,} \quad [H_3O^+] = \text{antilog}\,(-pH) = 10^{-pH}$$

Así, una disolución ácida, con $[H_3O^+] = 10^{-2}$ M, tiene un pH de 2; una disolución básica, con $[OH^-] = 10^{-2}$ M y $[H_3O^+] = 10^{-12}$ M, tiene un pH de 12, y una disolución neutra, con $[H_3O^+] = 10^{-7}$ M, tiene un pH de 7. Observe que se puede calcular el log de $[H_3O^+]$ porque esa concentración es una relación adimensional de la concentración real entre la concentración (1 M) del estado estándar. Aunque se usa con mucho menos frecuencia que el pH, se puede definir un pOH de la misma manera que el pH y utilizarse para expresar la concentración molar de OH^-. Así como $pH = -\log [H_3O^+]$, el $pOH = -\log [OH^-]$. Entonces, de la ecuación $[H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$, se deduce que pH + pOH = 14.00.

Si se emplea la calculadora para determinar el pH a partir de la concentración de H_3O^+, el resultado tendrá más cifras decimales que la cantidad adecuada de cifras significativas. Por ejemplo, el pH del jugo de limón, en el ejemplo resuelto 14.4, donde $[H_3O^+] = 2.5 \times 10^{-3}$ M, se determina en una calculadora y es

$$pH = -\log (2.5 \times 10^{-3}) = 2.602\,06$$

El resultado se debe redondear a pH 2.60 (dos cifras significativas) porque $[H_3O^+]$ sólo tiene dos cifras significativas. Observe que las únicas cifras significativas en un logaritmo son los dígitos a la derecha del punto decimal; el número a la izquierda del punto decimal es un número exacto, relacionado con la potencia entera de 10 en la expresión exponencial de $[H_3O^+]$:

$$pH = -\log(2.5 \times 10^{-3}) = -\log 10^{-3} - \log 2.5 = 3 - 0.40 = 2.60$$

2 cifras significativas (2 cs) — Nmero exacto — Número exacto — 2 cs — Número exacto — 2 cs

Como la escala de pH es logarítmica, el pH cambia en una unidad cuando $[H_3O^+]$ lo hace en un factor de 10; en dos unidades, cuando $[H_3O^+]$ cambia en un factor de 100, y en seis unidades, cuando $[H_3O^+]$ cambia en un factor de 1,000,000. Para comprender esta relación, compare las cantidades de HCl 12 M necesarias para cambiar el pH del agua de una piscina: sólo se necesitan unos 100 mL de HCl 12 M para cambiar el pH de 7 a 6, pero se necesita un camión cisterna de 10,000 L de HCl 12 M para cambiar el pH de 7 a 1.

La escala y los valores de pH para algunos productos comunes se muestran en la figura 14.3. Debido a que el pH es el logaritmo *negativo* de $[H_3O^+]$, el pH disminuye al aumentar $[H_3O^+]$. Así, cuando $[H_3O^+]$ aumenta de 10^{-7} M a 10^{-6} M, el pH disminuye de 7 a 6. El resultado es que las disoluciones ácidas tienen pH menor que 7 y las disoluciones básicas tienen pH mayor que 7.

Disolución ácida: $pH < 7$
Disolución neutra: $pH = 7$
Disolución básica: $pH > 7$

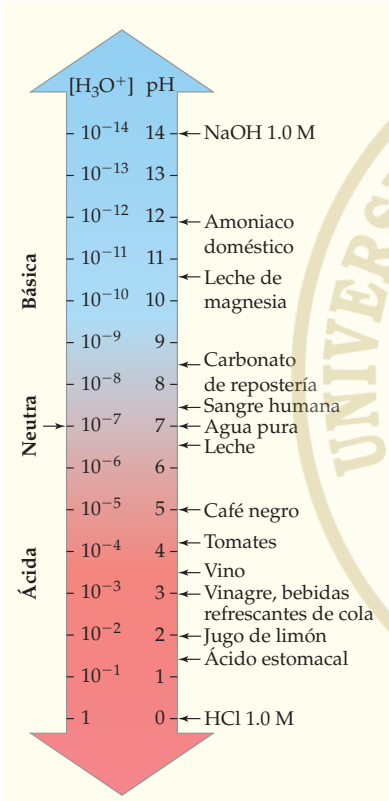


FIGURA 14.3
Escala de pH y valores de pH de algunos productos comunes.

EJEMPLO RESUELTO 14.5

CÁLCULO DEL pH A PARTIR DE LA CONCENTRACIÓN DE H_3O^+

Calcule el pH de una disolución acuosa de amoniaco cuya concentración de OH^- es 1.9×10^{-3} M.

continúa en la siguiente página

ESTRATEGIA

Primero, calcule la concentración de H_3O^+ a partir de la concentración de OH^-, después determine el logaritmo negativo de $[H_3O^+]$ para convertir a pH.

SOLUCIÓN

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.9 \times 10^{-3}} = 5.3 \times 10^{-12}\ M$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (5.3 \times 10^{-12}) = 11.28$$

El pH se anota con dos cifras significativas (0.28), porque $[H_3O^+]$ se conoce con dos cifras significativas (5.3).

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Como $[OH^-]$ está entre 10^{-3} M y 10^{-2} M, $[H_3O^+]$ está entre 10^{-11} M y 10^{-12} M. Por consiguiente, el pH está entre 11 y 12, lo cual concuerda con el resultado.

EJEMPLO RESUELTO 14.6

CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE H_3O^+ A PARTIR DEL pH

La lluvia ácida preocupa mucho, porque la mayoría de las especies de peces mueren en aguas con pH menor que el comprendido entre 4.5 y 5.0. Calcule la concentración de H_3O^+ en un lago cuyo pH es de 4.5.

ESTRATEGIA

Calcule la concentración de H_3O^+ determinando el antilogaritmo del pH con signo negativo.

SOLUCIÓN

$$[H_3O^+] = \text{antilog}\,(-pH) = 10^{-pH} = 10^{-4.5} = 3 \times 10^{-5}\ M$$

La $[H_3O^+]$ sólo se indica con una cifra significativa, porque el pH sólo tiene un dígito después del punto decimal. (Si necesita ayuda para determinar el antilogaritmo de un número, consulte el apéndice A.2.)

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Como un pH de 4.5 está entre 4 y 5, la concentración de H_3O^+ está entre 10^{-4} M y 10^{-5} M, lo cual coincide con el resultado.

PROBLEMA 14.8 Calcule el pH de cada una de las siguientes disoluciones:

a) Una muestra de agua de mar, con una concentración de OH^- igual a 1.58×10^{-6} M.

b) Una muestra de lluvia ácida, cuya concentración de H_3O^+ es 6.0×10^{-5} M.

PROBLEMA 14.9 Calcule las concentraciones de H_3O^+ y OH^- en cada una de las siguientes disoluciones:

a) Sangre humana (pH 7.40)

b) Bebida de cola (pH 2.8)

14.6 MEDICIÓN DEL pH

El pH aproximado de una disolución se puede determinar con un **indicador ácido-base**, que es una sustancia que cambia de color en un intervalo específico de pH (figura 14.4). Los indicadores (se abrevian HIn) registran cambios de color que dependen del pH porque son ácidos débiles, y tienen colores diferentes para sus dos formas, ácida (HIn) y base conjugada (In^-):

$$\underset{\text{Color A}}{HIn(ac)} + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + \underset{\text{Color B}}{In^-(ac)}$$

Por ejemplo, el azul de bromotimol cambia, en el intervalo de pH de 6.0 a 7.6, de amarillo, en su forma ácida, a azul, en su forma básica. La fenolftaleína cambia, en el intervalo de pH de 8.2 a 9.8, de incoloro, en su forma ácida, a rosa, en su forma básica.

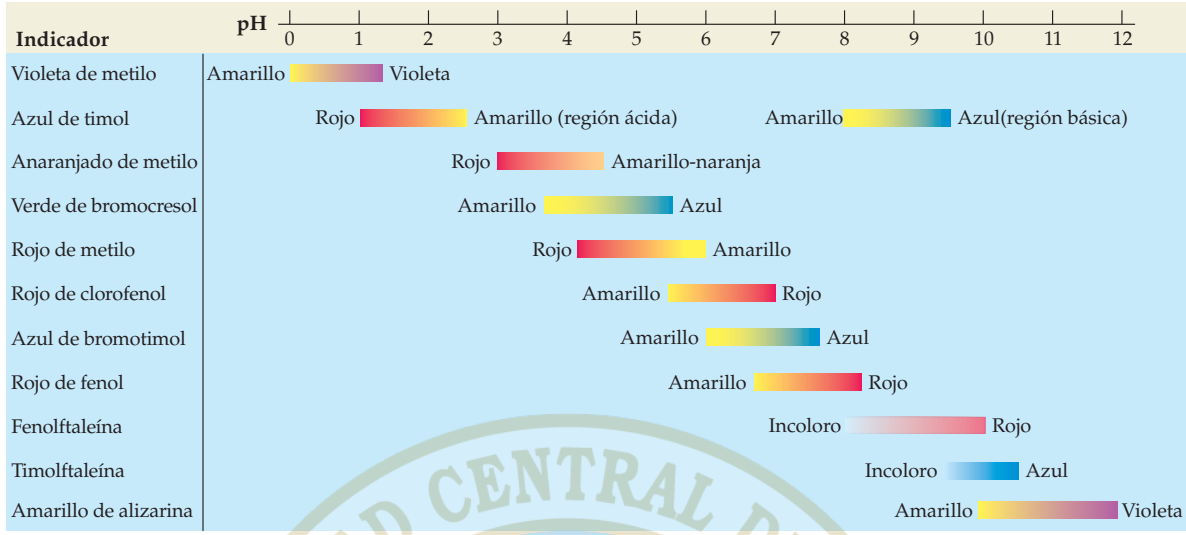


FIGURA 14.4
Algunos indicadores ácido-base comunes y sus cambios de color. El color de un indicador cambia dentro de un intervalo aproximado de dos unidades de pH.

Como los indicadores cambian de color dentro de un intervalo aproximado de dos unidades de pH, es posible determinar el pH de una disolución con una aproximación de ±1 unidad, sólo con agregar a la disolución unas gotas de un indicador que varíe de color en el intervalo apropiado de pH. Para facilitar la determinación, está disponible comercialmente una mezcla de indicadores, conocida como *indicador universal*, para determinaciones aproximadas de pH dentro del intervalo de 3 a 10 (figura 14.5). Se pueden determinar valores más exactos con un instrumento electrónico llamado *medidor de pH*, *potenciómetro* o *pH-metro* (figura 14.6), que mide el potencial eléctrico dependiente del pH en la disolución de prueba. Se describirán más los medidores de pH en la sección 17.7.

a)



b)



FIGURA 14.5
a) El color del indicador universal en disoluciones de pH conocido, del 1 al 12.
b) El color del indicador universal en algunos productos conocidos da como resultado los siguientes valores aproximados de pH: vinagre, pH 3; agua mineral, pH 4-5; amoniaco doméstico, pH ≥ 10.



FIGURA 14.6
Un medidor de pH con su sensor eléctrico sumergido en una toronja. En la pantalla se registra un valor exacto del pH (3.7).

14.7 EL pH EN DISOLUCIONES DE ÁCIDOS Y BASES FUERTES

Entre los ácidos fuertes comunes que se incluyen en la tabla 14.1 hay tres **ácidos monopróticos** ($HClO_4$, HCl y HNO_3), los cuales contienen un solo protón disociable, y un **ácido diprótico** (H_2SO_4), que tiene dos protones disociables. Como los ácidos monopróticos fuertes están 100% disociados en disolución acuosa, las concentraciones de H_3O^+ y A^- son iguales a la concentración inicial del ácido y la concentración de las moléculas de HA no disociadas es esencialmente cero.

$$HA(ac) + H_2O(l) \xrightarrow{100\%} H_3O^+(ac) + A^-(ac)$$

El pH de una disolución de un ácido fuerte monoprótico se calcula con facilidad a partir de la concentración de H_3O^+, como se indica en el ejemplo resuelto 14.7. El cálculo del pH de una disolución de H_2SO_4 se complica, porque se disocia el 100% de las moléculas de H_2SO_4 para formar iones H_3O^+ y HSO_4^-, pero menos del 100% de los iones HSO_4^- resultantes se disocian para formar iones H_3O^+ y SO_4^{2-}. En la sección 14.11 describiremos más los ácidos dipróticos.

Los ejemplos más conocidos de bases fuertes son los hidróxidos de metales alcalinos, MOH, como el NaOH (*sosa cáustica*) y el KOH (*potasa cáustica*). Esos compuestos son sólidos iónicos solubles en agua, que existen en disolución acuosa en forma de cationes de metal alcalino (M^+) y aniones OH^-:

$$MOH(s) \xrightarrow{H_2O} MOH(ac) \xrightarrow{100\%} M^+(ac) + OH^-(ac)$$

Así, el NaOH 0.10 M contiene 0.10 M de Na^+ y 0.10 M de OH^-, mientras que el pH se calcula fácilmente a partir de la concentración de OH^-, como se verá en el ejemplo resuelto 14.8a.

Los hidróxidos de metales alcalinotérreos, $M(OH)_2$(M = Mg, Ca, Sr o Ba), también son bases fuertes (~100% disociadas), pero producen concentraciones menores de OH^- porque son menos solubles. Su solubilidad a temperatura ambiente varía de 38 g/L para el $Ba(OH)_2$ relativamente soluble, hasta ~10^{-2} g/L para el $Mg(OH)_2$ relativamente insoluble. Las suspensiones acuosas de $Mg(OH)_2$ se llaman *leche de magnesia* y se usan como antiácidos. El hidróxido de metal alcalinotérreo más común y menos costoso es el del calcio, $Ca(OH)_2$, que se usa para preparar morteros y cementos. Se le llama *cal apagada*, porque se obtiene tratando la *cal viva* (CaO) con agua. Las disoluciones acuosas de $Ca(OH)_2$, cuya solubilidad sólo es ~1.3 g/L, se conocen como *agua de cal*.

Los óxidos de metales alcalinotérreos, como el CaO, son bases todavía más fuertes que los hidróxidos correspondientes, porque el ion óxido (O^{2-}) es una base más fuerte que OH^- (tabla 14.1). De hecho, el ion O^{2-} no puede existir en disoluciones acuosas, porque de inmediato es protonado por el agua y forma iones OH^-:

$$O^{2-}(ac) + H_2O(l) \xrightarrow{100\%} OH^-(ac) + OH^-(ac)$$

Por lo tanto, a pesar de la baja solubilidad del CaO, cuando la cal reacciona con el agua forma dos iones OH^- por unidad de fórmula de CaO:

$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac)$$

La cal es la base fuerte más importante del mundo. En Estados Unidos se producen más de 20 millones de toneladas anuales, que se usan en la fabricación del acero, en la purificación de agua y en manufacturas químicas. Se obtiene por la descomposición de la caliza, $CaCO_3$, a temperaturas de 800 a 1000 °C:

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\text{Calor}} CaO(s) + CO_2(g)$$



▲ Se esparce cal sobre prados y jardines para elevar el pH de los suelos ácidos.

EJEMPLO RESUELTO 14.7

CÁLCULO DEL pH DE UNA DISOLUCIÓN DE ÁCIDO FUERTE

Calcule el pH de una disolución de HNO_3 0.025 M.

ESTRATEGIA

Como el ácido nítrico es un ácido fuerte, está disociado casi por completo en disolución acuosa. Por consiguiente, la $[H_3O^+]$ es igual a la concentración inicial del HNO_3, y el pH es igual al logaritmo negativo de $[H_3O^+]$.

SOLUCIÓN

$$HNO_3(ac) + H_2O(l) \xrightarrow{100\%} H_3O^+(ac) + NO_3^-(ac)$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (2.5 \times 10^{-2}) = 1.60$$

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Como la $[H_3O^+]$ está entre 10^{-1} M y 10^{-2} M, el pH está entre 1 y 2, que coincide con el resultado.

EJEMPLO RESUELTO 14.8

CÁLCULO DEL pH DE UNA DISOLUCIÓN DE BASE FUERTE

Calcule el pH de cada una de las siguientes disoluciones:

a) NaOH 0.10 M

b) cal apagada, $[Ca(OH)_2]$ 0.0050 M

c) una disolución que se prepara disolviendo 0.28 g de cal (CaO) en agua suficiente para obtener 1.00 L de agua de cal $[Ca(OH)_2(ac)]$

ESTRATEGIA

Como el NaOH y el $Ca(OH)_2$ son bases fuertes, están 100% disociados y su $[OH^-]$ tiene una relación directa con sus concentraciones iniciales. Para calcular la $[OH^-]$ en una disolución preparada luego de agregar CaO, primero habrá que hacer una conversión de masa a moles y después usar la ecuación balanceada para la reacción de CaO con agua para calcular los moles de OH^- en la disolución. En ambos casos, $[H_3O^+] = K_w/[OH^-]$ y $pH = -\log [H_3O^+]$.

SOLUCIÓN

a) Puesto que el NaOH es una base fuerte, $[OH^-] = 0.10$ M, $[H_3O^-] = 1.0 \times 10^{-13}$ M y pH = 13.00.

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.10} = 1.0 \times 10^{-13}\ \text{M}$$

$$pH = -\log (1.0 \times 10^{-13}) = 13.00$$

b) Como la cal apagada es una base fuerte, suministra dos iones OH^- por unidad de fórmula de $Ca(OH)_2$. Así, $[OH^-] = 2(0.0050\ \text{M}) = 0.010$ M, $[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-12}$ M y pH = 12.00:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.010} = 1.0 \times 10^{-12}\ \text{M}$$

$$pH = -\log (1.0 \times 10^{-12}) = 12.00$$

c) Primero se calculan los moles iniciales de CaO a partir de la masa de CaO y su masa molar (56.1 g/mol):

$$\text{Moléculas de CaO} = 0.28\ \text{g CaO} \times \frac{1\ \text{mol CaO}}{56.1\ \text{g CaO}} = 0.0050\ \text{moles de CaO}$$

continúa en la siguiente página

La protonación del ion O^{2-} produce dos moles de OH^- por mol de CaO:

$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac)$$

$$\text{Moles de } OH^- \text{ producido} = 2(0.0050 \text{ moles}) = 0.010 \text{ moles}$$

Como el volumen de la disolución es 1.00 L,

$$[OH^-] = \frac{0.010 \text{ moles}}{1.00 \text{ L}} = 0.010 \text{ M}$$

La $[OH^-]$ es idéntica a la del inciso b). Por lo tanto, pH = 12.00.

PROBLEMA 14.10 Calcule el pH de las siguientes disoluciones:

a) 0.050 M $HClO_4$
b) 6.0 M HCl
c) 4.0 M KOH
d) 0.010 M $Ba(OH)_2$

PROBLEMA 14.11 Calcule el pH de una disolución que se prepara disolviendo 0.25 g de BaO en agua suficiente para obtener 0.500 L de disolución.

14.8 EQUILIBRIOS EN DISOLUCIONES DE ÁCIDOS DÉBILES

Es importante considerar que un ácido débil no es lo mismo que una disolución diluida de un ácido fuerte. Mientras un ácido fuerte está 100% disociado en disolución acuosa, un ácido débil sólo está parcialmente disociado. Por lo tanto, llega a suceder que la concentración de H_3O^+ de una disociación completa de un ácido fuerte diluido sea igual que la procedente de la disociación parcial de un ácido débil más concentrado.

Al igual que las reacciones de equilibrio descritas en el capítulo 13, la disociación de un ácido débil en agua se caracteriza por una ecuación de equilibrio. La constante de equilibrio para la reacción de disociación se representa por K_a y se llama **constante de disociación de un ácido** o **constante de acidez**:

$$HA(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + A^-(ac)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

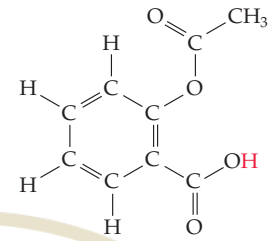
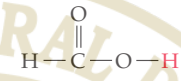
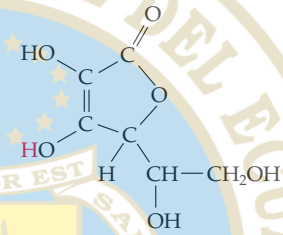
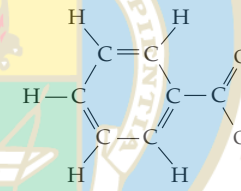
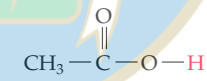
Observe que se ha omitido el agua de la ecuación de equilibrio porque su concentración en disoluciones diluidas es, en esencia, igual que en el agua pura (55.4 M), y los líquidos puros siempre se omiten en las ecuaciones de equilibrio (sección 13.4).

Los valores de K_a y pK_a, para algunos ácidos débiles comunes, se presentan en la tabla 14.2. Igual que se define al pH como $-\log [H^+]$, también el pK_a de un ácido se define como $-\log K_a$. Observe que el pK_a disminuye al aumentar K_a. Como indica la ecuación de equilibrio, cuanto mayor sea el valor de K_a, más fuerte será el ácido. Así, el metanol ($K_a = 2.9 \times 10^{-16}$; $pK_a = 15.54$) es el más débil de los ácidos de esa tabla, en tanto que el ácido nitroso ($K_a = 4.5 \times 10^{-4}$; $pK_a = 3.35$) es el más fuerte entre esos ácidos débiles. Los ácidos fuertes, como el HCl, tienen valores de K_a mucho mayores que 1 y valores de pK_a que son negativos. En el apéndice C se encuentra una lista más completa de valores de K_a para ácidos débiles.

Los valores numéricos de las constantes de disociación de los ácidos se determinan a partir de mediciones de pH, como se ve en el ejemplo resuelto 14.9.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

TABLA 14.2 Constantes de acidez a 25 °C

	Ácido	Fórmula molecular	Fórmula estructural*	K_a	pK_a†
Ácido más fuerte	Clorhídrico	HCl	H—Cl	2×10^{6}	−6.3
	Nitroso	HNO_2	H—O—N=O	4.5×10^{-4}	3.35
	Fluorhídrico	HF	H—F	3.5×10^{-4}	3.46
	Acetilsalicílico (aspirina)	$C_9H_8O_4$		3.0×10^{-4}	3.52
	Fórmico	HCO_2H		1.8×10^{-4}	3.74
	Ascórbico (vitamina C)	$C_6H_8O_6$		8.0×10^{-5}	4.10
	Benzoico	$C_6H_5CO_2H$		6.5×10^{-5}	4.19
	Acético	CH_3CO_2H		1.8×10^{-5}	4.74
	Hipocloroso	HOCl	H—O—Cl	3.5×10^{-8}	7.46
Ácido más débil	Cianhídrico	HCN	H—C≡N	4.9×10^{-10}	9.31
	Metanol	CH_3OH	CH_3—O—H	2.9×10^{-16}	15.54

* El protón que se transfiere al agua cuando se disocia el ácido se representa en rojo. †$pK_a = -\log K_a$.

EJEMPLO RESUELTO 14.9

CÁLCULO DE K_A Y pK_A PARA UN ÁCIDO DÉBIL A PARTIR DEL pH DE UNA DISOLUCIÓN

El pH de una solución de HF 0.250 M es 2.036. ¿Cuáles son los valores de K_a y de pK_a del ácido fluorhídrico?

ESTRATEGIA

Primero, habrá que escribir la ecuación balanceada del equilibrio de disociación. Después, definimos x como la concentración de HF que se disocia y hacemos la tabla acostumbrada abajo de la ecuación balanceada (figura 13.6, pasos 1 y 2). Como x es igual a la concentración de H_3O^+, su valor se puede calcular a partir del pH. Por último, se sustituyen las concentraciones al equilibrio en la ecuación de equilibrio para obtener el valor de K_a y se calcula el logaritmo negativo de K_a para obtener el pK_a.

continúa en la siguiente página

SOLUCIÓN

	$HF(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + F^-(ac)$		
Concentración inicial (M)	0.250	~0	0
Cambio (M)	$-x$	$+x$	$+x$
Concentración en el equilibrio (M)	$(0.250 - x)$	x	x

Con el pH se calcula el valor de x:

$$x = [H_3O^+] = \text{antilog}(-\text{pH}) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2.036} = 9.20 \times 10^{-3}\ \text{M}$$

Las otras concentraciones en el equilibrio son

$$[F^-] = x = 9.20 \times 10^{-3}\ \text{M}$$
$$[HF] = 0.250 - x = 0.250 - 0.00920 = 0.241\ \text{M}$$

Estas concentraciones se sustituyen en la ecuación de equilibrio para obtener el valor de K_a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]} = \frac{(x)(x)}{(0.250 - x)} = \frac{(9.20 \times 10^{-3})(9.20 \times 10^{-3})}{0.241} = 3.52 \times 10^{-4}$$

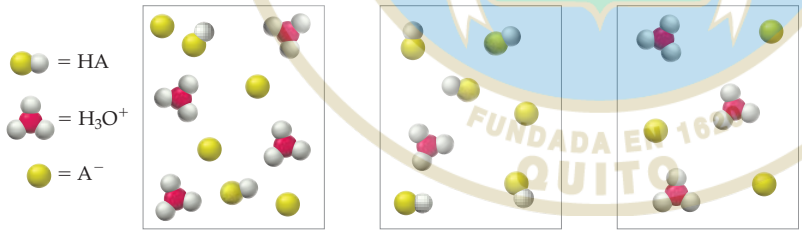
$$pK_a = -\log K_a = -\log(3.52 \times 10^{-4}) = 3.453$$

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Como el pH es ligeramente mayor que 2, la $[H_3O^+]$ y la $[F^-]$ son casi 10^{-2} M y la [HF] es aproximadamente 0.25 M (0.250 M $- 10^{-2}$ M). El valor de K_a es, por consiguiente, aproximadamente $(10^{-2})(10^{-2})/0.25$, es decir, 4×10^{-4}, y el pK_a está entre 3 y 4. La estimación y el resultado concuerdan.

PROBLEMA 14.12 El pH del HClO 0.10 M es 4.23. Calcule K_a y pK_a para el ácido hipocloroso, y luego verifique sus resultados con los valores de la tabla 14.2.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 14.13 Las siguientes figuras representan disoluciones acuosas de tres ácidos HA (A = X, Y o Z); para mayor claridad, se omitieron las moléculas de agua.



a) Ordene los tres ácidos en forma creciente por su valor de K_a.
b) ¿Cuál ácido es un ácido fuerte, si acaso lo hay?
c) ¿Cuál disolución tiene el mayor pH y cuál el menor pH?



▲ De los hidrácidos, HF, HCl, HBr y HI, el ácido fluorhídrico es el único ácido débil. ¿Cuál de estos ácidos tiene un valor positivo de pK_a?

14.9 CÁLCULO DE CONCENTRACIONES EN EL EQUILIBRIO PARA DISOLUCIONES DE ÁCIDOS DÉBILES

Una vez determinado el valor de K_a para un ácido débil, se puede usar para calcular concentraciones en el equilibrio y el pH del ácido en disolución. Mostraremos el método para resolver estos problemas, calculando las concentraciones de todas las especies presentes

(H_3O^+, CN^-, HCN y OH^-) y el pH de una disolución de HCN 0.10 M. El método que seguiremos es bastante general y será útil en ocasiones posteriores.

La clave para resolver problemas de equilibrio ácido-base es imaginar los fenómenos químicos, es decir, considerar las posibles reacciones de transferencia de protones que pueden efectuarse entre ácidos y bases de Brønsted-Lowry.

Paso 1. Se comienza haciendo una lista de las especies presentes al principio, antes de las reacciones de disociación, identificándolas como ácidos o bases. Ya que el agua se puede comportar como ácido o como base, las especies presentes al inicio son

HCN	H_2O
Ácido	Ácido o base

Paso 2. En vista de que hay dos ácidos (HCN y H_2O) y sólo una base (H_2O), son posibles dos reacciones de transferencia de protones:

$$HCN(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + CN^-(ac) \qquad K_a = 4.9 \times 10^{-10}$$

$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OH^-(ac) \qquad K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

Para el HCN, el valor de K_a se encuentra en la tabla 14.2.

Paso 3. La reacción de transferencia de protones que procede más hacia la derecha es la que tiene la constante mayor de equilibrio; se llama **reacción principal**. Cualquier otra reacción de transferencia de protones se conoce como **reacción secundaria**. Como K_a del HCN es más de 10,000 veces mayor que K_w, en este caso la reacción principal es la disociación del HCN, mientras que la disociación del agua es una reacción secundaria.

Aunque ambas reacciones, la principal y la secundaria, producen iones H_3O^+, sólo hay una concentración de H_3O^+ en la disolución, que debe satisfacer al mismo tiempo las ecuaciones de equilibrio para ambas reacciones. Para simplificar, supondremos que en esencia todos los H_3O^+ provienen de la reacción principal:

$$[H_3O^+]\,(\text{total}) = [H_3O^+]\,(\text{de la reacción principal}) + [H_3O^+]\,(\text{de la reacción secundaria})$$
$$\approx [H_3O^+]\,(\text{de la reacción principal})$$

En otras palabras, se supondrá que la concentración en el equilibrio del H_3O^+ se determina por la disociación del ácido más fuerte, HCN, mientras que la disociación del ácido más débil, H_2O, aporta una parte despreciable.

$$[H_3O^+]\,(\text{total}) \approx [H_3O^+]\,(\text{del HCN})$$

Paso 4. A continuación se indican las concentraciones de las especies que intervienen en la reacción principal, en función de la concentración del HCN que se disocia; por ejemplo, x mol/L. De acuerdo con la ecuación balanceada de la disociación del HCN, si se disocia x mol/L de HCN, entonces se forman x mol/L de H_3O^+ y x mol/L de CN^-, mientras la concentración inicial de HCN antes de la disociación (0.10 mol/L en nuestro ejemplo) se reduce a $(0.10 - x)$ mol/L en el equilibrio. Estas consideraciones se resumen en la tabla acostumbrada debajo de la ecuación de la reacción principal:

Ecuación de la reacción principal	**$HCN(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + CN^-(ac)$**		
Concentración inicial (M)	0.10	~0	0
Cambio (M)	$-x$	$+x$	$+x$
Concentración en el equilibrio (M)	$0.10 - x$	x	x

Paso 5. Al sustituir las concentraciones en el equilibrio en la ecuación de equilibrio para la reacción principal se obtiene

$$K_a = 4.9 \times 10^{-10} = \frac{[H_3O^+][CN^-]}{[HCN]} = \frac{(x)(x)}{(0.10 - x)}$$

Como K_a es muy pequeña, la reacción principal no procederá en gran proporción hacia la derecha y x será muy pequeña, en comparación con 0.10. Por lo que se puede hacer la aproximación $(0.10 - x) \approx 0.10$, con lo que se simplifica mucho la solución:

$$4.9 \times 10^{-10} = \frac{(x)(x)}{(0.10 - x)} \approx \frac{x^2}{0.10}$$
$$x^2 = 4.9 \times 10^{-11}$$
$$x = 7.0 \times 10^{-6}$$

Paso 6. A continuación, usaremos el valor calculado de x para obtener la concentración en el equilibrio de todas las especies que intervienen en la reacción principal:

$$[H_3O^+] = [CN^-] = x = 7.0 \times 10^{-6}\ M$$
$$[HCN] = 0.10 - x = 0.10 - (7.0 \times 10^{-6}) = 0.10\ M$$

Observe que la aproximación $0.10 - x \approx 0.10$, es válida porque x sólo es 7.0×10^{-6} y la [HCN] inicial sólo se conoce hasta el segundo decimal (0.10). En general, x se puede despreciar si el valor de la concentración inicial no cambia cuando se le resta x. En este ejemplo, podría no despreciarse x si su valor fuera mayor o igual a 0.01. *Es importante comprobar la validez de la aproximación en todos los problemas*, porque x no siempre es despreciable, en comparación con la concentración inicial del ácido. El ejemplo resuelto 14.10 ilustra ese caso.

Paso 7. Las especies que intervienen en la reacción principal están en concentraciones "grandes". Las especies que intervienen en la o las reacciones secundarias están en concentraciones menores y pueden calcularse a partir de las ecuaciones en el equilibrio para las reacciones secundarias y las concentraciones grandes ya determinadas. En el problema que nos ocupa, sólo queda calcular la concentración de OH^-. Esto se determina con la ecuación $[H_3O^+][OH^-] = K_w$ y la concentración de H_3O^+ (7.0×10^{-6} M) que se calculó con la reacción principal:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$
$$= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{7.0 \times 10^{-6}}$$
$$= 1.4 \times 10^{-9}\ M$$

Observe que $[OH^-]$ es 5000 veces menor que $[H_3O^+]$.

Llegado este punto, se puede comprobar la hipótesis inicial de que todo el H_3O^+ proviene de la reacción principal. Como la disociación del agua produce un ion H_3O^+ por cada ion OH^- y el agua es la única fuente de OH^-, la $[H_3O^+]$ de la disociación del agua es igual a la $[OH^-]$, que se acaba de calcular, y que resultó ser 1.4×10^{-9} M. Este valor es despreciable en comparación con la $[H_3O^+]$ de la disociación del HCN (7.0×10^{-6} M).

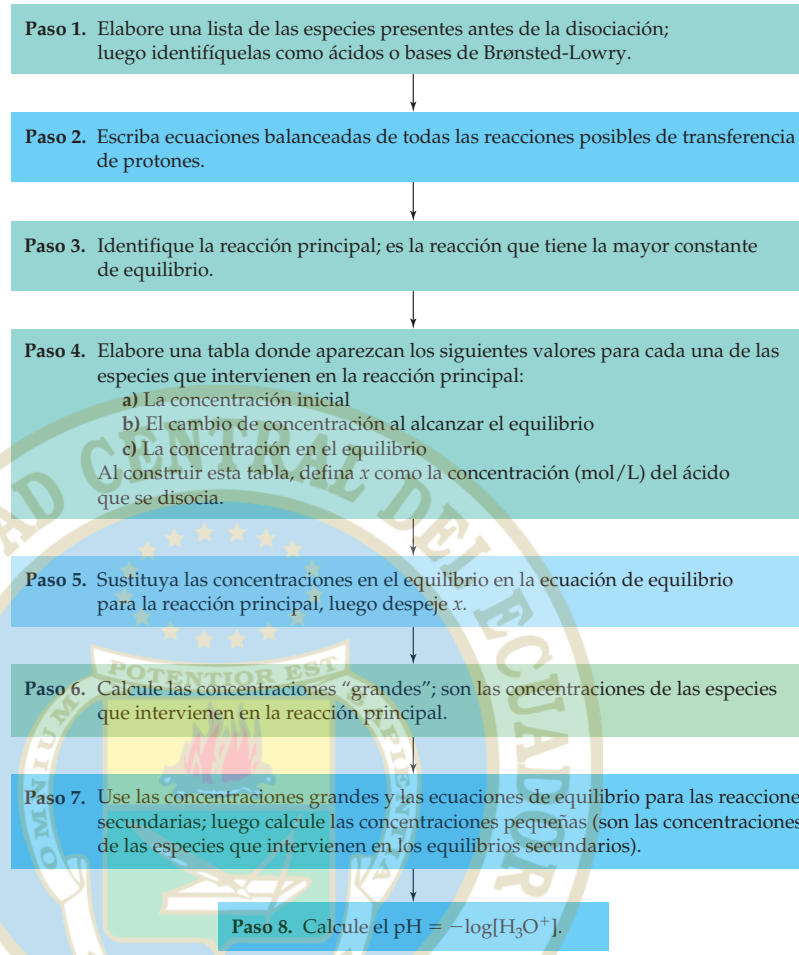
$$[H_3O^+]\ (\text{total}) = [H_3O^+]\ (\text{del HCN}) + [H_3O^+]\ (\text{del } H_2O)$$
$$= (7.0 \times 10^{-6}\ M) + (1.4 \times 10^{-9}\ M) = 7.0 \times 10^{-6}\ M$$

Paso 8. Por último, se puede calcular el pH:

$$pH = -\log\ (\text{total } [H_3O^+]) = -\log\ (7.0 \times 10^{-6}) = 5.15$$

La figura 14.7 es un resumen de los pasos que se siguieron para resolver tal problema. El mismo método sistemático se aplica a todos los problemas de equilibrio ácido-base en este capítulo y en el siguiente.

FIGURA 14.7
Pasos a seguir para resolver problemas donde intervengan ácidos débiles.



EJEMPLO RESUELTO 14.10

CÁLCULO DEL pH Y LAS CONCENTRACIONES EN EL EQUILIBRIO EN UNA DISOLUCIÓN DE UN ÁCIDO DÉBIL

Calcule el pH y las concentraciones de todas las especies presentes (H_3O^+, F^-, HF y OH^-) en HF 0.050 M.

ESTRATEGIA

Siga la secuencia de los ocho pasos descrita en la figura 14.7.

SOLUCIÓN

Paso 1. Las especies presentes al principio son

HF	H_2O
Ácido	Ácido o base

Paso 2. Las reacciones posibles de transferencia de protones son

$$HF(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + F^-(ac) \qquad K_a = 3.5 \times 10^{-4}$$

$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OH^-(ac) \qquad K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

Paso 3. Como $K_a \gg K_w$, la reacción principal es la disociación del HF.

continúa en la siguiente página

Paso 4.

Ecuación de la reacción principal	$HF(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + F^-(ac)$		
Concentración inicial (M)	0.050	~0	0
Cambio (M)	$-x$	$+x$	$+x$
Concentración en el equilibrio (M)	$0.050 - x$	x	x

Paso 5. Al sustituir las concentraciones en el equilibrio en la ecuación de equilibrio para la reacción principal se obtiene

$$K_a = 3.5 \times 10^{-4} = \frac{[H_3O^+][F^-]}{HF} = \frac{(x)(x)}{(0.050 - x)}$$

Se hace la aproximación acostumbrada, considerando que x es despreciable en comparación con la concentración inicial del ácido; en este caso, supondremos que $(0.050 - x) \approx 0.050$ y a continuación encontraremos un valor aproximado de x:

$$x^2 \approx (3.5 \times 10^{-4})(0.050)$$
$$x \approx 4.2 \times 10^{-3}$$

En vista de que se conoce la concentración inicial del HF (0.050 M) hasta la tercera cifra decimal, x es despreciable en comparación con la [HF] inicial sólo si x es menor que 0.001 M. Nuestro valor aproximado de x (0.0042 M) no es despreciable en comparación con 0.050 M, porque 0.050 M − 0.0042 M = 0.046 M. Por consiguiente, no es válida la aproximación, $0.050 - x \approx 0.050$, por lo que se debe resolver la ecuación cuadrática sin hacer aproximaciones:

$$3.5 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{(0.050 - x)}$$
$$x^2 + (3.5 \times 10^{-4})x - (1.75 \times 10^{-5}) = 0$$

Se aplica la fórmula cuadrática normal (apéndice A.4):

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$
$$= \frac{-(3.5 \times 10^{-4}) \pm \sqrt{(3.5 \times 10^{-4})^2 - 4(1)(-1.75 \times 10^{-5})}}{2(1)}$$
$$= \frac{-(3.5 \times 10^{-4}) \pm (8.37 \times 10^{-3})}{2}$$
$$= +4.0 \times 10^{-3} \quad \text{o} \quad -4.4 \times 10^{-3}$$

De las dos soluciones para x, sólo el valor positivo tiene significado físico, porque x es la concentración de H_3O^+. Por consiguiente,

$$x = 4.0 \times 10^{-3}$$

Note que el que se deba resolver la ecuación cuadrática depende tanto de la magnitud de x como de la cantidad de cifras significativas en la concentración inicial.

Paso 6. Las concentraciones grandes son

$$[H_3O^+] = [F^-] = x = 4.0 \times 10^{-3}\ M$$
$$[HF] = (0.050 - x) = (0.050 - 0.0040) = 0.046\ M$$

Paso 7. La concentración pequeña, $[OH^-]$, se obtiene con la ecuación del equilibrio secundario, la disociación del agua:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.0 \times 10^{-3}} = 2.5 \times 10^{-12}\ M$$

Paso 8. $pH = -\log[H_3O^+] = -\log(4.0 \times 10^{-3}) = 2.40$.

continúa en la siguiente página

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Son frecuentes los errores aritméticos cuando se resuelven ecuaciones cuadráticas, por lo que se aconseja comprobar que el valor de x obtenido con la ecuación cuadrática sea razonable. Si el valor aproximado de x (4.2×10^{-3}) es bastante pequeño en comparación con la concentración inicial del ácido (0.050 M), como sucede en este problema, entonces el valor de x obtenido con la ecuación cuadrática (4.0×10^{-3}) debe ser bastante cercano al valor aproximado de x. Por lo tanto, el valor aproximado de x concuerda con el calculado.



Ácido acético

PROBLEMA 14.14 El ácido acético (CH_3COOH) es el soluto que da al vinagre su olor característico y su sabor ácido. Calcule el pH y las concentraciones de todas las especies presentes (H_3O^+, CH_3COO^-, CH_3COOH y OH^-) en:

a) CH_3COOH 1.00 M **b)** CH_3COOH 0.0100 M

PROBLEMA 14.15 En un vaso con 250 mL de agua se disuelve una tableta de vitamina C que contiene 250 mg de ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$; $K_a = 8.0 - 10^{-5}$). ¿Cuál es el pH de la disolución?

14.10 PORCENTAJE DE DISOCIACIÓN EN DISOLUCIONES DE ÁCIDOS DÉBILES

Además de K_a, hay otra medida útil de la fuerza de un ácido débil, el **porcentaje de disociación**, o disociación porcentual, que se define como la concentración del ácido que se disocia, dividida entre la concentración inicial del ácido, todo multiplicado por 100%:

$$\text{Porcentaje de disociación} = \frac{\text{[HA] disociado}}{\text{[HA] inicial}} \times 100\%$$

Veamos, por ejemplo, la disolución de ácido acético 1.00 M del problema 14.14a. Si resolvió bien ese problema, encontró que el CH_3COOH 1.00 M tiene una concentración de H_3O^+ igual a 4.2×10^{-3} M. Como $[H_3O^+]$ es igual a la concentración de CH_3COOH que se disocia, el porcentaje de disociación en el CH_3COOH 1.00 M es del 0.42%:

$$\text{Porcentaje de disociación} = \frac{\text{[CH}_3\text{COOH] disociado}}{\text{[CH}_3\text{COOH] inicial}} \times 100\%$$

$$= \frac{4.2 \times 10^{-3}\ \text{M}}{1.00\ \text{M}} \times 100\% = 0.42\%$$

En general, el porcentaje de disociación depende del ácido y aumenta cuando el valor de K_a lo hace. Para un determinado ácido débil, el porcentaje de disociación se incrementa cuando aumenta la dilución, como se ve en la figura 14.8. La disolución de CH_3COOH

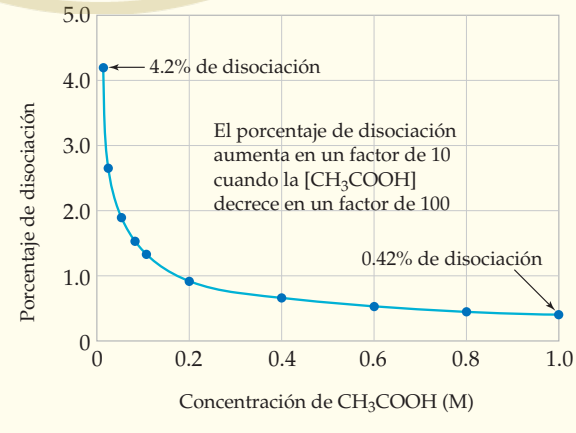


FIGURA 14.8
El porcentaje de disociación del ácido acético aumenta a medida que disminuye la concentración del ácido.

0.0100 M en el problema 14.14b, por ejemplo, tiene $[H_3O^+] = 4.2 - 10^{-4}$ M, por lo que la disociación porcentual es del 4.2%:

$$\text{Porcentaje de disociación} = \frac{[CH_3COOH]\ \text{disociado}}{[CH_3COOH]\ \text{inicial}} \times 100\%$$

$$= \frac{4.2 \times 10^{-4}\ \text{M}}{0.0100\ \text{M}} \times 100\% = 4.2\%$$

PROBLEMA 14.16 Calcule el porcentaje de disociación del HF ($K_a = 3.5 \times 10^{-4}$) en:
a) HF 0.050 M **b)** HF 0.50 M

14.11 ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

Los ácidos que contienen más de un protón que se puede disociar se llaman **ácidos polipróticos**. Estos ácidos se disocian en forma escalonada, y cada disociación se caracteriza por su propia constante de disociación, K_{a1}, K_{a2}, etcétera. Por ejemplo, el ácido carbónico (H_2CO_3) es el ácido diprótico que se forma cuando el dióxido de carbono gaseoso se disuelve en agua; es importante porque mantiene un pH constante en la sangre humana. Experimenta las siguientes reacciones de disociación:

$$H_2CO_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + HCO_3^-(ac) \quad K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4.3 \times 10^{-7}$$

$$HCO_3^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + CO_3^{2-}(ac) \quad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 5.6 \times 10^{-11}$$

Como muestra la tabla 14.3, los valores de las constantes de disociación escalonada de los ácidos polipróticos disminuyen en un factor de 10^4 a 10^6, en el orden $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$. Debido a las fuerzas electrostáticas, es más difícil eliminar un protón con carga positiva de un ion negativo como el HCO_3^-, que de una molécula sin carga como la de H_2CO_3, así que $K_{a2} < K_{a1}$. En el caso de los ácidos tripróticos (como el H_3PO_4), es más difícil eliminar un H^+ de un anión con una carga negativa doble (como el HPO_4^{2-}) que de un anión con una sola carga negativa (como el $H_2PO_4^-$), por lo que $K_{a3} < K_{a2}$.

TABLA 14.3 Constantes de disociación para ácidos polipróticos a 25 °C

Nombre	Fórmula	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Ácido carbónico	H_2CO_3	4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	
Ácido sulfhídrico*	H_2S	1.0×10^{-7}	$\sim 10^{-19}$	
Ácido oxálico	$H_2C_2O_4$	5.9×10^{-2}	6.4×10^{-5}	
Ácido fosfórico	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.8×10^{-13}
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Muy grande	1.2×10^{-2}	
Ácido sulfuroso	H_2SO_3	1.5×10^{-2}	6.3×10^{-8}	

*Por su valor tan pequeño, es difícil medir K_{a2} para H_2S, por lo que su valor es incierto.

Las disoluciones de ácidos polipróticos contienen una mezcla de ácidos: H_2A, HA^- y H_2O, en el caso de un ácido diprótico. Como H_2A es el ácido más fuerte, la reacción principal es la disociación de H_2A; y en esencia, todo el H_3O^+ en la disolución proviene de la primera disociación. En el ejemplo resuelto 14.11 se indica cómo efectuar los cálculos.

El ácido sulfúrico (H_2SO_4) es distinto a la mayor parte de los demás ácidos polipróticos, porque tiene un valor muy grande de K_{a1}. En esencia, todas las moléculas de H_2SO_4 se disocian y forman iones H_3O^+ y HSO_4^-, pero sólo una fracción de los iones HSO_4^- resultantes se disocia para formar más iones H_3O^+ y SO_4^{2-}. El ejemplo resuelto 14.12 muestra cómo calcular las concentraciones en el equilibrio y el pH.



▲ Las bebidas gaseosas contienen ácidos polipróticos, como el ácido carbónico y el ácido fosfórico.



Ácido carbónico

EJEMPLO RESUELTO 14.11

CÁLCULO DEL pH Y LAS CONCENTRACIONES EN EL EQUILIBRIO EN UNA DISOLUCIÓN DE UN ÁCIDO DIPRÓTICO

Calcule el pH y las concentraciones de todas las especies presentes (H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-}, H_3O^+ y OH^-) en una disolución de ácido carbónico 0.020 M.

ESTRATEGIA

Aplique el procedimiento de ocho pasos ilustrado en la figura 14.7.

SOLUCIÓN

Pasos 1 a 3. Las especies presentes al principio son H_2CO_3 (ácido) y H_2O (ácido o base). Como $K_{a1} \gg K_w$, la reacción principal es la disociación del H_2CO_3.

Paso 4.

Ecuación de la reacción principal	$H_2CO_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + HCO_3^-(ac)$		
Concentración inicial (M)	0.020	~0	0
Cambio (M)	$-x$	$+x$	$+x$
Concentración en el equilibrio (M)	$0.020 - x$	x	x

Paso 5. Al sustituir las concentraciones en el equilibrio en la ecuación de equilibrio para la reacción principal se obtiene:

$$K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{(x)(x)}{(0.020 - x)}$$

donde el valor de K_{a1} y el valor de K_{a2} se encuentran en la tabla 14.3. Suponiendo que $(0.020 - x) \approx 0.020$,

$$x^2 = (4.3 \times 10^{-7})(0.020)$$

$x = 9.3 \times 10^{-5}$; la aproximación $(0.020 - x) \approx 0.020$ se justifica.

Paso 6. Las concentraciones altas son

$$[H_3O^+] = [HCO_3^-] = x = 9.3 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

$$[H_2CO_3] = 0.020 - x = 0.020 - 0.000\,093 = 0.020\ \text{M}$$

Paso 7. Las concentraciones bajas se obtienen con los equilibrios secundarios: **1.** disociación del HCO_3^- y **2.** disociación del agua, así como con las concentraciones altas que ya se determinaron:

$$1)\quad HCO_3^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + CO_3^{2-}(ac)$$

$$K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{(9.3 \times 10^{-5})[CO_3^{2-}]}{9.3 \times 10^{-5}}$$

$$[CO_3^{2-}] = K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}\ \text{M}$$

(En general, para una disolución de un ácido débil diprótico que tiene un valor muy pequeño de K_{a2}, $[A^{2-}] = K_{a2}$.)

$$2)\quad [OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{9.3 \times 10^{-5}} = 1.1 \times 10^{-10}\ \text{M}$$

La segunda disociación del H_2CO_3 produce una cantidad despreciable de H_3O^+ en comparación con los H_3O^+ procedentes de la primera disociación. De los 9.3×10^{-5} mol/L de HCO_3^- producidos por la primera disociación, sólo se disocian 5.6×10^{-11} mol/L para formar H_3O^+ y CO_3^{2-}.

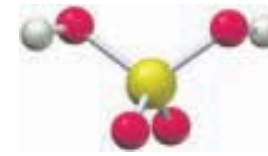
Paso 8. $\text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log(9.3 \times 10^{-5}) = 4.03$

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Cuando se puede despreciar el valor de x en comparación con la concentración inicial del ácido (paso 5), la $[H_3O^+]$ es igual a la raíz cuadrada del producto de K_{a1} por la concentración inicial del ácido. En este problema, $[H_3O^+]$ es igual a la raíz cuadrada de aproximadamente $(4 \times 10^{-7}) \times (2 \times 10^{-2})$, casi 10^{-4} M. En consecuencia, el pH ≈ 4, lo que concuerda con el resultado calculado.

EJEMPLO RESUELTO 14.12

CÁLCULO DEL pH Y DE LAS CONCENTRACIONES EN EL EQUILIBRIO EN UNA DISOLUCIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO



Ácido sulfúrico

Calcule el pH y las concentraciones de todas las especies presentes (HSO_4^-, SO_4^{2-}, H_3O^+ y OH^-) en una disolución de H_2SO_4 0.10 M.

ESTRATEGIA

Aplique el procedimiento de ocho pasos que se resume en la figura 14.7.

SOLUCION

Pasos 1-3. Como el H_2SO_4 está disociado esencialmente 100% para formar H_3O^+ y HSO_4^- (K_{a1} es muy grande), las especies presentes de manera inicial son H_3O^+ (ácido), HSO_4^- (ácido) y H_2O (ácido o base). Aunque el H_3O^+ es el ácido más fuerte, no se considera que la reacción principal sea la transferencia de protones de H_3O^+ a H_2O para formar H_2O y H_3O^+, porque no hace variar ninguna de las concentraciones. El siguiente ácido más fuerte es el HSO_4^- ($K_{a2} > K_w$), por lo que se considerará que la reacción principal es la disociación de HSO_4^-.

Paso 4.

Ecuación de la reacción principal	$HSO_4^-(ac)$	+ $H_2O(l)$ ⇌	$H_3O^+(ac)$	+ $SO_4^{2-}(ac)$
Concentración inicial (M)	0.10		0.10	0
Cambio (M)	$-x$		$+x$	$+x$
Concentración en el equilibrio (M)	$0.10 - x$		$0.10 + x$	x

Advierta que el segundo paso de disociación se efectúa en presencia de H_3O^+ 0.10 M, que proviene de la disociación del primer paso.

Paso 5. Se sustituyen las concentraciones en equilibrio en la ecuación de equilibrio para la reacción principal, de lo que resulta

$$K_{a2} = 1.2 \times 10^{-2} = \frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{(0.10 + x)(x)}{(0.10 - x)}$$

Si se desprecia x en comparación con 0.10 y luego se resuelve la ecuación, se obtiene $x = K_{a2} = 0.012$, que no es despreciable frente a 0.10. Por lo tanto, se aplicará la ecuación cuadrática para obtener el valor de x:

$$0.0012 - 0.012x = 0.10x + x^2$$

$$x^2 + 0.112x - 0.0012 = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{-0.112 \pm \sqrt{(0.112)^2 - 4(1)(-0.0012)}}{2(1)}$$

$$= \frac{-0.112 \pm 0.132}{2}$$

$$= +0.010 \quad \text{o} \quad -0.122$$

Como x es la concentración de SO_4^{2-}, debe ser positiva. Entonces,

$$x = 0.010$$

Paso 6. Las concentraciones grandes son:

$$[SO_4^{2-}] = x = 0.010\ \text{M}$$

$$[HSO_4^-] = 0.10 - x = 0.10 - 0.010 = 0.09\ \text{M}$$

$$[H_3O^+] = 0.10 + x = 0.10 + 0.010 = 0.11\ \text{M}$$

Paso 7. La concentración pequeña, $[OH^-]$, se obtiene del equilibrio secundario de la disociación del agua:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.11} = 9.1 \times 10^{-14}\ \text{M}$$

Paso 8. $\text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log 0.11 = 0.96$.

continúa en la siguiente página

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

En este caso, la verificación más fácil se realiza sustituyendo las concentraciones grandes, obtenidas en el paso 6, en la ecuación de equilibrio para la segunda disociación para mostrar que la expresión de la constante de equilibrio es igual a K_{a2}:

$$\frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{(0.11)(0.010)}{0.09} = 0.012 = K_{a2}$$

Como la $[H_3O^+]$ es aproximadamente 10^{-1} M, el pH debe ser cercano a 1, en concordancia con el resultado obtenido.

PROBLEMA 14.17 Calcule el pH y las concentraciones de todas las especies presentes en una disolución de H_2SO_3 0.10 M. Los valores de K_a están en la tabla 14.3.

PROBLEMA 14.18 Al igual que el ácido sulfúrico, el ácido selénico (H_2SeO_4) es un ácido diprótico que tiene un valor muy grande de K_{a1}. Calcule el pH y las concentraciones de todas las especies presentes en una disolución de H_2SeO_4 0.50 M ($K_{a2} = 1.2 \times 10^{-2}$).

14.12 EQUILIBRIOS EN DISOLUCIONES DE BASES DÉBILES

Las bases débiles, como el amoniaco, aceptan un protón del agua para formar el ácido conjugado de la base y iones OH^-:

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$

La reacción de equilibrio para cualquier base B con agua se caracteriza por una ecuación de equilibrio similar a la de la disociación de un ácido débil. A esta constante de equilibrio se le llama **constante de disociación de una base (o constante de basicidad) K_b**:

$$B(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons BH^+(ac) + OH^-(ac)$$

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Como de costumbre, se omite $[H_2O]$ de la expresión de la constante de equilibrio. En la tabla 14.4 se ven algunas bases débiles comunes y se muestran sus valores de K_b a 25 °C. (El nombre *constante de protonación de una base* sería más descriptivo para K_b, pero se sigue utilizando más la *constante de basicidad de una base*.)

TABLA 14.4 Valores de K_b para algunas bases débiles y valores de K_a para sus ácidos conjugados a 25 °C

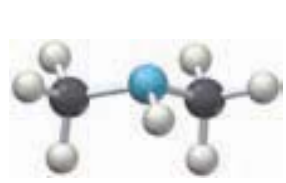
Base	Fórmula, B	K_b	Ácido conjugado, BH^+	K_a
Amoniaco	NH_3	1.8×10^{-5}	NH_4^+	5.6×10^{-10}
Anilina	$C_6H_5NH_2$	4.3×10^{-10}	$C_6H_5NH_3^+$	2.3×10^{-5}
Dimetilamina	$(CH_3)_2NH$	5.4×10^{-4}	$(CH_3)_2NH_2^+$	1.9×10^{-11}
Hidracina	N_2H_4	8.9×10^{-7}	$N_2H_5^+$	1.1×10^{-8}
Hidroxilamina	NH_2OH	9.1×10^{-9}	NH_3OH^+	1.1×10^{-6}
Metilamina	CH_3NH_2	3.7×10^{-4}	$CH_3NH_3^+$	2.7×10^{-11}

Muchas bases débiles son compuestos orgánicos llamados *aminas*; son derivados del amoniaco en donde uno o más átomos de hidrógeno están sustituidos por un grupo orgánico a base de carbonos. Por ejemplo, la metilamina es la amina orgánica que causa el olor del pescado descompuesto.



$CH_3—\ddot{N}—H$
|
H

Metilamina



$CH_3—\ddot{N}—CH_3$
|
H

Dimetilamina



$CH_3—\ddot{N}—CH_3$
|
CH_3

Trimetilamina



▲ Muchos de los medicamentos que se venden sin receta contienen sales elaboradas con aminas y ácido clorhídrico.

La basicidad de una amina se debe al par de electrones sin compartir en el átomo de nitrógeno, que se puede usar para el enlace con un protón.

Los equilibrios en las disoluciones de bases débiles se manejan con el mismo procedimiento con que se resuelven problemas donde intervienen ácidos débiles. El ejemplo resuelto 14.13 ilustra el procedimiento.

EJEMPLO RESUELTO 14.13

CÁLCULO DEL pH Y DE LAS CONCENTRACIONES EN EL EQUILIBRIO EN UNA DISOLUCIÓN DE UNA BASE DÉBIL

La codeína ($C_{18}H_{21}NO_3$) es un medicamento presente en medicamentos analgésicos y para la tos; es una amina natural cuya $K_b = 1.6 \times 10^{-6}$. Calcule el pH y las concentraciones de todas las especies presentes en una disolución de codeína 0.0012 M.

ESTRATEGIA

Aplique el procedimiento descrito en la figura 14.7.

SOLUCIÓN

Paso 1. Se usará Cod como abreviatura de codeína y $CodH^+$ será el símbolo de su ácido conjugado. Las especies presentes al principio son Cod (base) y H_2O (ácido o base).

Paso 2. Hay dos reacciones posibles de transferencia de protones:

$$Cod(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons CodH^+(ac) + OH^-(ac) \qquad K_b = 1.6 \times 10^{-6}$$

$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OH^-(ac) \qquad K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

Paso 3. Como Cod es una base mucho más fuerte que el H_2O ($K_b \gg K_w$), la reacción principal es la protonación de la codeína.

Paso 4.

Ecuación de la reacción principal	**$Cod(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons CodH^+(ac) + OH^-(ac)$**		
Concentración inicial (M)	0.0012	0	~0
Cambio (M)	$-x$	$+x$	$+x$
Concentración en el equilibrio (M)	$0.0012 - x$	x	x

Paso 5. El valor de x se obtiene con la ecuación de equilibrio:

$$K_b = 1.6 \times 10^{-6} = \frac{[CodH^+][OH^-]}{[Cod]} = \frac{(x)(x)}{(0.0012 - x)}$$

Suponiendo que $(0.0012 - x) \approx 0.0012$,

$$x^2 = (1.6 - 10^{-6})(0.0012)$$

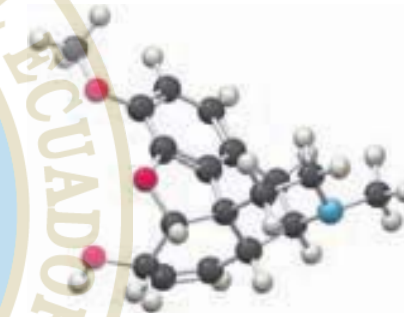
$x = 4.4 - 10^{-5}$. Se justifica la aproximación $(0.0012 - x) \approx 0.0012$.

Paso 6. Las concentraciones grandes son

$$[CodH^+] = [OH^-] = x = 4.4 \times 10^{-5}\ M$$

$$[Cod] = 0.0012 - x = 0.0012 - 0.000\,044 = 0.0012\ M$$

continúa en la siguiente página



Codeína

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1826
QUITO

Paso 7. La concentración pequeña se obtiene del equilibrio secundario, la disociación del agua:

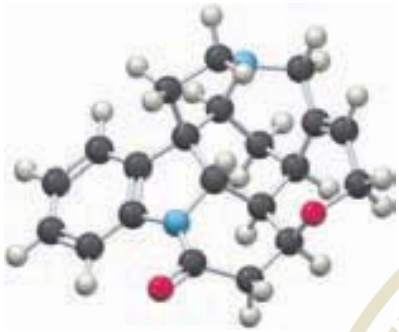
$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.4 \times 10^{-5}} = 2.3 \times 10^{-10}\ M$$

Paso 8. $pH = -\log[H_3O^+] = -\log(2.3 \times 10^{-10}) = 9.64$.

El pH es mayor que 7, como es de esperarse para una disolución de una base débil.

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Puesto que x es despreciable frente a la concentración inicial de codeína (paso 5), la $[OH^-]$ es igual a la raíz cuadrada del producto de K_b multiplicada por la concentración inicial de codeína. En consecuencia, $[OH^-]$ es igual a la raíz cuadrada de aproximadamente $(16 \times 10^{-7}) \times (1 \times 10^{-3})$, es decir, alrededor de 4×10^{-5}. Como la $[OH^-]$ está entre 10^{-5} M y 10^{-4} M, la $[H_3O^+]$ está entre 10^{-9} M y 10^{10} M el pH estará entre 9 y 10. La estimación concuerda con el resultado calculado.



Estricnina

PROBLEMA 14.19 Calcule el pH y las concentraciones de todas las especies presentes en una disolución de NH_3 0.40 M ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$).

PROBLEMA 14.20 La estricnina ($C_{21}H_{22}N_2O_2$) es un veneno muy poderoso que se usa para matar roedores; es una base débil que tiene un valor de $K_b = 1.8 \times 10^{-6}$. Calcule el pH de una disolución saturada de estricnina (16 mg/100 mL).

14.13 RELACIÓN ENTRE K_a Y K_b

En las secciones anteriores se explicó que la fuerza de un ácido se puede expresar con su valor de K_a y que la fuerza de una base por su valor de K_b. Para un par conjugado ácido-base, las dos constantes de equilibrio se relacionan de una manera sencilla, lo cual permite calcular una cuando se conoce la otra. Examinemos el par ácido-base conjugado de NH_4^+ y NH_3, por ejemplo, donde K_a se refiere a la transferencia de protones del ácido NH_4^+ al agua, y K_b se refiere a la transferencia de protones del agua a la base, NH_3. La suma de las dos reacciones no es más que la disociación del agua:

$$\cancel{NH_4^+(ac)} + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + \cancel{NH_3(ac)} \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]} = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$\cancel{NH_3(ac)} + H_2O(l) \rightleftharpoons \cancel{NH_4^+(ac)} + OH^-(ac) \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\text{Neta:}\quad 2\,H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OH^-(ac) \qquad K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

La constante de equilibrio para la reacción neta es igual al producto de las constantes de equilibrio para las reacciones que se sumaron:

$$K_a \times K_b = \frac{[H_3O^+]\cancel{[NH_3]}}{\cancel{[NH_4^+]}} \times \frac{\cancel{[NH_4^+]}[OH^-]}{\cancel{[NH_3]}} = [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

$$= (5.6 \times 10^{-10})(1.8 \times 10^{-5}) = 1.0 \times 10^{-14}$$

Lo que acabamos de demostrar en este caso particular es válido en general. *Siempre que se suman las ecuaciones químicas de dos (o más) reacciones para obtener la ecuación de una reacción neta, la constante de equilibrio de la reacción neta es igual al producto de las constantes de equilibrio para las reacciones individuales:*

$$K_{neta} = K_1 \times K_2 \times \cdots$$

Para cualquier par ácido-base conjugado, el producto de la constante de acidez por la constante de basicidad siempre es igual a la constante del producto iónico del agua:

$$K_a \times K_b = K_w$$

Al aumentar la fuerza de un ácido (mayor K_a), la fuerza de su base conjugada disminuye (menor K_b), porque el producto $K_a \times K_b$ permanece constante e igual a 1.0×10^{-14}. Esta relación inversa entre la fuerza de un ácido y la fuerza de su base conjugada se mostró, en forma cualitativa, en la tabla 14.1. Si se toman logaritmos negativos base 10 de ambos lados de la ecuación $K_a \times K_b = K_w$, se llega a otra relación más simple:

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14.00$$

donde $pK_a = -\log K_a$, $pK_b = -\log K_b$ y $pK_w = -\log K_w$.

En las tablas de constantes de equilibrio, como el apéndice C, se suelen anotar K_a o K_b, pero no ambas, porque K_a se calcula fácilmente a partir de K_b y viceversa:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} \qquad \text{y} \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

De igual modo, se puede calcular pK_a a partir de pK_b y viceversa:

$$pK_a = 14.00 - pK_b \qquad \text{y} \qquad pK_b = 14.00 - pK_a$$

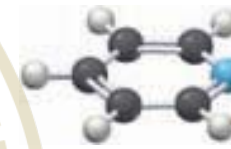
EJEMPLO RESUELTO 14.14

RELACIÓN ENTRE K_a, K_b, pK_a Y pK_b

a) Para la trimetilamina, el valor de $K_b = 6.5 - 10^{-5}$. Calcule K_a para el ion trimetilamonio, $(CH_3)_3NH^+$.

b) Para el HCN, el valor de $K_a = 4.9 \times 10^{-10}$. Calcule K_b para el CN^-.

c) La piridina (C_5H_5N) es un disolvente orgánico que tiene $pK_b = 8.74$. ¿Cuál es el valor de pK_a para el ion piridinio, $C_5H_5NH^+$?



Piridina

ESTRATEGIA

Para calcular K_a a partir de K_b (o viceversa), se emplea la ecuación $K_a = K_w/K_b$ o $K_b = K_w/K_a$. Para calcular pK_a a partir de pK_b, habrá que utilizar la ecuación $pK_a = 14.00 - pK_b$.

SOLUCIÓN

a) Para $(CH_3)_3NH^+$, K_a es la constante de equilibrio para la reacción de disociación de ácido

$$(CH_3)_3NH^+(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + (CH_3)_3N(ac)$$

Como $K_a = K_w/K_b$, K_a de la $(CH_3)_3NH^+$ se puede calcular a partir de K_b de su base conjugada, $(CH_3)_3N$:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{6.5 \times 10^{-5}} = 1.5 \times 10^{-10}$$

b) K_b para CN^- es la constante de equilibrio de la reacción de protonación de la base:

$$CN^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCN(ac) + OH^-(ac)$$

Como $K_b = K_w/K_a$, se puede calcular K_b para CN^- a partir de K_a para su ácido conjugado, HCN:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.9 \times 10^{-10}} = 2.0 \times 10^{-5}$$

c) pK_a para $C_5H_5NH^+$ se puede calcular a partir del pK_b para C_5H_5N:

$$pK_a = 14.00 - pK_b = 14.00 - 8.74 = 5.26$$

PROBLEMA 14.21

a) La piperidina ($C_5H_{11}N$) es una amina que se encuentra en la pimienta negra. Busque el valor de K_b de la piperidina en el apéndice C, y luego calcule K_a para el catión $C_5H_{11}NH^+$.

b) Vea K_a para HClO en el apéndice C, luego calcule K_b para el ClO^-.

c) El valor de pK_a para el ácido fórmico (HCO_2H) es 3.74. ¿Cuál es el valor de pK_b para el ion formiato (HCO_2^-)?



Piperidina

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SCIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

14.14 PROPIEDADES ÁCIDO-BASE DE LAS SALES

Cuando un ácido neutraliza una base (sección 4.1) se forma un compuesto iónico llamado *sal*. Las disoluciones salinas pueden ser neutras, ácidas o básicas, lo que depende de las propiedades ácido-base de los cationes y los aniones que las constituyen (figura 14.9). Como regla general, las sales formadas por la reacción de un ácido fuerte con una base fuerte son neutras; las que se forman por la reacción entre un ácido fuerte con una base débil son ácidas, y las que se forman por la reacción de un ácido débil con una base fuerte son básicas. Es como si dominara la influencia de la parte más fuerte:

Ácido fuerte + **Base fuerte** ⟶ Disolución neutral
Ácido fuerte + Base débil ⟶ **Disolución** ácida
Ácido débil + **Base fuerte** ⟶ **Disolución** básica

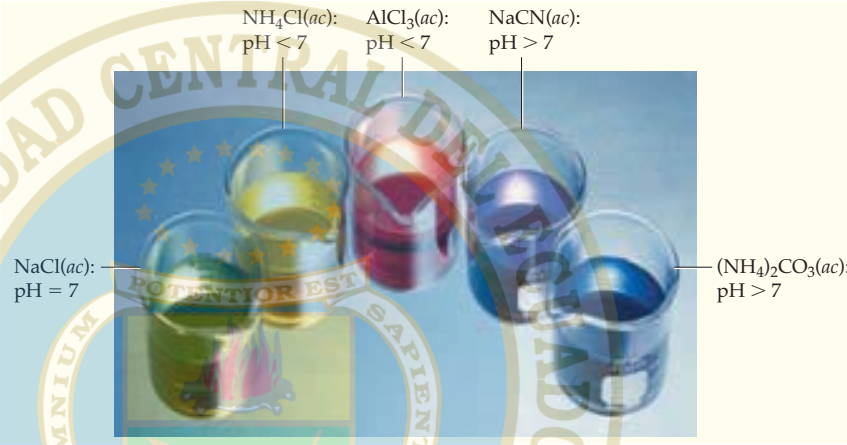


FIGURA 14.9
Disoluciones acuosas (0.010 M) de sales: NaCl, NH_4Cl, $AlCl_3$, NaCN y $(NH_4)_2CO_3$. A cada disolución se agregaron algunas gotas de indicador universal (figura 14.5a).

Sales que producen disoluciones neutras

Algunas sales, como el NaCl, que se forman de una base fuerte (como NaOH) y un ácido fuerte (como HCl), producen disoluciones neutras porque ni el catión ni el anión reaccionan en forma apreciable con el agua para producir iones H_3O^+ u OH^-. Como base conjugada de un ácido fuerte, el Cl^- no tiene tendencia a hacer que la disolución sea básica tomando un protón del agua. Como catión de una base fuerte, el ion hidratado Na^+ sólo tiene una tendencia despreciable para hacer que la disolución sea ácida por transferencia de un protón a una molécula del agua que es el disolvente.

Los siguientes iones no reaccionan en forma apreciable con el agua, sea para producir iones H_3O^+ u OH^-:

- Cationes de bases fuertes:
  Cationes de metal alcalino del grupo 1A (Li^+, Na^+, K^+)
  Cationes alcalinotérreos del grupo 2A (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}), excepto Be^{2+}
- Aniones de ácidos monopróticos fuertes:
  Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^- y ClO_4^-.
  Las sales que sólo contienen esos iones producen disoluciones neutras en agua pura (pH = 7).

Sales que producen disoluciones ácidas

Algunas sales, como el NH_4Cl, que se forman de una base débil (NH_3) y un ácido fuerte (HCl), producen disoluciones ácidas. En esos casos, el anión no es ácido ni base, pero el catión es un ácido débil:

$$NH_4^+(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + NH_3(ac)$$

Las sales de amonio, derivadas de aminas como $[CH_3NH_3]Cl$, $[(CH_3)_2NH_2]Cl$ y $[(CH_3)_3NH]Cl$, producen disoluciones ácidas de la misma manera, porque también

tienen cationes con al menos un protón disociable. El pH de una disolución que contiene un catión ácido se puede calcular con el procedimiento estándar descrito en la figura 14.7. Para una disolución de NH_4Cl 0.10 M, el pH es 5.12. Aunque la reacción de un catión o un anión de una sal con agua para producir iones H_3O^+ u OH^- en ocasiones se llama *reacción de hidrólisis de la sal*, no hay una diferencia fundamental entre una reacción de hidrólisis de una sal y cualquiera otra reacción ácido-base de Brønsted-Lowry.

Otro tipo de catión ácido es el catión hidratado de un ion metálico pequeño con una carga alta, como el Al^{3+}. En disolución acuosa el ion Al^{3+} se une con seis moléculas de agua y forma el catión hidratado $Al(H_2O)_6^{3+}$. Como muestra la figura 14.10, el extremo negativo (oxígeno) de cada molécula dipolar de agua se une con el catión metálico positivo, en tanto que las seis moléculas de agua están en los vértices de un octaedro regular.

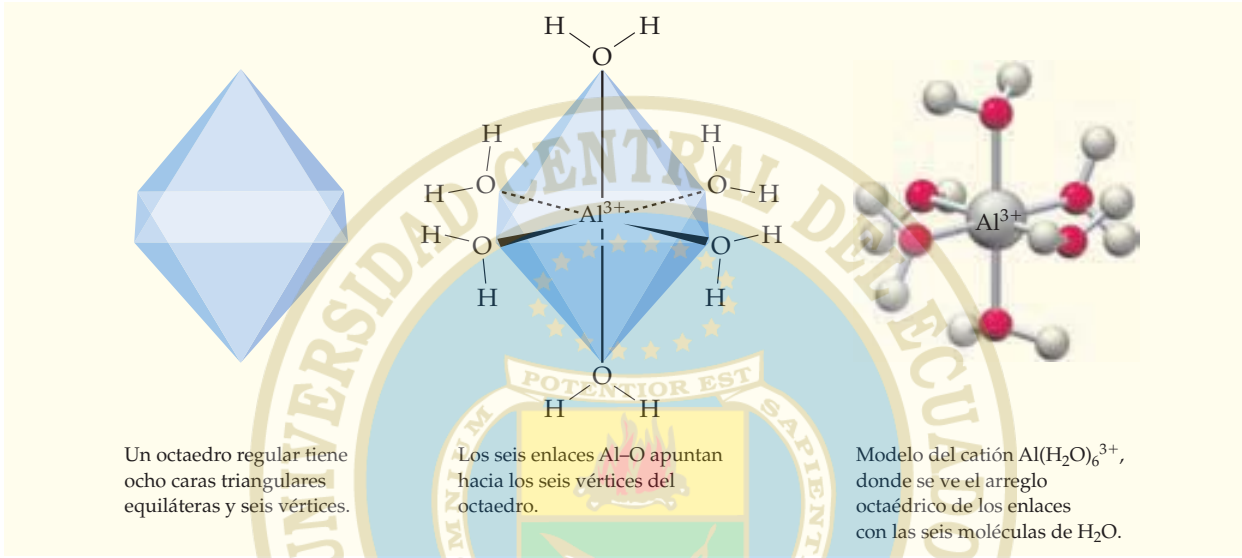
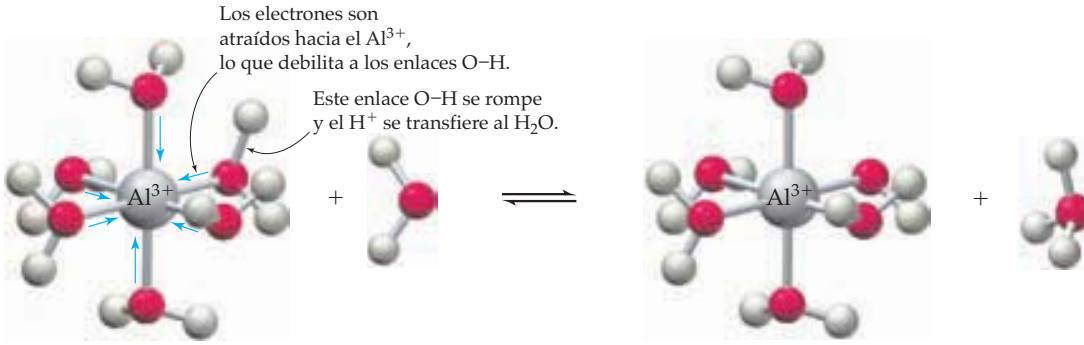


FIGURA 14.10
Estructura octaédrica del catión $Al(H_2O)_6^{3+}$.

Todos los iones metálicos existen como cationes hidratados en disolución acuosa, pero la acidez de esos cationes varía mucho, lo que depende de la carga y del tamaño del ion metálico no hidratado. Debido a la carga (3+) del ion Al^{3+}, los electrones en los enlaces O–H de las moléculas enlazadas de agua son atraídos hacia el ion Al^{3+}. La atracción es fuerte porque el ion Al^{3+} es pequeño, en tanto que los electrones en los enlaces O–H están relativamente cerca del centro de la carga positiva. El resultado es que la densidad electrónica se desplaza de los enlaces O–H hacia el ion Al^{3+}, lo que debilita los enlaces O–H y aumenta su polaridad, lo cual a la vez facilita la transferencia de un protón a una molécula del agua que es el disolvente:



$$Al(H_2O)_6^{3+}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons Al(H_2O)_5(OH)^{2+}(ac) + H_3O^+(ac)$$

La constante de acidez para el $Al(H_2O)_6^{3+}$ es $K_a = 1.4 \times 10^{-5}$, mucho mayor que $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$, lo cual significa que las moléculas de agua en el catión hidratado son donadoras de protones mucho más fuertes que las moléculas libres de agua. De hecho, la acidez del $Al(H_2O)_6^{3+}$ es comparable a la del ácido acético, que tiene $K_a = 1.0 \times 10^{-5}$. En general, la acidez de los cationes hidratados de los grupos representativos aumenta de izquierda a derecha en la tabla periódica, a medida que crece la carga del ion metálico y disminuye el tamaño del ion metálico ($Li^+ < Be^{2+}$; $Na^+ < Mg^{2+} < Al^{3+}$). Los cationes de metales de transición, como Zn^{2+}, Cr^{3+} y Fe^{3+}, también forman disoluciones ácidas; sus valores de K_a se encuentran en la tabla C.2 del apéndice C.

EJEMPLO RESUELTO 14.15

CÁLCULO DEL pH DE UNA DISOLUCIÓN DE UNA SAL ÁCIDA

Calcule el pH de una disolución de $AlCl_3$ 0.10 M; K_a para el $Al(H_2O)_6^{3+}$ es 1.4×10^{-5}.

ESTRATEGIA

Como este problema es parecido a otros anteriores, abreviaremos el procedimiento de la figura 14.7.

SOLUCIÓN

Pasos 1 a 4. Las especies presentes inicialmente son $Al(H_2O)_6^{3+}$ (ácido), Cl^- (inerte) y H_2O (ácido o base). Como el $Al(H_2O)_6^{3+}$ es un ácido mucho más fuerte que el agua ($K_a \gg K_w$), la reacción principal es la disociación del $Al(H_2O)_6^{3+}$:

Reacción principal	$Al(H_2O)_6^{3+}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + Al(H_2O)_5(OH)^{2+}(ac)$		
Concentración en el equilibrio (M)	$0.10 - x$	x	x

Paso 5. El valor de x se obtiene a partir de la ecuación de equilibrio:

$$K_a = 1.4 \times 10^{-5} = \frac{[H_3O^+][Al(H_2O)_5(OH)^{2+}]}{[Al(H_2O)_6^{3+}]} = \frac{(x)(x)}{(0.10 - x)} \approx \frac{x^2}{0.10}$$

$$x = [H_3O^+] = 1.2 \times 10^{-3}\ M$$

Paso 8. $pH = -\log(1.2 \times 10^{-3}) = 2.92$.

Así, el $Al(H_2O)_6^{3+}$ es un ácido mucho más fuerte que el NH_4^+, lo cual concuerda con los colores de los indicadores en la figura 14.9.

PROBLEMA 14.22 Prediga si las siguientes disoluciones salinas son neutras o ácidas; luego calcule el pH de cada una.

a) NH_4Br 0.25 M

b) $ZnCl_2$ 0.40 M; K_a para el $Zn(H_2O)_6^{2+}$ es 2.5×10^{-10}.

Sales que forman disoluciones básicas

Las sales, como el NaCN, derivadas de una base fuerte (NaOH) y un ácido débil (HCN) producen disoluciones básicas. En este caso, el catión no es ácido ni base, pero el anión es una base débil:

$$CN^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCN(ac) + OH^-(ac)$$

Otros aniones con propiedades básicas aparecen en la tabla 14.1; incluyen al NO_2^-, al F^-, al CH_3COO^- y al CO_3^{2-}. El pH de una disolución de una sal básica se calcula con el procedimiento estándar, como se ve en el ejemplo resuelto 14.16.

EJEMPLO RESUELTO 14.16

CÁLCULO DEL pH DE UNA DISOLUCIÓN DE UNA SAL BÁSICA

Calcule el pH de una disolución de NaCN 0.10 M; para el HCN, K_a es 4.9×10^{-10}.

ESTRATEGIA

Se utiliza el procedimiento resumido en la figura 14.7.

SOLUCIÓN

Paso 1. Inicialmente, las especies presentes son Na^+ (inerte), CN^- (base) y H_2O (ácido o base).

Paso 2. Hay dos reacciones posibles de transferencia de protones:

$$CN^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCN(ac) + OH^-(ac) \qquad K_b$$

$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OH^-(ac) \qquad K$$

Paso 3. Como se vio en el ejemplo resuelto 14.14b, $K_b = K_w/(K_a \text{ del HCN}) = 2.0 \times 10^{-5}$. Ya que $K_b \gg K_w$, CN^- es una base más fuerte que H_2O y la reacción principal es la de transferencia de protones, del H_2O al CN^-.

Paso 4.

Reacción principal	$CN^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCN(ac) + OH^-(ac)$		
Concentración en el equilibrio (M)	$0.10 - x$	x	x

Paso 5. El valor de x se obtiene con la ecuación de equilibrio:

$$K_b = 2.0 \times 10^{-5} = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = \frac{(x)(x)}{(0.10 - x)} \approx \frac{x^2}{0.10}$$

$$x = [OH^-] = 1.4 \times 10^{-3}\ M$$

Paso 7.

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.4 \times 10^{-3}} = 7.1 \times 10^{-12}$$

Paso 8. $pH = -\log(7.1 \times 10^{-12}) = 11.15$.

La disolución es básica, lo cual concuerda con el color del indicador de la figura 14.9.

▸ **PROBLEMA 14.23** Calcule el pH de una disolución de $NaNO_2$ 0.20 M; para el HNO_2, K_a es $4.6 - 10^{-4}$.

Sales que contienen cationes ácidos y aniones básicos

Por último, examinemos una sal como el $(NH_4)_2CO_3$, en la que el catión y el anión pueden tener reacciones de transferencia de protones. Como el NH_4^+ es un ácido débil y CO_3^{2-} es una base débil, el pH de una disolución de $(NH_4)_2CO_3$ depende de la fuerza relativa ácida del catión y de la fuerza relativa básica del anión:

$$NH_4^+(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + NH_3(ac) \qquad \text{Fuerza del ácido } (K_a)$$

$$CO_3^{2-}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(ac) + OH^-(ac) \qquad \text{Fuerza de la base } (K_b)$$

Se pueden distinguir tres casos posibles:

- $\boldsymbol{K_a > K_b}$: Si K_a del catión es mayor que K_b del anión, la disolución tendrá un exceso de iones H_3O^+ ($pH < 7$).
- $\boldsymbol{K_a < K_b}$: Si K_a del catión es menor que K_b del anión, la disolución tendrá un exceso de iones OH^- ($pH > 7$).
- $\boldsymbol{K_a \approx K_b}$: Si K_a del catión y K_b del anión son comparables, la disolución tendrá concentraciones aproximadamente iguales de los iones H_3O^+ y OH^- ($pH \approx 7$).

Para determinar si una disolución de $(NH_4)_2CO_3$ es ácida, básica o neutra, se calculan los valores de K_a para NH_4^+ y de K_b para CO_3^{2-}:

$$K_a \text{ para } NH_4^+ = \frac{K_w}{K_b \text{ para } NH_3} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$K_b \text{ para } CO_3^{2-} = \frac{K_w}{K_a \text{ para } HCO_3^-} = \frac{K_w}{K_{a2} \text{ para } H_2CO_3} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5.6 \times 10^{-11}} = 1.8 \times 10^{-4}$$

Como $K_a < K_b$, la disolución es básica (pH > 7), de acuerdo con el color del indicador en la figura 14.9.

En la tabla 14.5 se presenta un resumen de las propiedades ácido-base de algunas sales.

TABLA 14.5 Propiedades ácido-base de algunas sales

Tipo de sal	Ejemplos	Iones que reaccionan con agua	pH de la disolución
Catión de base fuerte; anión de ácido fuerte	NaCl, KNO_3, BaI_2	Ninguno	~7
Catión de base débil; anión de ácido fuerte	NH_4Cl, NH_4NO_3, $[(CH_3)_3NH]Cl$	Catión	<7
Catión pequeño con carga alta; anión de ácido fuerte	$AlCl_3$, $Cr(NO_3)_3$, $Fe(ClO_4)_3$	Catión hidratado	<7
Catión de base fuerte; anión de ácido débil	NaCN, KF, Na_2CO_3	Anión	>7
Catión de base débil; anión de ácido débil	NH_4CN, NH_4F, $(NH_4)_2CO_3$	Catión y anión	< 7 si $K_a > K_b$ >7 si $K_a < K_b$ ~7 si $K_a \approx K_b$

PROBLEMA 14.24 Calcule K_a del catión y K_b del anión en una disolución acuosa de NH_4CN. La disolución ¿es ácida, básica o neutra?

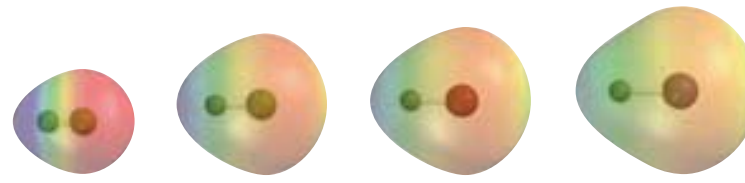
PROBLEMA 14.25 Indique si la disolución de cada una de las siguientes sales es ácida, básica o neutra:

a) KBr **b)** $NaNO_2$ **c)** NH_4Br **d)** $ZnCl_2$ **e)** NH_4F

14.15 FACTORES QUE AFECTAN LA FUERZA DE LOS ÁCIDOS

¿Por qué un ácido es más fuerte que otro? Aunque es complicado hacer un análisis completo de los factores que determinan la fuerza de un ácido, el grado de disociación de un ácido HA está determinado con frecuencia por la fuerza y la polaridad del enlace H–A. La **fuerza del enlace H–A**, como vimos en la sección 8.11, se debe a la entalpía necesaria para disociar HA en un átomo de H y uno de A. La polaridad del enlace H–A se incrementa al aumentar la electronegatividad de A y se relaciona con la facilidad de la transferencia de un electrón de un átomo de H a un átomo de A para formar un catión H^+ y un anión A^-. En general, cuanto más débil y más polar es el enlace H-A, más fuerte será el ácido.

Primero examinaremos los hidrácidos: HF, HCl, HBr y HI. Los **mapas de potencial electrostático** (sección 7.4) indican que todas esas moléculas son polares y que el átomo de halógeno es abundante en electrones (rojo), mientras que el átomo de H es escaso en electrones (azul). La variación de polaridad en esta serie es, sin embargo, mucho menos importante que la variación en la fuerza del enlace, que decrece en forma marcada, de 567 kJ/mol para el HF hasta 299 kJ/mol para el HI.



Recuerde...

La **fuerza de un enlace** se mide con la energía de disociación de enlace; para un enlace H–A, es igual a $\Delta H°$ para la reacción $HA(g) \rightarrow H(g) + A(g)$.

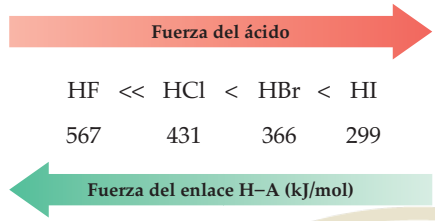
(Sección 8.11)

Recuerde...

En los **mapas de potencial electrostático** se usan colores para indicar la distribución electrónica calculada en una molécula. Las regiones con abundancia de electrones están en rojo y las regiones escasas en electrones, en azul. Las regiones intermedias pueden ser amarillas, anaranjadas o verdes.

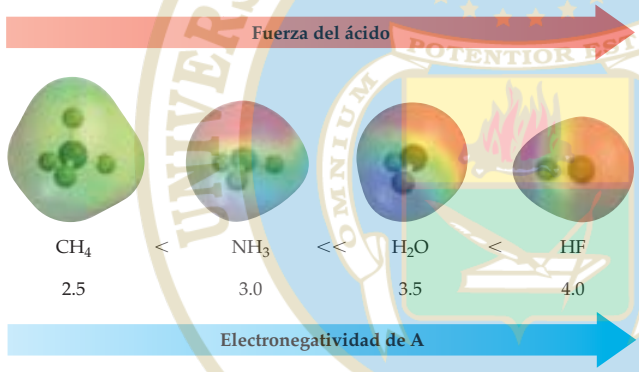
(Sección 7.4)

En general, para los ácidos binarios de elementos en el mismo grupo de la tabla periódica, la fuerza del enlace H–A es el factor más importante para determinar la acidez. La fuerza del enlace H–A decrece, en general, al aumentar el tamaño del elemento A hacia abajo de un grupo, de manera que la acidez se incrementa. Para HA (A = F, Cl, Br o I), por ejemplo, el tamaño de A aumenta desde el F hasta el I, entonces la fuerza del enlace disminuye y la acidez se incrementa desde el HF hasta el HI. El ácido fluorhídrico es un ácido débil ($K_a = 3.5 \times 10^{-4}$), mientras que el HCl, el HBr y el HI son ácidos fuertes.



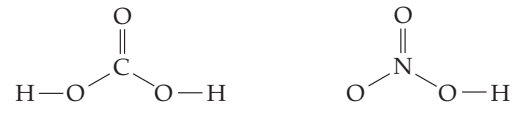
Como otro ejemplo de este efecto, el H_2S ($K_{a1} = 1.0 \times 10^{-7}$) es un ácido más fuerte que el H_2O.

Para los ácidos binarios de elementos del mismo periodo de la tabla periódica, los cambios en la fuerza del enlace H–A son menores y la polaridad del enlace H–A es el factor más importante para determinar de la fuerza de los ácidos. Las fuerzas de los ácidos binarios de elementos del segundo periodo, por ejemplo, aumenta a medida que lo hace la electronegatividad de A:

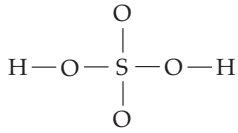


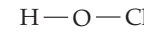
Como se ve en los mapas de potencial electrostático, el enlace C–H es relativamente no polar y el metano no tiene tendencia a disociarse en el agua para formar iones H_3O^+ y CH_3^-. El enlace N–H es más polar, pero la disociación del NH_3 para formar iones H_3O^+ y NH_2^- sigue siendo despreciable. Sin embargo, el agua y el ácido fluorhídrico son ácidos cada vez más fuertes. Las tendencias periódicas en la fuerza de los ácidos binarios se resumen en la figura 14.11.

Los oxoácidos (u oxiácidos), como el H_2CO_3, el HNO_3, el H_2SO_4 y el HClO, tienen la fórmula general H_nYO_m, donde Y es un átomo no metálico, como C, N, S o Cl, en tanto n y m son enteros. El átomo Y siempre está unido a uno o más grupos hidroxilo y puede enlazarse, además, con uno o más átomos de oxígeno:


Ácido carbónico

Ácido nítrico


Ácido sulfúrico


Ácido hipocloroso

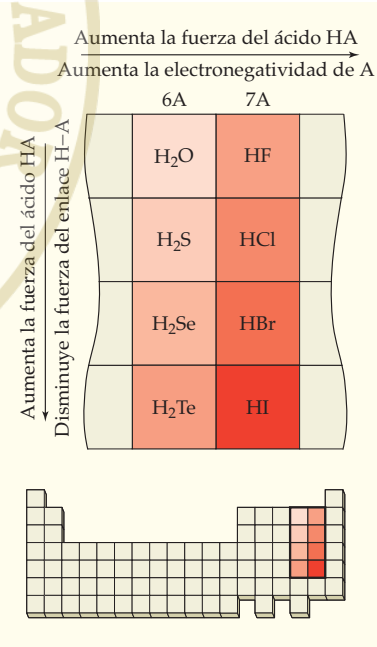
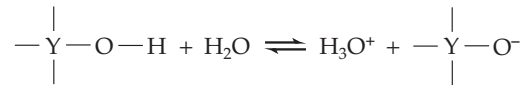
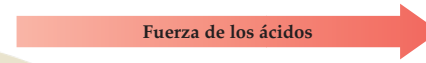


FIGURA 14.11
La fuerza de un ácido binario HA aumenta de izquierda a derecha en la tabla periódica, al incrementarse la electronegatividad de A, y de arriba hacia abajo, al disminuir la fuerza del enlace H–A.

En vista de que la disociación de un oxiácido requiere la ruptura de un enlace O–H, cualquier factor que debilite ese enlace, o aumente su polaridad, hace que la fuerza del ácido se incremente. Dos de esos factores son la electronegatividad y el número de oxidación de Y en la reacción general



- Para oxoácidos que contienen el mismo número de grupos OH y de átomos de O, la fuerza del ácido aumenta a medida que lo hace la electronegatividad de Y. Por ejemplo, la fuerza de los hidrácidos HOY (Y = Cl, Br o I) se incrementa a medida que lo hace la electronegatividad del halógeno:



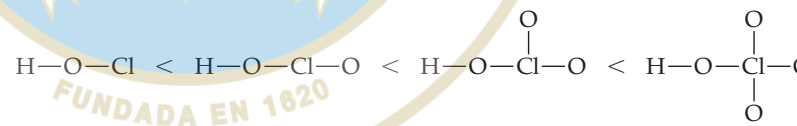
	H–O–I	<	H–O–Br	<	H–O–Cl
Constante de acidez, K_a	2.3×10^{-11}		2.0×10^{-9}		3.5×10^{-8}
Electronegatividad	2.5		2.8		3.0



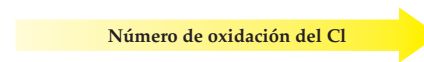
A medida que el halógeno se hace más electronegativo, la densidad electrónica se desplaza del enlace O–H hacia el halógeno, entonces se debilita ese enlace y aumenta su polaridad. El resultado es que el protón se transfiere con más facilidad a una molécula de agua, de manera que se incrementa la fuerza del ácido.

- Para oxoácidos que contienen el mismo átomo Y, pero diferente número de átomos de oxígeno, la fuerza aumenta a medida que lo hace el número de oxidación de Y. A la vez, el número de oxidación de Y se incrementa a medida que lo hace el número de átomos de oxígeno. Este efecto se ilustra con los oxoácidos del cloro:





Nombre del ácido	Hipocloroso	Cloroso	Clórico	Perclórico
Constante de acidez, K_a	3.5×10^{-8}	1.2×10^{-2}	~1	Muy grande
Número de oxidación del Cl	+1	+3	+5	+7



Al aumentar el número de átomos de O en el $HClO_m$, una mayor densidad electrónica se desplaza del átomo de Cl hacia los átomos de O más electronegativos. La carga positiva en el átomo de Cl se incrementa; en consecuencia, aumenta su número de oxidación. La mayor carga positiva en el átomo de Cl atrae una mayor densidad electrónica desde el enlace O-H, debilitando ese enlace y aumentando su polaridad. El resultado es que el protón se transfiere con más facilidad a una molécula de agua. [Recuerde que es el mismo efecto de carga que se describió en la sección 14.14 para el $Al(H_2O)_6^{3+}$.]

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

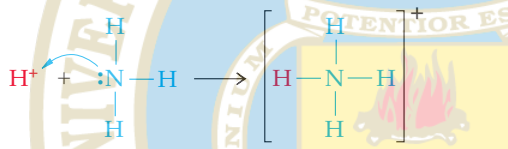
Otro factor que afecta la fuerza de los oxoácidos es la estabilidad relativa de los oxoaniones correspondientes. El anión ClO_m^- es más estable a medida que aumenta el número de átomos de O en la serie $ClO^- < ClO_2^- < ClO_3^- < ClO_4^-$, porque un mayor número de átomos electronegativos de O pueden acomodar mejor a la carga negativa del anión. A medida que se incrementa la estabilidad del anión, el ácido correspondiente tiene mayor tendencia a disociarse. El aumento de la fuerza al incrementarse el número de átomos de O se ilustra también con los oxoácidos del azufre: el H_2SO_4 es un ácido más fuerte que el H_2SO_3.

PROBLEMA 14.26 Indique cuál es el ácido más fuerte en los siguientes pares:

a) H_2S o H_2Se **b)** HI o H_2Te
c) HNO_2 o HNO_3 **d)** H_2SO_3 o H_2SeO_3

14.16 ÁCIDOS Y BASES DE LEWIS

En 1923, el mismo año en el que Brønsted y Lowry definieron los ácidos y las bases en términos de sus propiedades donadoras y aceptoras de protones, el químico estadounidense G. N. Lewis propuso un concepto todavía más general de ácidos y bases. Lewis notó que cuando una base acepta un protón, lo hace compartiendo un par de electrones con ese protón, lo cual forma un nuevo enlace covalente. Con el amoniaco como ejemplo, la reacción se puede escribir en el siguiente formato, en el que la flecha curvada representa la donación del par electrónico sin compartir del nitrógeno para formar un enlace con el H^+:



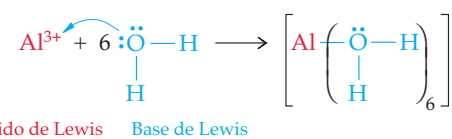
En esta reacción el protón se comporta como un receptor de pares de electrones, en tanto que la molécula de amoniaco se comporta como un donador de pares de electrones. En consecuencia, la definición de Lewis para ácidos y bases establece que un *ácido de Lewis* es un receptor de pares de electrones, y una *base de Lewis* es un donador de pares de electrones.

Ácido de Lewis Un aceptor de par de electrones

Base de Lewis Un donador de par de electrones

Como todos los protones pueden aceptar un par de electrones no compartido y todos los donadores de pares de electrones pueden aceptar un protón, las definiciones de Lewis y de Brønsted-Lowry de una base sólo son distintas maneras de examinar la misma propiedad. Todas las bases de Lewis son bases de Brønsted-Lowry, así como todas las bases de Brønsted-Lowry son bases de Lewis. Sin embargo, la definición de un ácido de Lewis es bastante más general que la definición de un ácido de Brønsted-Lowry. Los ácidos de Lewis no sólo incluyen al H^+, sino también otros cationes y moléculas neutras con orbitales de valencia vacíos, que pueden aceptar un par de electrones donados por una base de Lewis.

Los ejemplos comunes de ácidos de Lewis son los iones metálicos, como el Al^{3+} y el Cu^{2+}. Por ejemplo, la hidratación del ion Al^{3+} es una reacción ácido-base de Lewis, donde cada una de las seis moléculas de H_2O dona un par de electrones al Al^{3+} para formar el catión hidratado $Al(H_2O)_6^{3+}$:



De igual manera, la reacción del ion Cu^{2+} con amoniaco es una reacción ácido-base de Lewis, donde cada una de las cuatro moléculas de NH_3 dona un par de electrones al Cu^{2+} para formar el ion $Cu(NH_3)_4^{2+}$ de color azul profundo (figura 14.12).

$$Cu^{2+} + 4\,:NH_3 \longrightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}$$

Ácido de Lewis — Base de Lewis



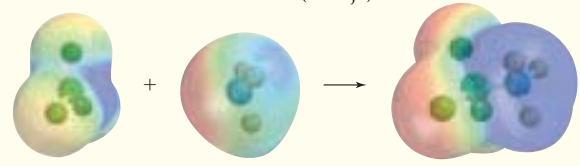
a) $Cu^{2+}(ac)$, azul claro **b)** La adición de $NH_3(ac)$ a a) forma un precipitado azul claro de $Cu(OH)_2$. **c)** La adición de $NH_3(ac)$ en exceso a a) o a b) produce el ion $Cu(NH_3)_4^{2+}$, que es de color azul oscuro.

FIGURA 14.12
La adición de amoniaco acuoso a una disolución de ion $Cu^{2+}(ac)$ es una reacción ácido-base de Lewis.

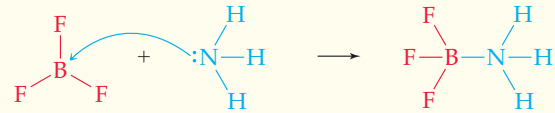
Como ejemplos de ácidos neutros de Lewis están los halogenuros de los elementos del grupo 3A, como el BF_3. El trifluoruro de boro es un gas incoloro y un excelente ácido de Lewis, porque el átomo de boro en la molécula trigonal plana de BF_3 está rodeado sólo por seis electrones de valencia (figura 14.13). El átomo de boro usa tres orbitales híbridos sp^2 para unirse a los tres átomos de F y tiene un orbital de valencia $2p$ vacío, que puede aceptar un par de electrones de una base de Lewis, como el NH_3. En los mapas de potencial electrostático se muestra al átomo de B (en azul) escaso de electrones y al átomo de N (en rojo) abundante en electrones. En el producto, llamado *aducto ácido-base*, el átomo de boro ha adquirido un octeto de electrones estable.

Otros ejemplos de ácidos neutros de Lewis son los óxidos de no metales como el CO_2, el SO_2 y el SO_3. Por ejemplo, la reacción de SO_3 con agua se puede considerar como reac-

Los mapas de potencial electrostático muestran que el átomo de B es escaso en electrones (en azul) y que el átomo de N es abundante en electrones (en rojo).



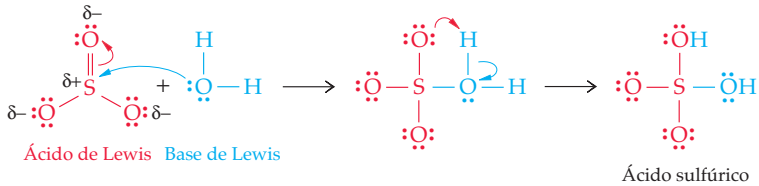
La geometría en torno al boro cambia de trigonal plana, en el BF_3, a tetraédrica en el aducto. Tanto el boro como el nitrógeno usan orbitales híbridos sp^3 en el aducto.



Ácido de Lewis — Base de Lewis — Aducto ácido-base

FIGURA 14.13
Reacción del BF_3, un ácido de Lewis, con el NH_3, una base de Lewis.

ción ácido-base de Lewis, donde el SO_3 acepta un par no compartido de electrones de una molécula de agua:



Como los enlaces azufre-oxígeno son polares y existe una carga parcial positiva (*d*+) sobre el átomo de S que es menos electronegativo, este átomo atrae un par de electrones del H_2O. La formación de un enlace del átomo de O del agua con el átomo de S en el primer paso se favorece por el desplazamiento de un par de electrones compartidos hacia el oxígeno. En el segundo paso, un protón se mueve de un átomo de oxígeno del agua a otro átomo de oxígeno del SO_3, lo que produce ácido sulfúrico (H_2SO_4).

EJEMPLO RESUELTO 14.17

IDENTIFICACIÓN DE ÁCIDOS Y BASES DE LEWIS

En cada una de las siguientes reacciones identifique el ácido y la base de Lewis.

a) $CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$

b) $B(OH)_3 + OH^- \rightarrow B(OH)_4^-$

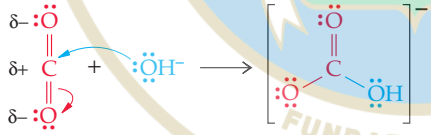
c) $6\,CN^- + Fe^{3+} \rightarrow Fe(CN)_6^{3-}$

ESTRATEGIA

Para identificar el ácido y la base de Lewis, se determina qué molécula o qué ion puede aceptar un par de electrones (ácido de Lewis), y cuál puede donar un par de electrones (base de Lewis).

SOLUCIÓN

a) El átomo de carbono del O=C=O tiene una carga parcial positiva (*δ*+), porque el oxígeno es más electronegativo que el carbono. En consecuencia, el átomo de carbono atrae un par de electrones del OH^-. La formación de un enlace covalente de OH^- al CO_2 es favorecida por un desplazamiento de un par de electrones compartido hacia el oxígeno:



El ácido de Lewis (aceptor de pares de electrones) es el CO_2; la base de Lewis (el donador de par de electrones) es el OH^-.

b) El ácido bórico H_3BO_3, que es un ácido de Lewis, es un ácido débil y un antiséptico moderado que se usa en los líquidos para lavados de ojos. El átomo de boro en el H_3BO_3 tiene un orbital de valencia vacío, y completa su octeto aceptando un par de electrones de la base de Lewis, OH^-.

c) El ácido de Lewis es el Fe^{3+} y la base de Lewis es el CN^-. Cada uno de los seis iones $:C\equiv N:^-$ se une al ion Fe^{3+} donando un par de electrones no compartido del átomo de C.

PROBLEMA 14.27 En cada una de las siguientes ecuaciones, indique cuál es el ácido de Lewis y cuál es la base de Lewis.

a) $AlCl_3 + Cl^- \rightarrow AlCl_4^-$

b) $2\,NH_3 + Ag^+ \rightarrow Ag(NH_3)_2^+$

c) $SO_2 + OH^- \rightarrow HSO_3^-$

d) $6\,H_2O + Cr^{3+} \rightarrow Cr(OH_2)_6^{3+}$

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 14.28 Para la siguiente reacción ácido-base de Lewis, dibuje estructuras electrónicas de punto para los reactivos y los productos; use la notación de flechas curvadas para representar la donación de un par no compartido de electrones de la base de Lewis al ácido de Lewis.

$$BeCl_2 + 2\,Cl^- \longrightarrow BeCl_4^{2-}$$

Interludio

Lluvia ácida

El problema de la lluvia ácida se ha convertido en uno de los asuntos ambientales más importantes en la actualidad. Las causas y los efectos de la lluvia ácida se conocen bien. El problema es qué hacer al respecto.

Cuando el agua que se ha evaporado de mares y lagos se condensa y forma gotas de lluvia, disuelve pequeñas cantidades de los gases atmosféricos. En condiciones normales, la lluvia es ligeramente ácida con un pH cercano a 5.6, debido al CO_2 disuelto. Sin embargo, en décadas recientes, la acidez del agua de lluvia en muchas áreas industrializadas del mundo ha aumentado en un factor mayor a 100, hasta alcanzar un pH entre 3 y 3.5.

La causa principal de la lluvia ácida es la contaminación industrial y automovilística. Cada año, en los países industrializados, las grandes centrales eléctricas y las fundidoras —donde se queman combustibles fósiles con contenido de azufre— emiten millones de toneladas de dióxido de azufre (SO_2) gaseoso a la atmósfera, donde una parte se oxida al contacto con el aire y produce trióxido de azufre (SO_3). A continuación, los óxidos de azufre se disuelven en la lluvia y forman ácido sulfuroso y ácido sulfúrico diluidos:

$$SO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_3(ac) \qquad \text{Ácido sulfuroso}$$
$$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(ac) \qquad \text{Ácido sulfúrico}$$

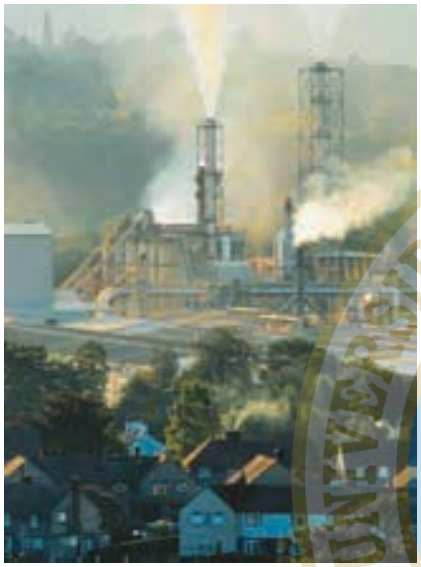
Los óxidos de nitrógeno producidos en la reacción de N_2 con O_2 a alta temperatura en las plantas donde se quema carbón y en los motores de los automóviles agravan el problema. El dióxido de nitrógeno (NO_2) reacciona con el agua para formar ácido nítrico diluido (HNO_3) y óxido nítrico (NO):

$$3\,NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,HNO_3(ac) + NO(g)$$

Después, el NO se oxida a NO_2 por el oxígeno atmosférico, por lo que la reacción del NO_2 resultante con agua produce todavía más HNO_3.

Los óxidos de azufre y de nitrógeno siempre han estado presentes en la atmósfera; se producen en fuentes naturales como volcanes y relámpagos, pero su cantidad ha aumentado en forma notable durante el último siglo por la industrialización.

Muchos procesos en la naturaleza requieren un equilibrio de pH tan delicado que se alteran en forma drástica ante la variación en el pH de la lluvia. El agua de miles de lagos de la región de Adirondack, al norte del estado de Nueva York, Estados Unidos, y en el sureste de Canadá, se ha vuelto tan ácida que han desaparecido todos los peces. En Europa Central y Oriental se han presentado muertes masivas de árboles cuando la lluvia



▲ Las fábricas que queman carbón y petróleo —materiales que contienen azufre— descargan grandes cantidades de óxidos de azufre a la atmósfera; esto ocasiona la lluvia ácida.



Una estatua de mármol que lentamente se disuelve por la reacción del carbonato de calcio con la lluvia ácida.



Un investigador examina ramas de árboles dañados por la lluvia ácida en Mount Mitchell, Carolina del Norte, Estados Unidos.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

ácida disminuye el pH del suelo y lixivia los nutrientes de las hojas. Incontables estatuas de mármol se disuelven lentamente en la medida que su carbonato de calcio es atacado por la lluvia ácida.

$$CaCO_3(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

También la lluvia ácida contribuye a la muerte de los peces, al disolver Al^{3+} de las rocas y llevarlo a los lagos. Aunque los lagos son ácidos, las branquias de los peces son básicas porque los peces excretan desechos nitrogenados, como el NH_3, por sus branquias. Entonces, el Al^{3+} se precipita como $Al(OH)_3$ y tapa las branquias:

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$

$$Al^{3+}(ac) + 3\,OH^-(ac) \longrightarrow Al(OH)_3(s)$$

Por fortuna, en años recientes se han reducido mucho las emisiones ácidas de los automóviles y de las centrales eléctricas. Por otro lado, las emisiones de óxido de nitrógeno han disminuido gracias a que se ha logrado equipar a los automóviles con convertidores catalíticos (sección 12.14), equipos que catalizan la descomposición de los óxidos de nitrógeno en N_2 y O_2. Asimismo, se han reducido las emisiones de dióxido de azufre en las centrales eléctricas porque dan tratamiento a los productos de la combustión antes de emitir los gases por las chimeneas. En este proceso se agrega una suspensión acuosa de cal (CaO) a la cámara de combustión y a la chimenea. La cal reacciona con el SO_2 y forma sulfito de calcio ($CaSO_3$):

$$CaO(s) + SO_2(g) \longrightarrow CaSO_3(s)$$

Por desgracia, ese tratamiento es costoso y como el $CaSO_3$ no tiene aplicaciones comerciales, se desecha enterrándolo en lugares destinados para ello. Queda mucho trabajo por hacer en relación con los métodos para controlar las emisiones ácidas, porque el problema se volverá más grave a medida que se agoten las fuentes de carbón bajas en azufre y las centrales eléctricas se vean forzadas a recurrir a fuentes de carbón rico en azufre, que son más abundantes.

Los esfuerzos actuales de investigación y desarrollo se centran en la *gasificación del carbón*, método prometedor para producir energía eléctrica casi con cero emisiones perjudiciales. En un gasificador de este tipo, el carbón se trata con vapor de agua y oxígeno a alta temperatura y presión, por lo que se produce una mezcla gaseosa de hidrógeno y monóxido de carbono, junto con metano y dióxido de carbono. La combustión de esta mezcla, un combustible sintético, se aprovecha para impulsar turbinas de gas y de vapor, que a la vez generan electricidad. Como el azufre y otras impurezas se pueden eliminar de la corriente gaseosa antes de su combustión, se reduce al mínimo la contaminación del aire. Además, en comparación con las plantas convencionales de carbón, las plantas con gasificación de carbón contribuirían menos al calentamiento global, porque el dióxido de carbono se podría capturar con más facilidad para su almacenamiento subterráneo. Sin embargo, las empresas eléctricas están adoptando con lentitud esta tecnología debido a lo costoso de la construcción de las plantas gasificadoras de carbón.

PROBLEMA 14.29 La reacción de la cal (CaO) con SO_2 en el lavador de una central eléctrica es una reacción ácido-base de Lewis. Explique por qué.

PROBLEMA 14.30 ¿Cuál es el pH de 1.00 L de agua de lluvia en la que se han disuelto 5.47 mg de NO_2? Suponga que todo el NO_2 reaccionó con el agua y formó ácido nítrico.

RESUMEN

De acuerdo con la teoría de Arrhenius, los ácidos (HA) son sustancias que se disocian en agua para producir $H^+(ac)$, y las bases (MOH) son sustancias que se disocian y producen $OH^-(ac)$. La **teoría de Brønsted-Lowry** es más general; define a un ácido como un donador de protones, a una base como un receptor de protones y a una reacción ácido-base como una reacción de transferencia de protones. Ejemplos de ácidos de Brønsted-Lowry son el HCl, el NH_4^+ y el HSO_4^-. Ejemplos de bases de Brønsted-Lowry son el OH^-, el F^- y el NH_3.

Un **ácido fuerte** HA está disociado casi en un 100%, mientras que un **ácido débil** HA sólo está parcialmente disociado y existe como una mezcla en equilibrio de HA, H_3O^+ y A^-:

$$HA(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + A^-(ac)$$

La fuerza de un ácido (HA) y la fuerza de su **base conjugada** (A^-) tienen una relación inversa. El ion H_3O^+, un protón hidratado, se llama **ion hidronio**.

El agua, que puede actuar como ácido y también como base, experimenta la reacción de disociación $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$. En el agua pura a 25 °C, $[H_3O^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}$ M. La **constante del producto iónico del agua**, K_w, se define como $K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$. La acidez de una disolución acuosa se expresa con la escala de **pH**, donde $pH = -\log[H_3O^+]$. Las disoluciones ácidas tienen un pH < 7, las disoluciones básicas tienen un pH > 7 y en las disoluciones neutras el pH = 7. El pH de una diso-lución se puede determinar con un **indicador ácido-base** o con un pH-metro. El grado de disociación de un ácido débil HA se mide por su **constante de acidez, K_a:**

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Los **ácidos polipróticos** contienen más de un protón disociable y se disocian en forma escalonada. Como las constantes de disociación parcial decrecen en el orden $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$, casi todo el H_3O^+ en una disolución de un ácido poliprótico proviene de la primera etapa de disociación.

El grado de disociación de una base débil B se mide con su **constante de basicidad, K_b:**

$$B(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons BH^+(ac) + OH^-(ac) \qquad K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Como ejemplos de bases débiles están el NH_3 y sus derivados, llamados *aminas*. Para cualquier par ácido-base conjugado, (K_a del ácido) × (K_b de la base) = K_w.

Las disoluciones acuosas de las sales pueden ser neutras, ácidas o básicas, dependiendo de las propiedades ácido-base de los iones componentes. Los cationes de los grupos 1A y 2A (excepto el Be^{2+}) y los aniones que son bases conjugadas de ácidos fuertes, como el Cl^-, no reaccionan en forma apreciable con el agua para producir iones H_3O^+ u OH^-. Los cationes que son ácidos conjugados de bases débiles, como el NH_4^+ y los cationes hidratados de iones metálicos pequeños altamente cargados, como el Al^{3+}, producen disoluciones ácidas. Los aniones que son bases conjugadas de ácidos débiles, como el CN^-, producen disoluciones básicas.

La fuerza de un ácido binario HA aumenta al disminuir la fuerza del enlace H–A y aumentar la polaridad de ese enlace. La fuerza de un oxoácido, H_nYO_m (Y = C, N, S, Cl), se incrementa al aumentar la electronegatividad y el número de oxidación del átomo Y.

Un **ácido de Lewis** es un aceptor de pares de electrones y una **base de Lewis** es un donador de pares de electrones. Entre los ácidos de Lewis no sólo está el H^+, sino también otros cationes y moléculas neutras que pueden aceptar un par de electrones de una base de Lewis. Son ejemplos de ácidos de Lewis el Al^{3+}, el Cu^{2+}, el BF_3, el SO_3 y el CO_2.

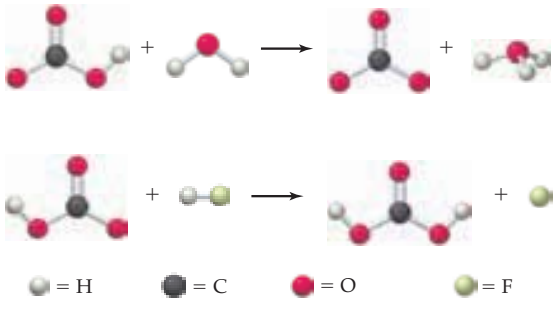
TÉRMINOS CLAVE

ácido conjugado *544*
ácido de Arrhenius *544*
ácido de Brønsted-Lowry *544*
ácido de Lewis *579*
ácido débil *547*
ácido diprótico *555*
ácido fuerte *547*
ácido monoprótico *555*
ácido poliprótico *565*
base conjugada *544*
base de Arrhenius *544*
base de Brønsted-Lowry *544*
base de Lewis *579*
constante de acidez (K_a) *557*
constante de basicidad (K_b) *568*
constante del producto iónico del agua (K_w) *550*
disociación del agua *550*
indicador ácido-base *553*
ion hidronio, H_3O^+ *544*
par ácido-base conjugado *544*
pH *552*
porcentaje de disociación *564*
reacción principal *560*
reacción secundaria *560*
teoría de Brønsted-Lowry *544*

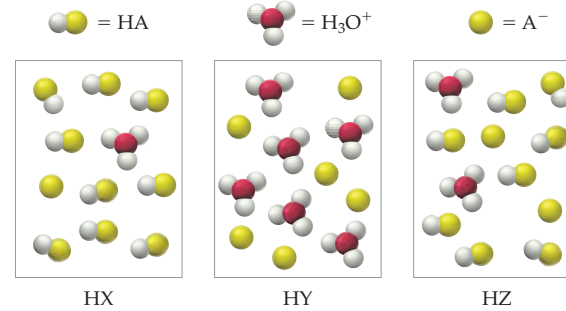
PROBLEMAS DE CONCEPTOS CLAVE

Los problemas 14.1 a 14.30 están dentro del capítulo.

14.31 En cada una de las siguientes reacciones, identifique los ácidos y las bases de Brønsted-Lowry:

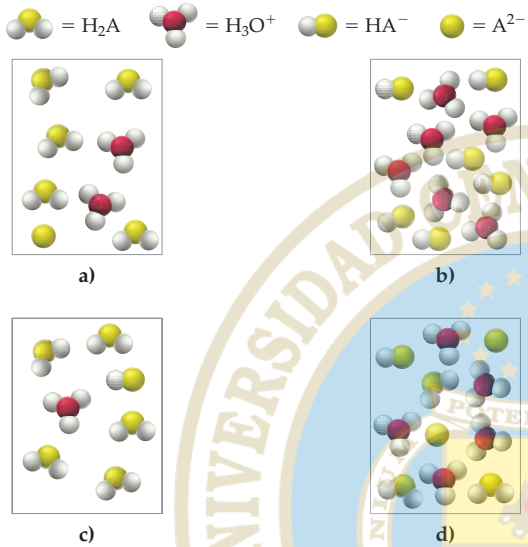


14.32 Las siguientes figuras representan disoluciones acuosas de tres ácidos HA (A = X, Y o Z); se omitieron las moléculas de agua para mayor claridad:

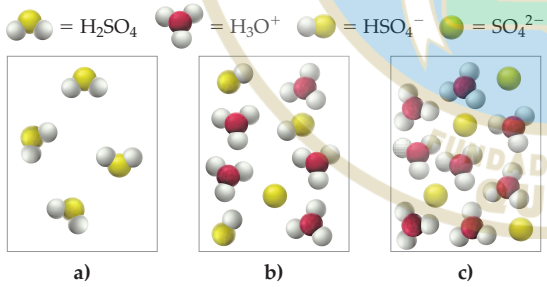


a) ¿Cuál es la base conjugada de cada ácido?
b) Ordene los tres ácidos en forma creciente de fuerza.
c) ¿Cuál ácido es un ácido fuerte, si lo hay?
d) ¿Cuál ácido tiene el menor valor de K_a?
e) ¿Cuál es el porcentaje de disociación en la disolución de HZ?

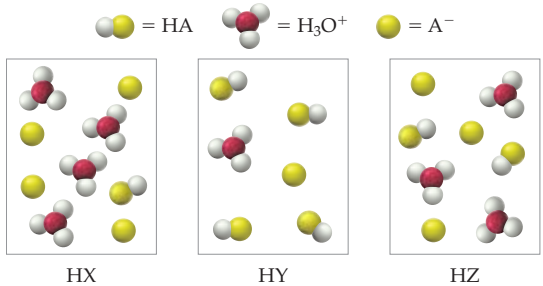
14.33 ¿Cuál de las siguientes figuras representa una disolución de un ácido diprótico débil H_2A? (Se omitieron las moléculas de agua para mayor claridad.) ¿Cuáles figuras representan un caso imposible? Explique por qué.



14.34 ¿Cuál de las siguientes figuras representa mejor una disolución acuosa de ácido sulfúrico? Explique por qué. (Se omitieron las moléculas de agua para mayor claridad.)

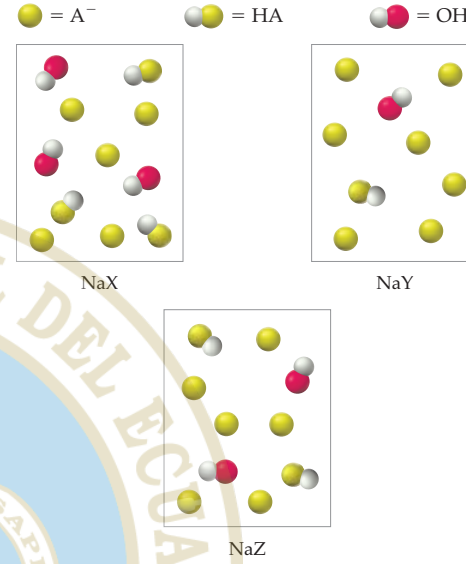


14.35 Las siguientes figuras representan disoluciones acuosas de tres ácidos HA (A = X, Y o Z); se omitieron las moléculas de agua para mayor claridad:



a) ¿Cuál base conjugada (A^- = X^-, Y^- o Z^-) tiene el mayor valor de K_b?
b) ¿Cuál ion A^- es la base más débil?

14.36 Las siguientes figuras representan disoluciones de tres sales NaA (A^- = X^-, Y^- o Z^-); se omitieron las moléculas de agua y los iones sodio para mayor claridad:



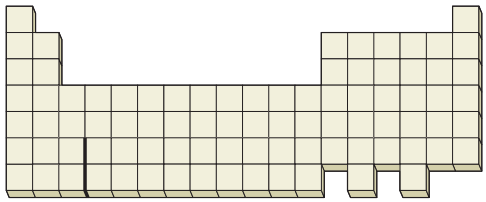
a) Acomode los tres aniones A^- en orden creciente de basicidad.
b) ¿Cuál anión A^- tiene el ácido conjugado más fuerte?
c) ¿Cuál anión A^- tiene el menor valor de pK_b?
d) ¿Por qué cada figura contiene la misma cantidad de moléculas de HA y de aniones OH^-?

14.37 La siguiente figura representa al catión metálico hidratado $M(H_2O)_6^{n+}$, donde n = 1, 2 o 3.



a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción del $M(H_2O)_6^{n+}$ con agua y la ecuación de equilibrio para esa reacción.
b) La constante de equilibrio ¿aumenta, disminuye o permanece igual al incrementar el valor de n? Explique por qué.
c) ¿Cuál ion $M(H_2O)_6^{n+}$ (n = 1, 2 o 3) es el ácido más fuerte y cuál tiene la base conjugada más fuerte?

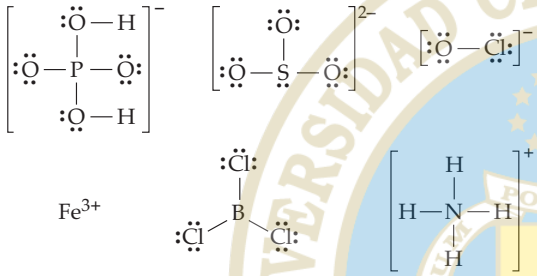
14.38 Localice al azufre, selenio, cloro y bromo en la tabla periódica:



a) ¿Cuál ácido binario (H_2S, H_2Se, HCl o HBr) es el más fuerte? ¿Cuál es el más débil? Explique por qué.

b) ¿Cuál oxoácido (H_2SO_3, H_2SeO_3, $HClO_3$ o $HBrO_3$) es el más fuerte? ¿Cuál es el más débil? Explique por qué.

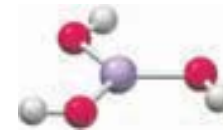
14.39 Examine las estructuras electrónicas de puntos de las moléculas y de los siguientes iones:



a) ¿Cuáles de esas moléculas y iones se pueden comportar como ácido de Brønsted-Lowry? ¿Cuáles lo hacen como base de Brønsted-Lowry?

b) ¿Cuáles se pueden comportar como ácido de Lewis? ¿Cuáles como base de Lewis?

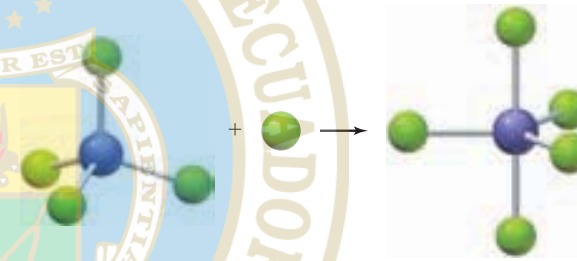
14.40 El ácido bórico (H_3BO_3) es un ácido monoprótico débil que produce iones H_3O^+ en agua. Se podría comportar como ácido de Brønsted-Lowry o como ácido de Lewis.



a) Escriba una ecuación balanceada para su reacción con el agua, donde el H_3BO_3 se comporte como un ácido de Brønsted-Lowry.

b) Escriba una ecuación balanceada de su reacción con el agua, donde el H_3BO_3 se comporte como un ácido de Lewis. *Sugerencia:* Considere que uno de los productos de la reacción contiene un átomo de boro tetraédrico.

14.41 La reacción de PCl_4^+ con Cl^- es una reacción ácido-base de Lewis. Dibuje estructuras electrónicas de puntos para los reactivos y productos, luego use la notación de flechas curvadas (sección 14.16) para representar la donación de un par no compartido de electrones de la base de Lewis al ácido de Lewis.



PROBLEMAS POR SECCIONES

Conceptos ácido-base (secciones 14.1 y 14.2)

14.42 Escriba tres ejemplos de moléculas o iones que sean bases de Brønsted-Lowry, pero que no sean bases de Arrhenius.

14.43 Describa un ejemplo de un anión que se pueda comportar como un ácido de Brønsted-Lowry y también como una base de Brønsted-Lowry.

14.44 Indique la fórmula de la base conjugada de cada uno de los siguientes ácidos de Brønsted-Lowry:

a) HSO_4^- **b)** H_2SO_3 **c)** $H_2PO_4^-$
d) NH_4^+ **e)** H_2O **f)** NH_3

14.45 Indique la fórmula del ácido conjugado para cada una de las siguientes bases de Brønsted-Lowry:

a) SO_3^{2-} **b)** H_2O **c)** CH_3NH_2
d) OH^- **e)** HCO_3^- **f)** H^-

14.46 Para cada una de las siguientes ecuaciones, identifique los ácidos y las bases de Brønsted-Lowry, así como los pares ácido-base conjugados:

a) $CH_3COOH(ac) + NH_3(ac) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + CH_3CO_2^-(ac)$
b) $CO_3^{2-}(ac) + H_3O^+(ac) \rightleftharpoons H_2O(l) + HCO_3^-(ac)$
c) $HSO_3^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + SO_3^{2-}(ac)$
d) $HSO_3^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_3(ac) + OH^-(ac)$

14.47 Para cada una de las siguientes ecuaciones, identifique los ácidos y las bases de Brønsted-Lowry, así como los pares ácido-base conjugados:

a) $CN^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons OH^-(ac) + HCN(ac)$
b) $H_2PO_4^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + HPO_4^{2-}(ac)$
c) $HPO_4^{2-}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons OH^-(ac) + H_2PO_4^-(ac)$
d) $NH_4^+(ac) + NO_2^-(ac) \rightleftharpoons HNO_2(ac) + NH_3(ac)$

14.48 ¿Cuáles de las siguientes especies se comportan como ácidos fuertes o como bases fuertes en disolución acuosa? Consulte la tabla 14.1 para comprobar sus respuestas.

a) HNO_2 **b)** HNO_3 **c)** NH_4^+ **d)** Cl^-
e) H^- **f)** O^{2-} **g)** H_2SO_4

14.49 ¿Cuál ácido de cada uno de los siguientes pares tiene la base conjugada más fuerte? Consulte la tabla 14.1 para responder a los incisos *c*) y *d*).

a) H_2CO_3 o H_2SO_4 **b)** HCl o HF
c) HF o NH_4^+ **d)** HCN o HSO_4^-

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SAPIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

14.50 Si se mezclan concentraciones iguales de reactivos y productos, ¿cuáles de las siguientes reacciones proceden hacia la derecha y cuáles hacia la izquierda? Use los datos de la tabla 14.1; recuerde que la base más fuerte es la que adquiere el protón.

a) $H_2CO_3(ac) + HSO_4^-(ac) \rightleftharpoons H_2SO_4(ac) + HCO_3^-(ac)$
b) $HF(ac) + Cl^-(ac) \rightleftharpoons HCl(ac) + F^-(ac)$
c) $HF(ac) + NH_3(ac) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + F^-(ac)$
d) $HSO_4^-(ac) + CN^-(ac) \rightleftharpoons HCN(ac) + SO_4^{2-}(ac)$

14.51 Si se mezclan concentraciones iguales de reactivos y productos, ¿cuál de las siguientes reacciones proceden hacia la derecha y cuáles hacia la izquierda? Use los datos de la tabla 14.1.

a) $HSO_4^-(ac) + CH_3COO^-(ac) \rightleftharpoons CH_3COOH(ac) + SO_4^{2-}(ac)$
b) $HNO_2(ac) + NO_3^-(ac) \rightleftharpoons HNO_3(ac) + NO_2^-(ac)$
c) $HCO_3^-(ac) + F^-(ac) \rightleftharpoons HF(ac) + CO_3^{2-}(ac)$
d) $NH_4^+(ac) + CN^-(ac) \rightleftharpoons HCN(ac) + NH_3(ac)$

Disociación del agua, pH (secciones 14.4 y 14.5)

14.52 Para cada una de las siguientes disoluciones, calcule $[OH^-]$ a partir de $[H_3O^+]$ o $[H_3O^+]$ a partir de $[OH^-]$. Indique en cada solución si es ácida, básica o neutra.

a) $[H_3O^+] = 3.4 \times 10^{-9}$ M
b) $[OH^-] = 0.010$ M
c) $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-10}$ M
d) $[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-7}$ M
e) $[H_3O^+] = 8.6 \times 10^{-5}$ M

14.53 Para cada una de las siguientes disoluciones, calcule $[OH^-]$ a partir de $[H_3O^+]$ o $[H_3O^-]$ a partir de $[OH^-]$. Indique, en cada solución, si es ácida, básica o neutra.

a) $[H_3O^+] = 2.5 \times 10^{-4}$ M
b) $[H_3O^+] = 2.0$ M
c) $[OH^-] = 5.6 \times 10^{-9}$ M
d) $[OH^-] = 1.5 \times 10^{-3}$ M
e) $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}$ M

14.54 Calcule el pH, con la cantidad correcta de cifras significativas, para las disoluciones con las siguientes concentraciones de H_3O^+ u OH^-:

a) $[H_3O^+] = 2.0 \times 10^{-5}$ M
b) $[OH^-] = 4 \times 10^{-3}$ M
c) $[H_3O^+] = 3.56 \times 10^{-9}$ M
d) $[H_3O^+] = 10^{-3}$ M
e) $[OH^-] = 12$ M

14.55 ¿Cuál es el pH, con la cantidad correcta de cifras significativas, para disoluciones con las siguientes concentraciones de H_3O^+ u OH^-?

a) $[OH^-] = 7.6 \times 10^{-3}$ M
b) $[H_3O^+] = 10^{-8}$ M
c) $[H_3O^+] = 5.0$ M
d) $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}$ M
e) $[H_3O^+] = 2.18 \times 10^{-10}$ M

14.56 Calcule la concentración de H_3O^+, con la cantidad correcta de cifras significativas, para las disoluciones con los siguientes valores de pH:

a) 4.1 **b)** 10.82 **c)** 0.00
d) 14.25 **e)** −1.0 **f)** 5.238

14.57 ¿Cuál es la concentración de H_3O, con la cantidad correcta de cifras significativas, para las disoluciones con los siguientes valores de pH?

a) 9.0 **b)** 7.00 **c)** −0.3
d) 15.18 **e)** 2.63 **f)** 10.756

14.58 ¿Cuánto cambia el pH si la $[H_3O^+]$ varía en cada uno de los siguientes factores?

a) 1000 **b)** 1.0×10^5 **c)** 2.0

14.59 ¿En qué factor debe cambiar $[H_3O^+]$ para producir las siguientes modificaciones de pH?

a) 1.0 unidad
b) 10.00 unidades
c) 0.10 unidades

14.60 Dadas las siguientes concentraciones aproximadas de H_3O^+ o de OH^- para diversos fluidos biológicos, calcule su pH.

a) Jugo gástrico, $[H_3O^+] = 10^{-2}$ M
b) Líquido cefalorraquídeo, $[H_3O^+] = 4 \times 10^{-8}$ M
c) Bilis, $[OH^-] = 8 \times 10^{-8}$ M
d) Orina, $[OH^-] = 6 \times 10^{-10}$ a 2×10^{-6} M
e) Leche humana, $[OH^-] = 2 \times 10^{-7}$ M

14.61 ¿Cuál es el pH de cada uno de los siguientes alimentos?

a) Col agria, $[H_3O^+] = 3 \times 10^{-4}$ M
b) Huevos, $[OH^-] = 6 \times 10^{-7}$ M
c) Manzanas, $[OH^-] = 10^{-11}$ M
d) Limas, $[H_3O^+] = 1.3 \times 10^{-2}$ M
e) Papas, $[OH^-] = 6.3 \times 10^{-9}$ M

Ácidos fuertes y bases fuertes (sección 14.7)

14.62 Calcule el pH de cada una de las siguientes disoluciones:

a) HBr 0.40 M
b) KOH 3.7×10^{-4} M
c) $Ca(OH)_2$ 5.0×10^{-5} M

14.63 ¿Cuál es el pH de cada una de las siguientes disoluciones?

a) $HClO_4$ 1.8 M
b) LiOH 1.2 M
c) $Ba(OH)_2$ 5.3×10^{-3} M

14.64 Calcule el pH de disoluciones preparadas:

a) disolviendo 4.8 g de hidróxido de litio en agua para obtener 250 mL de disolución
b) disolviendo 0.93 g de cloruro de hidrógeno en agua para obtener 0.40 L de disolución
c) diluyendo 50.0 mL de HCl 0.10 M en agua hasta obtener un volumen de 1.00 L
d) mezclando 100.0 mL de HCl 2.0×10^{-3} M y 400.0 mL de $HClO_4$ 1.0×10^{-3} M. (Suponga que los volúmenes son aditivos.)

14.65 Calcule el pH de disoluciones preparadas:

a) disolviendo 0.20 g de óxido de sodio en agua para obtener 100.0 mL de disolución
b) disolviendo 1.26 g de ácido nítrico puro en agua para obtener 0.500 L de disolución
c) diluyendo 40.0 L de $Ba(OH)_2$ 0.075 M en agua hasta lograr un volumen de 300.0 mL
d) mezclando volúmenes iguales de HCl 0.20 M y HNO_3 0.50 M. (Suponga que los volúmenes son aditivos).

Ácidos débiles (secciones 14.8 a 14.10)

14.66 Escriba una ecuación iónica neta balanceada y la correspondiente ecuación de equilibrio para la disociación de los siguientes ácidos débiles:
a) Ácido cloroso, $HClO_2$
b) Ácido hipobromoso, HBrO
c) Ácido fórmico, HCO_2H

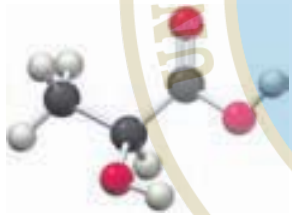
14.67 Escriba una ecuación iónica neta balanceada y la ecuación correspondiente de equilibrio para la disociación de los siguientes ácidos débiles:
a) Ácido hidrazoico, HN_3
b) Ácido benzoico, $C_6H_5CO_2H$
c) Peróxido de hidrógeno, H_2O_2

14.68 Use valores de K_a del apéndice C para ordenar los siguientes ácidos por **a)** acidez creciente y **b)** porcentaje de disociación decreciente: C_6H_5OH, HNO_3, CH_3COOH y HClO. También determine la $[H_3O^+]$ en una disolución 1.0 M de cada ácido.

14.69 Use los valores de K_a del apéndice C para ordenar a los siguientes ácidos por **a)** acidez creciente y **b)** porcentaje de disociación decreciente: HCO_2H, HCN, $HClO_4$ y HBrO. También calcule la $[H_3O^+]$ de una disolución 1.0 M de cada ácido.

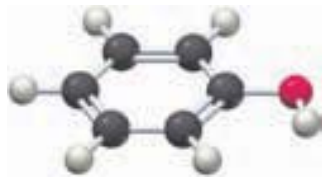
14.70 El pH del ácido hipobromoso (HBrO) 0.040 M es 5.05. Escriba la ecuación de equilibrio para la disociación de HBrO y calcule el valor de la constante de acidez.

14.71 El ácido láctico ($C_3H_6O_3$), que se encuentra en la leche agria y en alimentos como la col agria, es un ácido monoprótico débil. El pH de una disolución de ácido láctico 0.10 M es 2.43. ¿Cuáles son los valores de K_a y pK_a de ese ácido?



Ácido láctico

14.72 El fenol (C_6H_5OH) es un ácido débil que se usa como desinfectante general y en la fabricación de plásticos. Calcule el pH y las concentraciones de todas las especies presentes (H_3O^+, $C_6H_5O^-$, C_6H_5OH y OH^-) en una disolución de fenol 0.10 M ($K_a = 1.3 \times 10^{-10}$). También calcule el porcentaje de disociación.



Fenol

14.73 El ácido fórmico (HCO_2H) es un ácido orgánico excretado por hormigas y ortigas. Calcule el pH y las concentraciones de todas las especies presentes (HCO_2H, HCO_2^-, H_3O^+ y OH^-) en una disolución de HCO_2H 0.20 M ($K_a = 1.8 \times 10^{-4}$). También calcule el porcentaje de disociación.

14.74 Calcule el pH y el porcentaje de disociación en una disolución de HNO_2 1.5 M ($K_a = 4.5 \times 10^{-4}$).

14.75 Una tableta normal de aspirina contiene 324 mg de aspirina o ácido acetilsalicílico, $C_9H_8O_4$, que es un ácido monoprótico con una $K_a = 3.0 \times 10^{-4}$. Si se disuelven dos tabletas de aspirina en un vaso con 300 mL de agua, ¿cuál es el pH de la disolución y cuál el porcentaje de disociación?

Ácidos polipróticos (sección 14.11)

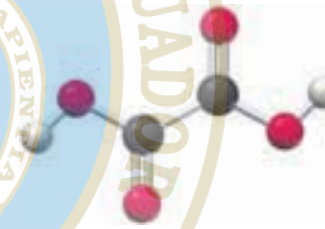
14.76 Escriba ecuaciones netas iónicas balanceadas y las correspondientes ecuaciones de equilibrio para la disociación sucesivas del H_2SeO_4, un ácido diprótico.

14.77 Escriba las ecuaciones iónicas netas balanceadas y las correspondientes ecuaciones de equilibrio para las disociaciones sucesivas del H_3PO_4, un ácido triprótico.

14.78 Calcule el pH y las concentraciones de todas las especies presentes (H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-}, H_3O^+ y OH^-) en una disolución H_2CO_3 0.010 M ($K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$; $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$).

14.79 Calcule el pH y las concentraciones de H_2SO_3, HSO_3^-, SO_3^{2-}, H_3O^+ y OH^- en una disolución de H_2SO_3 0.025 M ($K_{a1} = 1.5 \times 10^{-2}$; $K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$).

14.80 El ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) es un ácido diprótico contenido en plantas como el ruibarbo y la espinaca. Calcule el pH y la concentración de los iones $C_2O_4^{2-}$ en una disolución $H_2C_2O_4$ 0.20 M ($K_{a1} = 5.9 \times 10^{-2}$; $K_{a2} = 6.4 \times 10^{-5}$).



Ácido oxálico

14.81 Calcule las concentraciones de H_3O^+ y SO_4^{2-} en una disolución preparada mezclando volúmenes iguales de HCl 0.2 M y H_2SO_4 0.6 M (para H_2SO_4, $K_{a2} = 1.2 \times 10^{-2}$).

Bases débiles; relación entre K_a y K_b (secciones 14.12 y 14.13)

14.82 Escriba una ecuación iónica neta balanceada y la correspondiente ecuación de equilibrio para la reacción de las siguientes bases débiles con agua:
a) Dimetilamina, $(CH_3)_2NH$
b) Anilina, $C_6H_5NH_2$
c) Ion cianuro, CN^-

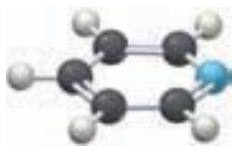


Dimetilamina



Anilina

14.83 Escriba una ecuación iónica neta balanceada y la ecuación correspondiente de equilibrio para la reacción de las bases débiles siguientes con agua:
a) Piridina, C_5H_5N
b) Etilamina, $C_2H_5NH_2$
c) Ion acetato, CH_3COO^-


Piridina


Etilamina

14.84 La morfina ($C_{17}H_{19}NO_3$) es un narcótico usado en analgésicos y una base orgánica débil. Si el pH de una disolución 7.0×10^{-4} M de morfina es 9.5, ¿cuáles son los valores de K_b y pK_b?

14.85 Una disolución 1.00×10^{-3} M de quinina, medicamento para el tratamiento contra la malaria, tiene pH de 9.75. ¿Cuáles son los valores de K_b y pK_b?

14.86 Use los valores de K_b del apéndice C para calcular $[OH^-]$ y el pH de cada una de las siguientes disoluciones:
a) Metilamina 0.24 M
b) Piridina 0.040 M
c) Hidroxilamina 0.075 M

14.87 La anilina ($C_6H_5NH_2$) es una base orgánica que se emplea en la fabricación de colorantes. Calcule el pH y las concentraciones de todas las especies presentes ($C_6H_5NH_2$, $C_6H_5NH_3^+$, OH^- y H_3O^+) en una disolución de anilina 0.15 M ($K_b = 4.3 \times 10^{-10}$).

14.88 Use los valores de K_b del apéndice C para calcular los valores de K_a de cada uno de los siguientes iones:
a) Ion propilamonio, $C_3H_7NH_3^+$
b) Ion hidroxilamonio, NH_3OH^+
c) Ion anilinio, $C_6H_5NH_3^+$
d) Ion piridinio, $C_5H_5NH^+$

14.89 Use los valores de K_a del apéndice C para calcular los valores de K_b para cada uno de los siguientes iones:
a) Ion fluoruro, F^-
b) Ion hipobromito, BrO^-
c) Ion hidrógeno sulfuro, HS^-
d) Ion sulfuro, S^{2-}

Propiedades ácido-base de sales (sección 14.14)

14.90 Escriba una ecuación iónica neta balanceada para la reacción de cada uno de los siguientes iones con agua. En cada caso, indique cuáles son los ácidos y las bases conjugados de Brønsted-Lowry, así como los pares ácido-base conjugados.
a) $CH_3NH_3^+$ **b)** $Cr(H_2O)_6^{3+}$
c) CH_3COO^- **d)** PO_4^{3-}

14.91 Escriba una ecuación iónica neta balanceada para la reacción principal en disoluciones de cada una de las siguientes sales. En cada caso, indique cuáles son los ácidos y las bases de Brønsted-Lowry, así como cuáles son los pares ácido-base conjugados.
a) Na_2CO_3 **b)** NH_4NO_3
c) NaCl **d)** $ZnCl_2$

14.92 Clasifique cada uno de los siguientes iones e indique si reaccionan con el agua y producen una disolución neutra, una ácida o una básica:
a) F^- **b)** Br^- **c)** NH_4^+
d) $K(H_2O)_6^+$ **e)** SO_3^{2-} **f)** $Cr(H_2O)_6^{3+}$

14.93 Indique si la disolución acuosa de cada una de las siguientes sales es neutra, ácida o básica. Consulte el apéndice C para obtener los valores de las constantes de equilibrio.
a) $Fe(NO_3)_3$ **b)** $Ba(NO_3)_2$
c) NaOCl **d)** NH_4I
e) NH_4NO_2 **f)** $(CH_3NH_3)Cl$

14.94 Calcule las concentraciones de todas las especies presentes y el pH en disoluciones 0.10 M de las siguientes sustancias. Vea los valores de las constantes de equilibrio en el apéndice C.
a) Nitrato de etilamonio, $(C_2H_5NH_3)NO_3$
b) Acetato de sodio, $Na(CH_3COO)$
c) Nitrato de sodio, $NaNO_3$

14.95 Calcule el pH y el porcentaje de disociación del catión hidratado en disoluciones 0.020 M de las siguientes sustancias. Consulte los valores de las constantes de equilibrio en el apéndice C.
a) $Fe(NO_3)_2$ **b)** $Fe(NO_3)_3$

Factores que afectan la fuerza de los ácidos (sección 14.5)

14.96 Clasifique cada grupo de compuestos en orden creciente de acidez. Explique su razonamiento.
a) HCl, H_2S, PH_3
b) NH_3, PH_3, AsH_3
c) HBrO, $HBrO_2$, $HBrO_3$

14.97 Clasifique cada grupo de compuestos en orden decreciente de acidez. Explique su razonamiento.
a) H_2O, H_2S, H_2Se
b) $HClO_3$, $HBrO_3$, HIO_3
c) PH_3, H_2S, HCl

14.98 Indique cuál es el ácido más fuerte en cada uno de los siguientes grupos. Explique su razonamiento.
a) H_2O, HF, o HCl
b) $HClO_2$, $HClO_3$, o $HBrO_3$
c) HBr, H_2S, o H_2Se

14.99 Indique cuál es el ácido más débil en cada uno de los siguientes grupos. Explique su razonamiento.
a) H_2SO_3, $HClO_3$, $HClO_4$
b) NH_3, H_2O, H_2S
c) $B(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Ga(OH)_3$

14.100 Indique cuál es el ácido más fuerte en cada uno de los siguientes pares. Explique su razonamiento.
a) H_2Se o H_2Te
b) H_3PO_4 o H_3AsO_4
c) $H_2PO_4^-$ o HPO_4^{2-}
d) CH_4 o NH_4^+

14.101 Indique cuál es la base más fuerte en cada uno de los siguientes pares. Explique su razonamiento.
a) ClO_2^- o ClO_3^-
b) HSO_4^- o $HSeO_4^-$
c) HS^- o OH^-
d) HS^- o Br^-

Ácidos y bases de Lewis (sección 14.16)

14.102 En cada una de las siguientes reacciones, indique cuál es el ácido de Lewis y cuál es la base de Lewis:

a) $SiF_4 + 2\,F^- \rightarrow SiF_6^{2-}$

b) $4\,NH_3 + Zn^{2+} \rightarrow Zn(NH_3)_4^{2+}$

c) $2\,Cl^- + HgCl_2 \rightarrow HgCl_4^{2-}$

d) $CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$

14.103 En cada una de las reacciones siguientes, indique cuál es el ácido de Lewis y cuál es la base de Lewis:

a) $2\,Cl^- + BeCl_2 \rightarrow BeCl_4^{2-}$

b) $Mg^{2+} + 6\,H_2O \rightarrow Mg(H_2O)_6^{2+}$

c) $SO_3 + OH^- \rightarrow HSO_4^-$

d) $F^- + BF_3 \rightarrow BF_4^-$

14.104 Para cada una de las reacciones ácido-base de Lewis del problema 14.102, dibuje estructuras electrónicas de puntos para los reactivos y los productos; use la notación de flechas curvadas (sección 14.16) para representar la donación de un par no compartido de electrones, de la base de Lewis al ácido de Lewis.

14.105 Para cada una de las reacciones ácido-base del problema 14.103, dibuje estructuras electrónicas de puntos para los reactivos y los productos; use la notación de flechas curvadas (sección 14.16) para representar la donación de un par de electrones no compartido, de la base de Lewis al ácido de Lewis.

14.106 Indique si cada una de las siguientes especies es ácido de Lewis o base de Lewis:

a) CN^- **b)** H^+ **c)** H_2O

d) Fe^{3+} **e)** OH^- **f)** CO_2

g) $P(CH_3)_3$ **h)** $B(CH_3)_3$

14.107 ¿Cuál cree usted que sea ácido de Lewis más fuerte en cada uno de los siguientes pares? Explique por qué.

a) BF_3 o BH_3 **b)** SO_2 o SO_3

c) Sn^{2+} o Sn^{4+} **d)** CH_3^+ o CH_4

PROBLEMAS DEL CAPÍTULO

14.108 Las disoluciones acuosas de hidrógeno sulfuro contienen H_2S, HS^-, S^{2-}, H_3O^+, OH^- y H_2O en concentraciones variables. ¿Cuál de esas especies actúa solamente como ácido? ¿Cuál sólo puede actuar solamente como base? ¿Cuál puede actuar como ácido y también como base?

14.109 De acuerdo con los siguientes valores de pH para algunos alimentos comunes, calcule $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$.

a) Pepinillos en escabeche, 3.2

b) Huevos, 7.8

c) Manzanas, 3.1

d) Leche, 6.4

e) Jitomates, 4.2

f) Limas, 1.9

14.110 Dibuje una estructura electrónica de puntos para H_3O^+ y explique cómo puede formar hidratos superiores, como $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$ y $H_9O_4^+$.

14.111 El ion hidronio, H_3O^+, es el ácido más fuerte que puede existir en una disolución acuosa, porque los ácidos más fuertes se disocian transfiriendo un protón al agua. ¿Cuál es la base más fuerte que puede existir en una disolución acuosa?

14.112 El polvo para hornear contiene $NaHCO_3$ y una sustancia ácida, como el alumbre de sodio, $NaAl(SO_4)_2{\cdot}12H_2O$. Estos componentes reaccionan en medio acuoso y producen CO_2 gaseoso, que hace "subir" la masa. Escriba una ecuación iónica neta balanceada para la reacción.

14.113 Clasifique las siguientes sustancias en orden creciente de $[H_3O^+]$ para disoluciones 0.10 M de cada una:

a) $Zn(NO_3)_2$

b) Na_2O

c) NaClO

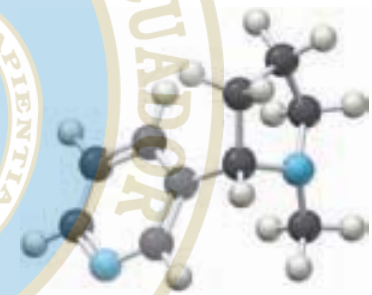
d) $NaClO_4$

e) $HClO_4$

14.114 A 0 °C, la densidad del agua líquida es de 0.9998 g/mL y el valor de K_w es 1.14×10^{-15}. ¿Qué fracción de las moléculas en el agua líquida está disociada a 0 °C? ¿Cuál es el porcentaje de disociación a 0 °C? ¿Qué pH tiene una disolución neutra a 0 °C?

14.115 Use el par ácido-base conjugado HCN y CN^- para deducir la relación entre K_a y K_b.

14.116 La nicotina ($C_{10}H_{14}N_2$) puede aceptar dos protones porque tiene dos átomos de N básicos ($K_{b1} = 1.0 \times 10^{-6}$; $K_{b2} = 1.3 \times 10^{-11}$). Calcule los valores de K_a para los ácidos conjugados $C_{10}H_{14}N_2H^+$ y $C_{10}H_{14}N_2H_2^{2+}$.



Nicotina

14.117 El benzoato de sodio ($C_6H_5CO_2Na$) se usa como conservador de alimentos. Calcule el pH y las concentraciones de todas las especies presentes (Na^+, $C_6H_5COO^-$, C_6H_5COOH, H_3O^+ y OH^-) en una disolución de benzoato de sodio 0.050 M; para el ácido benzoico (C_6H_5COOH), $K_a = 6.5 \times 10^{-5}$.

14.118 El catión hidratado $M(H_2O)_6^{3+}$ tiene un valor de $K_a = 10^{-4}$ y el ácido HA tiene un valor de $K_a = 10^{-5}$. Indique cuál es la reacción principal en disoluciones acuosas de cada una de las siguientes sales; clasifique cada disolución como ácida, básica o neutra:

a) NaA

b) $M(NO_3)_3$

c) $NaNO_3$

d) MA_3

14.119 Calcule el pH y las concentraciones de todas las especies presentes (H_3O^+, F^-, HF, Cl^- y OH^-) en una disolución que contiene HF 0.10 M ($K_a = 3.5 \times 10^{-4}$) y HCl 0.10 M.

14.120 Calcule el pH y las concentraciones de todas las especies presentes (H_3O^+, OH^-, HIO_3 e IO_3^-) en una disolución HIO_3 0.0500 M. Para el HIO_3, el valor de K_a es 1.7×10^{-1}.

14.121 Muchas piscinas particulares se desinfectan con hipoclorito de calcio, $Ca(ClO)_2$. La reacción del ion hipoclorito con el agua produce ácido hipocloroso. Si K_a del HClO es 3.5×10^{-8}, calcule el pH de una disolución 0.100 M de $Ca(ClO)_2$.

14.122 Calcule el pH de una disolución de $Na_2C_2O_4$ 0.100 M. Para el $H_2C_2O_4$, $K_{a1} = 5.9 \times 10^{-2}$ y $K_{a2} = 6.4 \times 10^{-5}$.

14.123 El dióxido de azufre es bastante soluble en agua:

$$SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_3(ac) \qquad K = 1.33$$

El H_2SO_3 formado es un ácido diprótico débil ($K_{a1} = 1.5 \times 10^{-2}$; $K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$). Calcule el pH y las concentraciones de H_2SO_3, HSO_3^- y SO_3^{2-} en una disolución preparada, burbujeando continuamente SO_2 en agua pura a 1.00 atm de presión.

14.124 Indique si la disolución de cada una de las siguientes sales es neutra, ácida o básica. Consulte los valores de las constantes de equilibrio en el apéndice C.

a) NH_4F **b)** $(NH_4)_2SO_3$

14.125 Calcule el porcentaje de disociación en cada una de las siguientes disoluciones. ¿Cuál es la relación cuantitativa entre el porcentaje de disociación y la concentración del ácido? ¿Cuál es la relación cuantitativa entre el porcentaje de disociación y el valor de K_a?

a) HClO 2.0 M ($K_a = 3.5 \times 10^{-8}$)

b) HClO 0.020 M

c) HF 2.0 M ($K_a = 3.5 \times 10^{-4}$)

14.126 A partir de la ecuación de equilibrio para la disociación de un ácido débil HA, demuestre que el porcentaje de disociación varía en proporción directa a la raíz cuadrada de K_a y en proporción inversa a la raíz cuadrada de la concentración de HA, cuando la concentración del HA que se disocia es despreciable en comparación con su concentración inicial.

14.127 Calcule el pH y las concentraciones de todas las especies presentes en disoluciones 0.25 M de cada una de las sales del problema 14.124. (*Sugerencia:* Considere que la reacción principal es la transferencia de protones, del catión al anión).

14.128 Para una disolución de dos ácidos débiles con K_a de magnitud comparable, no hay una sola reacción principal. Por ello, las dos ecuaciones de equilibrio de disociación del ácido deben resolverse simultáneamente. Calcule el pH en una disolución de ácido acético 0.10 M (CH_3COOH, $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) y ácido benzoico 0.10 M ($C_6H_5CO_2H$, $K_a = 6.5 \times 10^{-5}$). (*Sugerencia:* Considere que $x = [CH_3COOH]$ que se disocia y $y = [C_6H_5CO_2H]$ que se disocia; entonces $[H_3O^+] = x + y$).

14.129 ¿Cuál es el pH y la principal fuente de iones H_3O^+ en una disolución de HCl 1.0×10^{-10} M? (*Sugerencia:* Considere que el pH de la solución de un ácido no puede ser mayor a 7). ¿Cuál es el pH de una disolución de HCl 1.0×10^{-7}?

14.130 Cuando se burbujea NO_2 en agua se convierte por completo en HNO_3 y HNO_2:

$$2\,NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_3(ac) + HNO_2(ac)$$

Calcule el pH y las concentraciones de todas las especies presentes (H_3O^+, OH^-, HNO_2, NO_2^- y NO_3^-) en una disolución preparada disolviendo 0.0500 moles de NO_2 en 1.00 L de agua. Para el HNO_2, $K_a = 4.5 \times 10^{-4}$.

14.131 Se puede observar el comportamiento de un ácido y una base en disolventes distintos al agua. Un disolvente de uso frecuente es el sulfóxido de dimetilo (DMSO, de *dimethyl sulfoxide*), que se considera el ácido monoprótico "HSol". Así como el agua se llega a comportar como ácido o base, también el HSol logra comportarse como ácido o base de Brønsted-Lowry.

a) La constante de equilibrio de la autodisociación del HSol (llamada K_{HSol}) es 1×10^{-35}. Escriba la ecuación química de la reacción de autodisociación y la ecuación de equilibrio correspondiente. (*Sugerencia:* Considere que la ecuación de equilibrio es análoga a la ecuación de equilibrio para K_w en el caso del agua).

b) El ácido débil HCN tiene una constante de acidez $K_a = 1.3 \times 10^{-13}$ en el disolvente HSol. Si se disuelve 0.010 mol de NaCN en 1.00 L de Hsol, ¿cuál es la concentración en el equilibrio de H_2Sol^+?

PROBLEMAS DE CONCEPTOS MÚLTIPLES

14.132 Una disolución de H_3PO_4 al 7.0% de masa en agua tiene una densidad de 1.0353 g/mL. Calcule el pH y las concentraciones de todas las especies presentes (H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, H_3O^+ y OH^-) en la disolución. Los valores de las constantes de equilibrio vienen en el apéndice C.

14.133 En el caso de ácidos muy débiles, la $[H_3O^+]$ de la disociación del agua es apreciable comparada con la $[H_3O^+]$ que proviene de la disociación de un ácido débil. Por ejemplo, la sacarina ($C_7H_5NO_3S$), un sustituto del azúcar, es un ácido muy débil con una $K_a = 2.1 \times 10^{-12}$, y su solubilidad en agua es de 348 mg/100 mL. Calcule la $[H_3O^+]$ en una disolución saturada de sacarina. (*Sugerencia:* Se deben resolver simultáneamente las ecuaciones de equilibrio para la sacarina y el agua).

14.134 En disolución acuosa, el acetato de sodio se comporta como un electrolito fuerte; de esta forma, produce cationes Na^+ y aniones CH_3COO^-. Cierta disolución de acetato de sodio tiene pH = 9.07 y una densidad de 1.0085 g/L. ¿Cuál es la molalidad de esta disolución y cuál es su punto de congelación?

14.135 Durante cierto tiempo se liberan 4.0 millones de toneladas de SO_2 a la atmósfera, que después se oxidarán y formarán SO_3. Como se explicó en la sección Interludio, la lluvia ácida, producida cuando se disuelve SO_3 en agua, puede dañar las estatuas de mármol:

$$CaCO_3(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow CaSO_4(ac) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

a) ¿Cuántas estatuas de mármol de 500 lb se podrían dañar con la lluvia ácida? (Suponga que las estatuas son de $CaCO_3$ puro y que una estatua se daña cuando se disuelve el 3.0% de su masa.)

b) ¿Cuántos litros de CO_2 gaseoso, a 20 °C y 735 mm Hg, se forman como subproducto?

c) El anión del H_2SO_4 acuoso es trigonal piramidal, en vez de trigonal plano. Explique por qué.

14.136 Las reacciones de neutralización donde interviene un ácido fuerte o una base fuerte avanzan esencialmente hasta su terminación, por lo que se deben tener en cuenta tales neutralizaciones para calcular las concentraciones en mezclas de ácidos y bases. Considere una mezcla de 3.28 g de Na_3PO_4

y 300.0 mL de HCl 0.180 M. Escriba ecuaciones iónicas netas balanceadas de las reacciones de neutralización y calcule el pH de la disolución.

14.137 Dijimos que los cationes de metales alcalinos no reaccionan en forma apreciable con el agua para formar iones H_3O^+, pero en realidad todos los cationes son ácidos hasta cierto grado. El catión de metal alcalino más ácido es el más pequeño, el Li^+, que tiene un valor de K_a de 2.5×10^{-14} para la reacción

$$Li(H_2O)_4^+(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + Li(H_2O)_3(OH)(ac)$$

Se deben tomar en cuenta al mismo tiempo esta reacción y la disociación del agua para calcular el pH de las disoluciones de Li^+ que, sin embargo, tienen pH ^{a} 7. Compruébelo calculando el pH de una disolución de LiCl 0.10 M.

14.138 Una muestra de 1.000 L de HF gaseoso, a 20.0 °C y 0.601 atm de presión, se disolvió en el agua suficiente para obtener 50.0 mL de solución de ácido fluorhídrico.

a) ¿Cuál es el pH de la disolución?

b) ¿Hasta qué volumen se debe diluir la disolución para aumentar al triple el porcentaje de disociación? ¿Por qué no se puede resolver este problema usando el resultado del problema 14.126?

14.139 Una muestra de 200.0 mL de ácido acético (CH_3COOH) 0.350 M se puso a reaccionar con 2.000 L de amoniaco gaseoso a 25 °C y 650.8 mm Hg de presión. Suponiendo que el volumen de la disolución no cambia, calcule el pH y las concentraciones en el equilibrio de todas las especies presentes (CH_3COOH, CH_3COO^-, NH_3, NH_4^+, H_3O^+ y OH^-). Los valores de las constantes de equilibrio se encuentran en el apéndice C.

14.140 Le habrán dicho que no mezcle blanqueador con amoniaco. La razón es que el blanqueador (hipoclorito de sodio) reacciona con el amoniaco y produce cloraminas tóxicas, como NH_2Cl. Por ejemplo, en disolución básica:

$$OCl^-(ac) + NH_3(ac) \longrightarrow OH^-(ac) + NH_2Cl(ac)$$

a) Se obtuvieron los siguientes datos de velocidad inicial para esta reacción, en una disolución básica a 25 °C:

pH	$[ClO^-]$ inicial	$[NH_3]$ inicial	Velocidad inicial (M/s)
12	0.001	0.01	0.017
12	0.002	0.01	0.033
12	0.002	0.03	0.100
13	0.002	0.03	0.010

¿Cuál es la ley de velocidad para esta reacción? ¿Cuál es el valor numérico de la constante de velocidad k, con las unidades correctas?

b) Para esta reacción se ha propuesto el siguiente mecanismo en disolución básica:

$H_2O + OCl^- \rightleftharpoons HOCl + OH^-$ Rápida; constante de equilibrio k_1

$HOCl + NH_3 \longrightarrow H_2O + NH_2Cl$ Lenta; constante de equilibrio k_2

Suponiendo que el primer paso esté en equilibrio y que el segundo determine la velocidad, calcule el valor de la constante de velocidad k_2 para el segundo paso. El valor de K_a para HClO es 3.5×10^{-8}.

CAPÍTULO

15

Aplicaciones de los equilibrios acuosos



▲ Glóbulos rojos. La sangre humana es una disolución reguladora en la que el pH se mantiene en un valor cercano a 7.4 mediante pares ácido-base conjugados, sobre todo H_2CO_3 y HCO_3^-.

Los equilibrios acuosos desempeñan un papel crucial en muchos procesos biológicos y ambientales. Por ejemplo, el pH de la sangre humana está cuidadosamente controlado para mantenerse en un valor de 7.4 mediante equilibrios que comprenden, sobre todo, al par ácido-base conjugado H_2CO_3 y HCO_3^-. El pH de muchos lagos y cuerpos de agua debe estar cercano a 5.5 para que prospere la vida acuática y vegetal.

En el capítulo 14 iniciamos el estudio de los equilibrios acuosos al examinar la disociación de ácidos débiles y bases débiles. En este capítulo continuaremos el estudio enfocándonos en algunas aplicaciones de los equilibrios acuosos. Primero veremos cómo calcular el pH de mezclas de ácidos y bases. A continuación examinaremos la disolución y la precipitación de sales poco solubles, así como los factores que afectan la solubilidad. Los equilibrios acuosos donde interviene la disolución y la precipitación de sales son importantes en muchísimos procesos naturales, desde las caries dentales hasta la formación de piedras calizas en cavernas.

CONTENIDO

15.1 Reacciones de neutralización
15.2 El efecto del ion común
15.3 Disoluciones amortiguadoras
15.4 La ecuación de Henderson-Hasselbalch
15.5 Curvas de titulación de pH
15.6 Titulaciones ácido fuerte-base fuerte
15.7 Titulaciones ácido débil-base fuerte
15.8 Titulaciones base débil-ácido fuerte
15.9 Titulaciones ácido poliprótico-base fuerte
15.10 Equilibrios de solubilidad
15.11 Determinación de K_{ps} y cálculos de la solubilidad a partir de K_{ps}
15.12 Factores que afectan la solubilidad
15.13 Precipitación de compuestos iónicos
15.14 Separación de iones por precipitación selectiva
15.15 Análisis cualitativo
■ *Interludio:* Análisis de proteínas por electroforesis

15.1 REACCIONES DE NEUTRALIZACIÓN

En numerosas ocasiones hemos visto que la reacción de neutralización de un ácido con una base produce agua y una sal. Pero, ¿hasta qué grado llega a completarse una reacción de neutralización? Esa pregunta debe contestarse antes de calcular el pH de mezclas de ácidos y bases. Se examinarán cuatro tipos de reacciones de neutralización: **1.** ácido fuerte-base fuerte, **2.** ácido débil-base fuerte, **3.** ácido fuerte-base débil y **4.** ácido débil-base débil.

Ácido fuerte-base fuerte

Como ejemplo de una reacción ácido fuerte-base fuerte, examinaremos la reacción del ácido clorhídrico con hidróxido de sodio acuoso para formar agua y una disolución acuosa de cloruro de sodio:

$$HCl(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow H_2O(l) + NaCl(ac)$$

Como los compuestos HCl(*ac*), NaOH(*ac*) y NaCl(*ac*) están totalmente disociados, la ecuación iónica neta para la reacción de neutralización es

$$H_3O^+(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons 2\,H_2O(l)$$

Si se mezclan cantidades molares iguales de HCl(*ac*) y NaOH(*ac*), las concentraciones de los iones H_3O^+ y OH^- que quedan en la disolución de NaCl, después de la neutralización, serán iguales que en el agua pura, $[H_3O^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}$ M. En otras palabras, la reacción de HCl con NaOH procede hacia la derecha.

A la misma conclusión se llega cuando se examina la constante de equilibrio para la reacción. Como la reacción de neutralización de cualquier ácido fuerte con una base fuerte es la inversa de la disociación del agua, su constante de equilibrio, K_n (la "n" significa neutralización), no es más que el recíproco de la constante del producto iónico del agua, $K_n = 1/K_w$.

$$H_3O^+(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons 2\,H_2O(l)$$

$$K_n = \frac{1}{[H_3O^+][OH^-]} = \frac{1}{K_w} = \frac{1}{1.0 \times 10^{-14}} = 1.0 \times 10^{14}$$

El valor de K_n (1.0×10^{14}) para una reacción ácido fuerte-base fuerte es un número muy grande, lo que quiere decir que la reacción de neutralización se lleva prácticamente al 100% (es cuantitativa). Después de la neutralización de cantidades molares iguales de ácido y base, **la disolución contiene una sal** derivada de la base fuerte y el ácido fuerte. Como ni el catión ni el anión de la sal tienen propiedades ácidas o básicas, el pH es 7 (sección 14.14).

Recuerde...

Las **disoluciones salinas** pueden ser neutras, ácidas o básicas, dependiendo de las propiedades ácido-base de los cationes y de los aniones que las componen.

(Sección 14.14)



Neutralización de ácido débil con base fuerte

$$CH_3COOH(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons H_2O(l) + CH_3COO^-(ac)$$

▲ Cuando se agrega NaOH(*ac*) a una disolución de $CH_3COOH(ac)$ que contiene fenolftaleína, que es un indicador ácido-base, el color del indicador cambia de incoloro a rosa en el intervalo de pH de 8.2 a 9.8, por la neutralización del ácido acético.

Ácido débil-base fuerte

En vista de que un ácido débil HA está poco disociado, la ecuación iónica neta de la reacción de neutralización de un ácido débil por una base fuerte implica la transferencia de protones de HA a la base fuerte, OH^-:

$$HA(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons H_2O(l) + A^-(ac)$$

El ácido acético (CH_3COOH), por ejemplo, reacciona con el hidróxido de sodio (NaOH) acuoso para formar agua y acetato de sodio acuoso (CH_3COONa):

$$CH_3COOH(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons H_2O(l) + CH_3COO^-(ac)$$

En la ecuación iónica neta no aparecen los iones Na^+, porque tanto el NaOH como el CH_3COONa están totalmente disociados.

Para obtener la constante de equilibrio K_n, se multiplican las constantes de equilibrio conocidas para las reacciones que se suman, con la finalidad de llegar a la ecuación iónica neta de la reacción de neutralización. Como el CH_3COOH está en el lado izquierdo de la ecuación y el CH_3COO^- está en el lado derecho, una de las reacciones necesarias es la disociación del CH_3COOH. Como el H_2O está en el lado derecho de la ecuación y el OH^- está en el lado izquierdo, la otra reacción requerida es la inversa de la disociación del H_2O. Observe que cuando se suman las dos ecuaciones, se anulan H_3O^+ y una molécula de H_2O:

$$CH_3COOH(ac) + \cancel{H_2O(l)} \rightleftharpoons \cancel{H_3O^+(ac)} + CH_3COO^-(ac) \qquad K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\cancel{H_3O^+(ac)} + OH^-(ac) \rightleftharpoons \cancel{2}\,H_2O(l) \qquad 1/K_w = 1.0 \times 10^{14}$$

$$\text{Neta:}\quad CH_3COOH(aq) + OH^-(ac) \rightleftharpoons H_2O(l) + CH_3COO^-(ac) \qquad K_n = (K_a)(1/K_w) = (1.8 \times 10^{-5})(1.0 \times 10^{14}) = 1.8 \times 10^9$$

Como vimos en la sección 14.13, la constante de equilibrio para una reacción neta es igual al producto de las constantes de equilibrio para las reacciones que se suman. Así, se multiplica K_a para CH_3COOH por el recíproco de K_w para obtener K_n de la reacción de neutralización. (Se usa $1/K_w$ porque la reacción de disociación del H_2O está escrita en dirección inversa.) El valor resultante de K_n es grande (1.8×10^9), lo que indica que la reacción de neutralización se lleva a cabo prácticamente hasta el 100%.

Como regla general, la neutralización de cualquier ácido débil con una base fuerte seguirá hasta el 100% de su conclusión, porque el OH^- tiene gran afinidad por los protones. Después de la neutralización de cantidades molares iguales de CH_3COOH y NaOH, la disolución contiene Na^+ sin propiedades ácidas o básicas y CH_3COO^-, que es una base débil. Por lo anterior, el pH es mayor que 7 (sección 14.14).

Ácido fuerte-base débil

Un ácido fuerte HA está totalmente disociado en iones H_3O^+ y A^-, por lo que su reacción de neutralización con una base débil implica la transferencia de protones del H_3O^+ a la base débil B:

$$H_3O^+(ac) + B(ac) \rightleftharpoons H_2O(l) + BH^+(ac)$$

Por ejemplo, la ecuación iónica neta de la neutralización del ácido clorhídrico con amoniaco acuoso es

$$H_3O^+(ac) + NH_3(ac) \rightleftharpoons H_2O(l) + NH_4^+(ac)$$

Como en el caso de ácido débil-base fuerte, la constante de equilibrio de la reacción de neutralización se puede obtener multiplicando las constantes de equilibrio de las reacciones que se suman para llegar a la ecuación iónica neta:

$$NH_3(ac) + \cancel{H_2O(l)} \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + \cancel{OH^-(ac)} \qquad K_b = 1.8 \times 10^{-5}$$
$$H_3O^+(ac) + \cancel{OH^-(ac)} \rightleftharpoons 2\,H_2O(l) \qquad 1/K_w = 1.0 \times 10^{14}$$

Neta: $H_3O^+(ac) + NH_3(ac) \rightleftharpoons H_2O(l) + NH_4^+(ac)$

$$K_n = (K_b)(1/K_w) = (1.8 \times 10^{-5})(1.0 \times 10^{14}) = 1.8 \times 10^9$$

Otra vez, la reacción de neutralización evoluciona hacia la derecha, casi al 100%, porque su constante de equilibrio K_n es un número muy grande (1.8×10^9). (Es sólo coincidencia que las reacciones de neutralización del CH_3COOH con NaOH y del HCl con NH_3 tengan el mismo valor de K_n. Los dos valores de Kn son iguales porque K_a para el CH_3COOH vale lo mismo que K_b para el NH_3.)

La neutralización de cualquier base débil con un ácido fuerte prosigue generalmente hasta el 100% porque el H3O$^+$ es un poderoso donador de protones. Después de la neutralización de cantidades molares iguales de NH_3 y HCl, la disolución contiene NH4$^+$, que es un ácido débil, y Cl^-, que no tiene propiedades ácidas ni básicas. Por lo anterior, el pH es menor que 7 (sección 14.14).

Ácido débil-base débil

Tanto un ácido débil HA como una base débil B están parcialmente disociados, por lo que la reacción de neutralización entre ellos implica transferencia de protones del ácido débil a la base débil. Por ejemplo, la ecuación iónica neta de la neutralización del ácido acético con amoniaco acuoso es

$$CH_3COOH(ac) + NH_3(ac) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + CH_3COO^-(ac)$$

La constante de equilibrio K_n se puede determinar multiplicando las constantes de equilibrio para **1.** la disociación ácida del ácido acético, **2.** la protonación de base del amoniaco y **3.** la inversa de la disociación del agua:

$$CH_3COOH(ac) + \cancel{H_2O(l)} \rightleftharpoons \cancel{H_3O^+(ac)} + CH_3COO^-(ac) \qquad K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$
$$NH_3(ac) + \cancel{H_2O(l)} \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + \cancel{OH^-(ac)} \qquad K_b = 1.8 \times 10^{-5}$$
$$\cancel{H_3O^+(ac)} + \cancel{OH^-(ac)} \rightleftharpoons 2\,\cancel{H_2O(l)} \qquad 1/K_w = 1.0 \times 10^{14}$$

Neta: $CH_3COOH(ac) + NH_3(ac) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + CH_3COO^-(ac)$ $\qquad K_n = (K_a)(K_b)(1/K_w)$

$$K_n = (K_a)(K_b)\left(\frac{1}{K_w}\right) = (1.8 \times 10^{-5})(1.8 \times 10^{-5})(1.0 \times 10^{14}) = 3.2 \times 10^4$$



Neutralización de ácido fuerte con base débil $H_3O^+(ac) + NH_3(ac) \rightleftharpoons H_2O(l) + NH_4^+(ac)$

▲ Cuando se agrega ácido clorhídrico a amoniaco acuoso que contiene al indicador ácido-base rojo de metilo, el color del indicador cambia de amarillo a rojo en el intervalo de pH de 6.0 a 4.2 por la neutralización del NH_3.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

En este caso, el valor de K_n es menor que en los casos anteriores, por lo que la neutralización no se realiza al 100%.

En general, las neutralizaciones ácido débil-base débil tienen menos tendencia a llegar a realizarse al 100% que las que implican ácidos fuertes o bases fuertes. Por ejemplo, la neutralización de HCN con amoniaco acuoso posee un valor de K_n menor que 1, lo que significa que la transformación es menor del 50%.

$$HCN(ac) + NH_3(ac) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + CN^-(ac) \qquad K_n = 0.88$$

EJEMPLO RESUELTO 15.1

ESCRITURA DE ECUACIONES PARA REACCIONES DE NEUTRALIZACIÓN Y ESTIMACIÓN DEL pH DE LA DISOLUCIÓN RESULTANTE

Escriba una ecuación iónica neta balanceada para la neutralización de cantidades molares iguales de ácido nítrico y metilamina (CH_3NH_2). Indique si después de la neutralización el pH es mayor que, igual a, o menor que 7.

ESTRATEGIA

Las fórmulas que deben aparecer en la ecuación iónica neta dependen de si el ácido y la base son fuertes (totalmente disociados) o débiles (parcialmente disociados). El pH, después de la neutralización, depende de las propiedades ácido-base del catión y el anión en la disolución de la sal que resulte (sección 14.14).

SOLUCIÓN

Como el HNO_3 es un ácido fuerte y la CH_3NH_2 es una base débil, la neutralización llega a su término, por lo que la ecuación iónica neta es

$$H_3O^+(ac) + CH_3NH_2(ac) \rightleftharpoons H_2O(l) + CH_3NH_3^+(ac)$$

Después de la neutralización, la disolución contiene $CH_3NH_3^+$, un ácido débil, y $NO3^-$, sin propiedades ácidas o básicas. Entonces, el pH es menor que 7.

PROBLEMA 15.1 Escriba ecuaciones iónicas netas balanceadas para la neutralización de cantidades molares iguales de los siguientes ácidos y bases. Indique si después de la neutralización el pH es mayor que, igual a, o menor que 7. En el apéndice C se encuentra la lista de valores de K_a y K_b.

a) HNO_2 y KOH
b) HBr y NH_3
c) KOH y $HClO_4$

PROBLEMA 15.2 Escriba ecuaciones iónicas netas balanceadas para la neutralización de los siguientes ácidos y bases; calcule el valor de K_n para cada una de esas reacciones y ordene las reacciones en forma creciente de porcentaje de transformación. Los valores de K_a y K_b se encuentran en el apéndice C.

a) HF y NaOH
b) HCl y KOH
c) HF y NH_3

15.2 EL EFECTO DEL ION COMÚN

Una disolución de un ácido débil y su base conjugada es una mezcla ácido-base importante, ya que esas mezclas regulan el pH de los sistemas biológicos. Para ilustrar los cálculos del pH de mezclas de ácido débil-base conjugada, se calculará el pH de una disolución que se prepara disolviendo 0.10 mol de ácido acético y 0.10 mol de acetato de sodio en agua; después se diluye la disolución hasta un volumen de 1.00 L. Este problema, como los que se describieron en el capítulo 14, se puede resolver razonando sobre los procesos químicos que se efectúan. Primero, se identifican las propiedades ácido-base de las diversas especies en disolución; luego se consideran las probables reacciones de transferencia de protones que pueden tener esas especies. Seguiremos el procedimiento descrito en la figura 14.7 de la página 562.

Paso 1. Como el ácido acético está poco disociado en disoluciones acuosas y el acetato de sodio sí lo está al 100%, las especies presentes al principio son

CH_3COOH	Na^+	CH_3COO^-	H_2O
Ácido	Inerte	Base	Ácido o base

Pasos 2 y 3. Como se tienen dos ácidos y dos bases, hay cuatro posibles reacciones de transferencia de protones. Sin embargo, ya sabemos que el ácido acético es un ácido más fuerte que el agua, por lo que la reacción principal implica la transferencia de protones del CH_3COOH al CH_3COO^- o bien al H_2O:

$$CH_3COOH(ac) + CH_3COO^-(ac) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + CH_3COOH(ac) \quad K = 1$$
$$CH_3COOH(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + CH_3COO^-(ac) \quad K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$

Aunque la primera de las reacciones tiene la mayor constante de equilibrio, no es posible considerar que sea la reacción principal, porque los reactivos y los productos son idénticos. La transferencia de protones del ácido acético a su base conjugada sucede constantemente, pero esa reacción no cambia ninguna concentración, por lo que no se puede usar para calcular concentraciones en el equilibrio. Por lo tanto, la reacción principal es la disociación del ácido acético.

Paso 4. Ahora se puede construir una tabla de concentraciones de las especies que intervienen en la reacción principal. Al igual que en la sección 14.9, se definirá x como la concentración de ácido que se disocia; en este caso, el ácido acético. Pero se debe recordar que los iones acetato provienen de dos fuentes: 0.10 mol/L de iones acetato provienen del acetato de sodio presente al principio, y x mol/L, de la disociación del ácido acético.

Reacción principal	$CH_3COOH(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + CH_3COO^-(ac)$		
Concentración inicial (M)	0.10	~0	0.10
Cambio (M)	$-x$	$+x$	$+x$
Concentración al equilibrio (M)	$0.10 - x$	x	$0.10 + x$

Paso 5. Al sustituir las concentraciones en el equilibrio en la ecuación de la constante de equilibrio de la reacción principal, queda

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(x)(0.10 + x)}{0.10 - x}$$

Como K_a es un valor pequeño, x también lo es en comparación con 0.10, por lo que se puede hacer la aproximación $(0.10 + x) \approx (0.10 - x) \approx 0.10$, lo que simplifica la resolución de la ecuación:

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0.10 + x)}{0.10 - x} \approx \frac{(x)(0.10)}{0.10}$$
$$x = [H_3O^+] = 1.8 \times 10^{-5}\ M$$

Paso 6. $pH = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$

Es interesante comparar la $[H_3O^+]$ en una disolución de ácido acético 0.10 M-acetato de sodio 0.10 M con la $[H_3O^+]$ de una disolución 0.10 M de ácido acético puro. La reacción principal es la misma en ambos casos, pero en el ácido acético 0.10 M todos los iones acetato provienen de la disociación del ácido acético:

Reacción principal	$CH_3COOH(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + CH_3COO^-(ac)$		
Concentración de equilibrio (M)	$0.10 - x$	x	x

La $[H_3O^+]$ calculada para el ácido acético 0.10 M es 1.3×10^{-3} M, y el pH es 2.89, en comparación con un pH de 4.74 para la disolución de ácido acético-acetato de sodio. La diferencia de pH se ilustra en la figura 15.1.



La diferencia de pH se muestra con el color del indicador anaranjado de metilo, que cambia de amarillo a rojo en el intervalo de pH de 4.4 a 3.2.

FIGURA 15.1
La disolución de ácido acético 0.10 M y acetato de sodio 0.10 M de la izquierda tiene menor concentración de H_3O^+ que la disolución de ácido acético 0.10 M de la derecha.

Recuerde...

El **principio de Le Châtelier** establece que si se modifica la concentración, la presión o la temperatura de una mezcla de reacción en equilibrio, la reacción evolucionará en la dirección que contrarreste la modificación. La reacción continúa hasta que se alcanza un nuevo estado de equilibrio.

(Sección 13.6)

La disminución de $[H_3O^+]$ al agregar iones acetato a una disolución de ácido acético es un ejemplo del **efecto del ion común**, que es un desplazamiento del equilibrio al aumentar la concentración de uno de los iones que ya participe en el equilibrio. Así, los iones acetato agregados desplazan el equilibrio de disociación del ácido acético hacia la izquierda, como se ve en la figura 15.2.

$$CH_3COOH(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + CH_3COO^-(ac)$$

El efecto del ion común es otro ejemplo del **principio de Le Châtelier** (sección 13.6), según el cual la alteración del equilibrio, causada por el aumento de la concentración de uno de los productos, se contrarresta desplazando el equilibrio hacia el lado de los reactivos. En el ejemplo resuelto 15.2 se describirá otro caso.

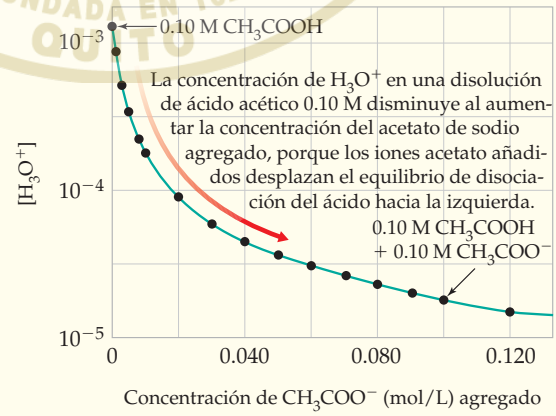


FIGURA 15.2
El efecto del ion común. Observe que se grafica $[H_3O^+]$ en una escala logarítmica.

EJEMPLO RESUELTO 15.2

CÁLCULO DEL EFECTO DE UN ION COMÚN SOBRE LAS CONCENTRACIONES, EL pH Y EL PORCENTAJE DE DISOCIACIÓN

El pH de una disolución de NH_3 0.15 M es 11.21 y el porcentaje de disociación es 1.1%. Calcule la concentración de todas las especies presentes, el pH, y el porcentaje de disociación del amoniaco en una disolución que contiene NH_3 0.15 M y NH_4Cl 0.45 M.

ESTRATEGIA

La disolución contiene una base débil (NH_3) y su ácido conjugado (NH_4^+), el ion común. Como este problema es parecido al del ácido acético-acetato de sodio, se abreviará el procedimiento de la figura 14.7.

SOLUCIÓN

Pasos 1 a 3. La reacción principal es la transferencia de protones del H_2O al NH_3:

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$

Paso 4. Como los iones NH_4^+ se originan tanto del NH_4Cl (0.45 M) presente al inicio como de la reacción del NH_3 con H_2O, las concentraciones de las especies que intervienen en la reacción principal son las siguientes:

Reacción principal	$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$		
Concentración inicial (M)	0.15	0.45	~0
Cambio (M)	$-x$	$+x$	$+x$
Concentración en el equilibrio (M)	$0.15 - x$	$0.45 + x$	x

Pasos 5 y 6. La ecuación de la constante de equilibrio para la reacción principal es

$$K_b = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(0.45 + x)(x)}{0.15 - x} \approx \frac{(0.45)(x)}{0.15}$$

Se supondrá que x es despreciable frente a 0.45 y 0.15, porque: **1.** la constante de equilibrio K_b es pequeña y **2.** el equilibrio se desplaza hacia la izquierda por el efecto del ion común. Por lo tanto,

$$x = [OH^-] = \frac{(1.8 \times 10^{-5})(0.15)}{0.45} = 6.0 \times 10^{-6}\ M$$

$$[NH_3] = 0.15 - x = 0.15 - (6.0 \times 10^{-6}) = 0.15\ M$$

$$[NH_4^+] = 0.45 + x = 0.45 + (6.0 \times 10^{-6}) = 0.45\ M$$

Así, se justifica la hipótesis acerca de la magnitud de x.

Pasos 7 y 8. La concentración de H_3O^+ y el pH son

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{6.0 \times 10^{-6}} = 1.7 \times 10^{-9}\ M$$

$$pH = -\log(1.7 \times 10^{-9}) = 8.77$$

El porcentaje de disociación del amoniaco es

$$\text{Porcentaje de disociación} = \frac{[NH_3]_{\text{disociado}}}{[NH_3]_{\text{inicial}}} \times 100\% = \frac{6.0 \times 10^{-6}}{0.15} \times 100\% = 0.0040\%$$

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

En la disolución de NH_3-NH_4Cl, el ion común es el NH_4^+, por lo que al aumentar su concentración se desplaza el equilibrio de la reacción principal hacia la izquierda.

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$

Así, el porcentaje de disociación en la disolución de NH_3 0.15 M-NH_4Cl 0.45 M será menor que el 1.1% que había en el NH_3 0.15 M. Asimismo, la $[OH^-]$ será menor que la del NH_3 0.15 M, por lo que el pH será menor que 11.21.

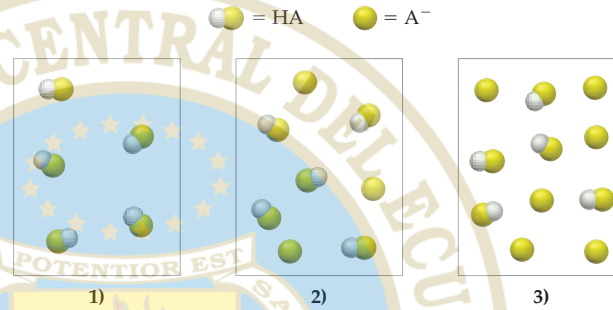
PROBLEMA 15.3 Calcule las concentraciones de todas las especies presentes, el pH y el porcentaje de disociación del HCN ($K_a = 4.9 \times 10^{-10}$) en una disolución de HCN 0.025 M y NaCN 0.010 M.

PROBLEMA 15.4 Calcule el pH de una disolución que se prepara disolviendo 0.10 mol de NH_4Cl sólido en 0.500 L de NH_3 0.40 M. Suponga que no hay cambio de volumen.

EJEMPLO DE CONCEPTO CLAVE 15.3

DETERMINACIÓN DEL EFECTO DE UN ION COMÚN SOBRE EL pH Y EL PORCENTAJE DE DISOCIACIÓN

Las siguientes figuras representan disoluciones de un ácido débil HA, que también pueden contener la sal de sodio NaA. ¿Cuál disolución tiene el mayor valor de pH y cuál el máximo porcentaje de disociación del HA? (Para mayor claridad, se han omitido los iones Na^+ y las moléculas del disolvente agua.)



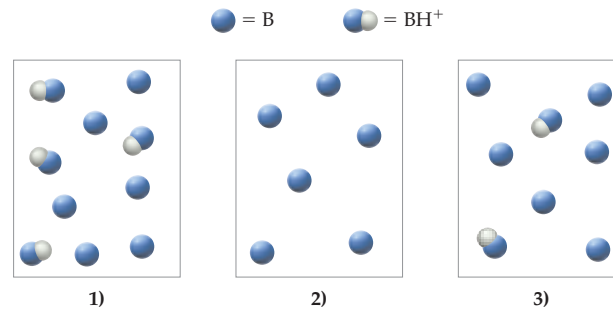
ESTRATEGIA

El pH y el porcentaje de disociación del HA se determinan por el grado en que se completa la reacción $HA(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + A^-(ac)$. El equilibrio de la disociación se desplaza a la izquierda al aumentar la concentración del ion común A^-, con lo que disminuye la concentración de H_3O^+ (y aumenta el pH), en tanto que baja el porcentaje de disociación. Para contestar las preguntas, tan sólo hay que contar el número de iones A^-.

SOLUCIÓN

Las tres disoluciones contienen la misma cantidad de moléculas de HA, pero distintas cantidades de iones A^-: ninguno para la disolución 1, tres en la disolución 2 y seis en la disolución 3. El equilibrio de disociación está más hacia la izquierda en la disolución 3, por lo que la disolución 3 tiene la menor concentración de H_3O^+ y el máximo pH. Para la disolución 1, no hay ion común que suprima la disociación de HA, por lo que la disolución 1 cuenta con el máximo porcentaje de disociación.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 15.5 Las siguientes figuras representan disoluciones de una base débil B, que pueden contener también la sal cloruro BH^+Cl^-. ¿Cuál disolución tiene el mínimo valor de pH y cuál el máximo porcentaje de disociación de B? (Para mayor claridad, se han omitido los iones Cl^- y las moléculas del disolvente agua.)



15.3 DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS

Disoluciones como las que se describieron en la sección 15.2, que contienen un ácido débil y su base conjugada, se llaman **disoluciones reguladoras**, **disoluciones *buffer*** o **disoluciones amortiguadoras**, porque no manifiestan cambios drásticos de pH. Si se agrega una pequeña cantidad de OH^- a una disolución amortiguadora, el pH aumenta, aunque no mucho, porque el componente ácido de la disolución amortiguadora neutraliza al OH^- agregado. Si se agrega una pequeña cantidad de H_3O^+ a una disolución amortiguadora, disminuye el pH, pero tampoco mucho, porque el componente básico de la disolución amortiguadora neutraliza al H_3O^+ agregado.

DISOLUCIÓN AMORTIGUADORA — Ácido débil + Base conjugada — Por ejemplo:

- $CH_3COOH + CH_3COO^-$
- $HF + F^-$
- $NH_4^+ + NH_3$
- $H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}$

Las disoluciones amortiguadoras tienen mucha importancia en los sistemas biológicos. Por ejemplo, la sangre es una disolución amortiguadora que puede absorber los ácidos y las bases producidos en las reacciones biológicas. El pH de la sangre humana es cuidadosamente controlado y se mantiene en un valor muy cercano a 7.4 gracias a los pares ácido-base conjugados, principalmente H_2CO_3 y su base conjugada, HCO_3^-. La capacidad de la sangre para transportar oxígeno depende del control del pH dentro de 0.1 unidades de pH.

Para ver cómo trabaja una disolución amortiguadora, regresemos a la disolución de ácido acético 0.10 M-acetato de sodio 0.10 M, descrita en la sección 15.2. La reacción principal y las concentraciones en el equilibrio para la disolución son:

Reacción principal	$CH_3COOH(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + CH_3COO^-(ac)$		
Concentración en equilibrio (M)	$0.10 - x$	x	$0.10 + x$

Si se despeja $[H_3O^+]$ de la ecuación, queda

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

Así, la concentración de H_3O^+ en una disolución amortiguadora tiene un valor cercano al de K_a para el ácido débil, pero difiere en un factor igual a la relación de concentraciones [ácido débil]/[base conjugada]. En la disolución de ácido acético 0.10 M-acetato de sodio 0.10 M, donde la relación de concentraciones es 1.0, $[H_3O^+]$ es igual a K_a:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{(0.10 - x)}{(0.10 + x)} = K_a\left(\frac{0.10}{0.10}\right) = K_a = 1.8 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

Observe que para calcular este resultado, se igualaron las concentraciones *en el equilibrio*, $(0.10 - x)$ y $(0.10 + x)$, a las concentraciones *iniciales*, 0.10, porque x es despreciable frente a las concentraciones iniciales. Para las disoluciones amortiguadoras de uso común, K_a es pequeña y las concentraciones iniciales son relativamente grandes. El resultado es que, en general, x es despreciable en comparación con las concentraciones iniciales, que son las que se llegan usar en los cálculos.

Adición de OH^- a una disolución amortiguadora

Ahora describiremos qué sucede cuando se agrega H_3O^+ u OH^- a una disolución amortiguadora. Primero supondremos que se agrega 0.01 mol de NaOH sólido a 1.00 L de la

disolución de ácido acético 0.10 M-acetato de sodio 0.10 M. Como las reacciones de neutralización donde intervienen ácidos fuertes o bases fuertes se realizan al 100% (sección 15.1), se debe tomar en cuenta la neutralización antes de calcular $[H_3O^+]$. Al principio se tienen (1.00 L)(0.10 mol/L) = 0.10 mol de ácido acético y una cantidad igual de ion acetato. Cuando se agrega 0.01 mol de NaOH, la reacción de neutralización cambiará los moles de las sustancias:

Reacción de neutralización	$CH_3COOH(ac) + OH^-(ac) \xrightarrow{100\%} H_2O(l) + CH_3COO^-(ac)$		
Antes de la reacción (mol)	0.10	0.01	0.10
Cambio (mol)	−0.01	−0.01	+0.01
Después de la reacción (mol)	0.09	~0	0.11

Si se supone que el volumen de la disolución permanece constante a 1.00 L, las concentraciones de los componentes de la disolución amortiguadora después de la neutralización son

$$[CH_3COOH] = \frac{0.09 \text{ mol}}{1.00 \text{ L}} = 0.09 \text{ M}$$

$$[CH_3COO^-] = \frac{0.11 \text{ mol}}{1.00 \text{ L}} = 0.11 \text{ M}$$

Estas concentraciones se sustituyen en la ecuación para $[H_3O^+]$ para calcular el pH:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

$$= (1.8 \times 10^{-5})\left(\frac{0.09}{0.11}\right) = 1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4.82$$

La adición de 0.01 moles de NaOH cambia la $[H_3O^+]$ sólo una cantidad pequeña, porque la relación de concentraciones [ácido débil]/[base conjugada] varía una cantidad pequeña, de 1.0 a 9/11 (figura 15.3a). El cambio correspondiente de pH, de 4.74 a 4.82, sólo es 0.08 unidades de pH.

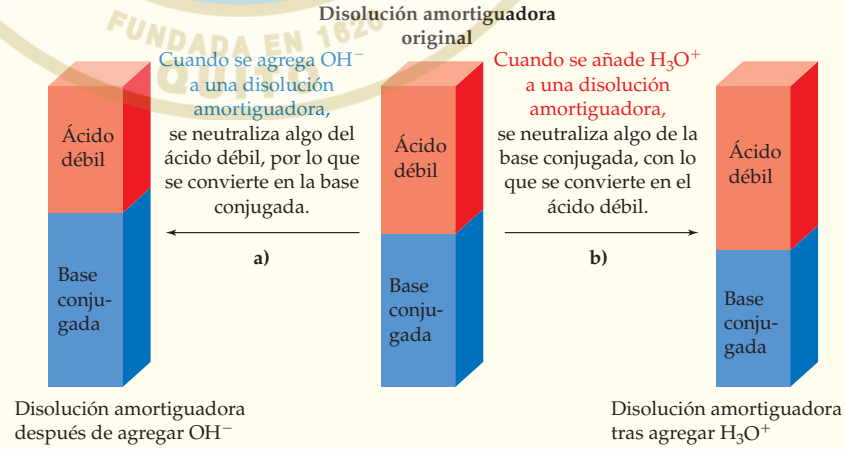


FIGURA 15.3
Adición de **a)** OH^- y **b)** H_3O^+ a una disolución amortiguadora.

Mientras la relación de concentraciones [ácido débil]/[base conjugada] permanezca cercana a su valor original, $[H_3O^+]$ y el pH no variarán mucho en cualquiera de estos casos.

Adición de H_3O^+ a una disolución amortiguadora

Ahora supongamos que se añade 0.001 mol de HCl a 1.00 L de la disolución amortiguadora de ácido acético 0.10 M-acetato de sodio 0.10 M. El ácido fuerte agregado convertirá 0.01 moles de iones acetato en 0.01 moles de ácido acético, mediante la reacción de neutralización

$$H_3O^+(ac) + CH_3COO^-(ac) \xrightarrow{100\%} H_2O(l) + CH_3COOH(ac)$$

Las concentraciones después de la neutralización serán $[CH_3COOH] = 0.11$ M y $[CH_3COO^-] = 0.09$ M; el pH de la disolución será 4.66:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

$$= (1.8 \times 10^{-5})\left(\frac{0.11}{0.09}\right) = 2.2 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

$$\text{pH} = 4.66$$

También aquí, el cambio de pH (de 4.74 a 4.66) es pequeño, porque la relación de concentraciones [ácido débil]/[base conjugada] permanece cerca de su valor original (figura 15.3b).

Capacidad amortiguadora

Para apreciar la capacidad que tiene una disolución amortiguadora para mantener un pH casi constante, comparemos la diferencia entre el comportamiento de la disolución de ácido acético 0.10 M-acetato de sodio 0.10 M, con la de una disolución de HCl 1.8×10^{-5} M. Esta disolución muy diluida de un ácido fuerte tiene el mismo pH (4.74) que la disolución amortiguadora, pero no tiene la capacidad de absorber algún ácido o alguna base que se le agregue. Por ejemplo, si se añaden 0.01 moles de NaOH sólido a 1.00 L de HCl 1.8×10^{-5} M, se neutraliza una cantidad mínima del OH^- (1.8×10^{-5} moles), y la concentración del OH? después de la neutralización es 0.01 moles/1.00 L = 0.01 M. El resultado es que el pH aumenta de 4.74 a 12.0:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{(1.0 \times 10^{-14})}{(0.01)} = 1 \times 10^{-12}\ \text{M}$$

$$\text{pH} = 12.0$$

En la figura 15.4 se ven las diferencias en capacidades de la disolución de HCl y la disolución amortiguadora para absorber la base agregada.



a) 1.00 L de 1.8×10^{-5} M HCl (pH = 4.74)

b) La disolución de a) se vuelve amarilla (pH > 5.4) después de agregar sólo unas gotas de NaOH 0.10 M.

c) 1.00 L de disolución amortiguadora de ácido acético 0.10 M-acetato de sodio 0.10 M (pH = 4.74)

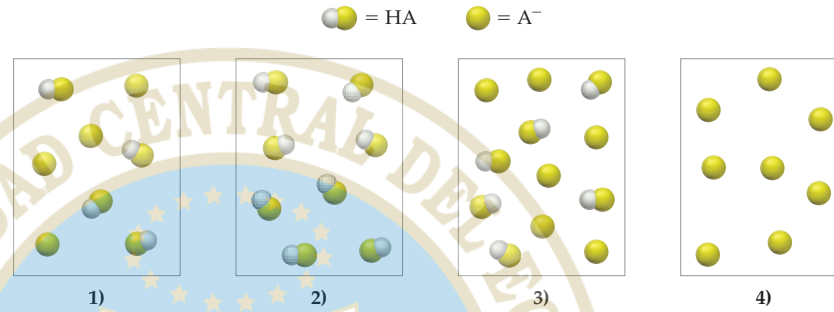
d) La disolución de c) sigue roja (pH < 5.4) tras agregar 100 mL de NaOH 0.10 M.

FIGURA 15.4

El color de cada disolución se debe a la presencia de unas gotas de rojo de metilo, un indicador ácido-base que es rojo cuando hay un pH menor que 5.4, y amarillo en presencia de un pH mayor que 5.4.

A veces, al hablar de la capacidad de regulación de una disolución, se utiliza el término **capacidad amortiguadora** como medida de la cantidad de ácido o base que puede absorber la disolución sin un cambio apreciable de pH. La capacidad amortiguadora es también una medida de lo poco que cambia el pH al agregar determinada cantidad de ácido o base. La capacidad amortiguadora depende de cuántos moles de ácido débil y base conjugada estén presentes. A volúmenes iguales de disolución, cuanto más concentrada esté la disolución, mayor será la capacidad amortiguadora. Para disoluciones con la misma concentración, a mayor volumen, mayor capacidad amortiguadora.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 15.6 Las siguientes figuras representan disoluciones que contienen un ácido débil, HA, y/o su sal de sodio, NaA. (Para mayor claridad, se han omitido los iones Na^+ y las moléculas de agua.)



a) ¿Cuáles de las disoluciones son amortiguadoras?
b) ¿Cuál disolución tiene la mayor capacidad amortiguadora?

PROBLEMA 15.7 Calcule el pH de 0.100 L de una disolución amortiguadora que contiene HF 0.25 M y NaF 0.50 M. ¿Cuál es el cambio de pH al agregar lo siguiente?
a) 0.002 mol de HNO_3
b) 0.004 mol de KOH

PROBLEMA 15.8 Calcule el cambio de pH cuando se agregan 0.002 moles de HNO_3 a 0.100 L de una disolución amortiguadora, que contiene HF 0.050 M y NaF 0.100 M. Esa disolución, ¿tiene mayor o menor capacidad amortiguadora que la del problema 15.7?

15.4 LA ECUACIÓN DE HENDERSON-HASSELBALCH

En la sección 15.3 se explicó que la concentración de H_3O^+, en una disolución amortiguadora, depende de la constante de disociación del ácido débil y de la relación de concentraciones [ácido débil]/[base conjugada]:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[\text{Ácido}]}{[\text{Base}]}$$

Esta ecuación se puede escribir en forma logarítmica, tomando logaritmos negativos base 10 en ambos lados:

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log \left(K_a \frac{[\text{Ácido}]}{[\text{Base}]} \right) = -\log K_a - \log \frac{[\text{Ácido}]}{[\text{Base}]}$$

Como $pK_a = -\log K_a$,

$$-\log \frac{[\text{Ácido}]}{[\text{Base}]} = \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Ácido}]}$$

se llega entonces a una expresión llamada **ecuación de Henderson-Hasselbalch:**

ECUACIÓN DE HENDERSON–HASSELBALCH

$$pH = pK_a + \log \frac{[Base]}{[Ácido]}$$

De acuerdo con la ecuación de Henderson-Hasselbalch, el pH de una disolución amortiguadora tiene un valor cercano al pK_a, del ácido débil, y sólo difiere por la cantidad log [base]/[ácido]. Cuando [base]/[ácido] = 1, entonces log [base]/[ácido] = 0, por lo que el pH es igual al pK_a.

La importancia real de la ecuación de Henderson-Hasselbalch, en especial en bioquímica, es que indica cómo afecta el pH al porcentaje de disociación de un ácido débil. Por ejemplo, supongamos que se tiene una disolución que contiene el aminoácido glicina, una de las moléculas que forman las proteínas; en esa disolución, el pH es 2.00 unidades de pH mayor que el pK_a de la glicina:



Glicina

$$\underset{\text{Glicina}}{H_3\overset{+}{N}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}O^-}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2NCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}O^-(ac) + H_3O^+(ac) \qquad K_a = 2.5 \times 10^{-10}, \quad pK_a = 9.60$$

$$pH = pK_a + 2.00 = 11.60$$

Ya que $pH = pK_a + 2.00$ en este caso, entonces log[base]/[ácido] = 2.00 y [base]/[ácido] = $1.0 \times 10^2 = 100/1$. En tal caso, de acuerdo con la ecuación de Henderson-Hasselbalch, están disociadas 100 de cada 101 moléculas de glicina, lo cual corresponde a una disociación del 99%:

$$\log \frac{[Base]}{[Ácido]} = pH - pK_a = 2.00$$

$$\frac{[Base]}{[Ácido]} = 1.0 \times 10^2 = \frac{100}{1} \qquad 99\% \text{ disociación}$$

Así, con la ecuación de Henderson-Hasselbalch se obtienen las siguientes relaciones:

A $pH = pK_a + 2.00$: $\dfrac{[Base]}{[Ácido]} = 1.0 \times 10^2 = \dfrac{100}{1}$ 99% disociación

A $pH = pK_a + 1.00$: $\dfrac{[Base]}{[Ácido]} = 1.0 \times 10^1 = \dfrac{10}{1}$ 91% disociación

A $pH = pK_a + 0.00$: $\dfrac{[Base]}{[Ácido]} = 1.0 \times 10^0 = \dfrac{1}{1}$ 50% disociación

A $pH = pK_a - 1.00$: $\dfrac{[Base]}{[Ácido]} = 1.0 \times 10^{-1} = \dfrac{1}{10}$ 9% disociación

A $pH = pK_a - 2.00$: $\dfrac{[Base]}{[Ácido]} = 1.0 \times 10^{-2} = \dfrac{1}{100}$ 1% disociación

Además, la ecuación de Henderson-Hasselbalch indica cómo preparar una disolución amortiguadora con determinado pH. La idea general es seleccionar un ácido débil cuyo pK_a sea cercano al pH que se desee y ajustar entonces la relación [base]/[ácido] al valor especificado por la ecuación de Henderson-Hasselbalch. Por ejemplo, para preparar una disolución amortiguadora, con pH cercano a 7, se podría usar el par de ácido-base conjugado $H_2PO_4^-$-HPO_4^{2-}, porque el pK_a del $H_2PO_4^-$ es $-\log(6.2 \times 10^{-8}) = 7.21$. De igual modo, una mezcla de NH_4Cl y NH_3 sería una buena elección para preparar una disolución amortiguadora para pH cercano a 9, porque el pK_a del NH_4^+ es $-\log(5.6 \times 10^{-10}) = 9.25$. Como regla aproximada, el pK_a del componente ácido débil de una disolución amortiguadora debe estar a menos de ± 1 unidad del pH que se desee.

En vista de que las disoluciones amortiguadoras se usan mucho en el laboratorio y en medicina, están disponibles en el mercado disoluciones amortiguadoras con diversos valores de pH conocidos con precisión (figura 15.5). El fabricante las prepara eligiendo un sistema regulador con un valor adecuado de pK_a, para luego ajustar las cantidades de ingredientes, de manera que la relación [base]/[ácido] tenga el valor adecuado.



FIGURA 15.5
Disoluciones amortiguadoras envasadas de pH conocido e ingredientes sólidos para preparar disoluciones amortiguadoras de pH conocido.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1826
QUITO

El pH de una disolución amortiguadora no depende del volumen de la disolución. Puesto que una variación en su volumen cambia las concentraciones del ácido y la base en la misma cantidad, la relación [base]/[ácido] y el pH permanecen constantes. El resultado es que el volumen de agua que se usa para preparar una disolución amortiguadora no tiene importancia crítica, por lo que se puede diluir una disolución amortiguadora sin modificar su pH. El pH sólo depende del pK_a, así como de las cantidades molares relativas del ácido débil y de la base conjugada.

EJEMPLO RESUELTO 15.4

USO DE LA ECUACIÓN DE HENDERSON-HASSELBALCH

a) Con la ecuación de Henderson-Hasselbalch, calcule el pH de una disolución amortiguadora que tiene NH_4Cl 0.45 M y NH_3 0.15 M.

b) ¿Cómo se podría preparar una disolución amortiguadora de NH_4Cl-NH_3 con un pH de 9.00?

ESTRATEGIA

a) Este problema ya se resolvió con otro método en el ejemplo resuelto 15.2. Ahora que se han descrito equilibrios en disoluciones amortiguadoras, se podrá aplicar la ecuación de Henderson-Hasselbalch como método corto. Como el NH_4^+ es el ácido débil en una disolución amortiguadora NH_4^+-NH_3, habrá que calcular el pKa de NH_4^+ a partir del valor de K_b para NH_3 (apéndice C). Después se sustituyen $[NH_3]$, $[NH_4^+]$ y el valor de pKa en la ecuación de Henderson-Hasselbalch para calcular el pH.

b) Use la ecuación de Henderson-Hasselbalch para calcular la relación de $[NH_3]/[NH_4^+]$, a partir del pH deseado, y el valor de pK_a para NH_4^+.

SOLUCIÓN

a) Como K_b para NH_3 es 1.8×10^{-5}, K_a para NH_4^+ es 5.6×10^{-10} y $pK_a = 9.25$,

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$pK_a = -\log K_a = -\log (5.6 \times 10^{-10}) = 9.25$$

Como [base] = $[NH_3]$ = 0.15 M y [ácido] = $[NH_4^+]$ = 0.45 M,

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Ácido}]} = 9.25 + \log\left(\frac{0.15}{0.45}\right) = 9.25 - 0.48 = 8.77$$

El pH de la disolución amortiguadora es 8.77.

b) Se reordena la ecuación de Henderson-Hasselbalch para obtener una ecuación de las cantidades relativas de NH_3 y NH_4^+ en una disolución con pH = 9.00:

$$\log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Ácido}]} = pH - pK_a = 9.00 - 9.25 = -0.25$$

Por consiguiente,

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \text{antilog}\,(-0.25) = 10^{-0.25} = 0.56$$

La disolución debe contener 0.56 moles de NH_3 por cada 1.00 mol de NH_4Cl, pero el volumen de la disolución no es crítico. Una forma de preparar la disolución amortiguadora sería combinar 1.00 mol de NH_4Cl (53.5 g) con 0.56 moles de NH_3 (por ejemplo, 560 mL de NH_3 1.00 M).

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Un error frecuente al usar la ecuación de Henderson-Hasselbalch es invertir la relación [base]/[ácido]. Por eso se aconseja comprobar que el resultado tenga sentido químico. Si las concentraciones del ácido y su base conjugada son iguales, entonces el pH será igual al pK_a. Si predomina el ácido, el pH será menor que el pK_a, en tanto que si predomina la base conjugada, el pH será mayor que el pK_a. En el inciso *a*), [ácido] = $[NH_4^+]$ es mayor que [base] = $[NH_3]$, por lo que el pH calculado (8.77) debe ser menor que el pK_a (9.25). En el inciso *b*), el pH deseado es menor que el pK_a, por lo que la disolución amortiguadora habrá de contener más moles de ácido que de base, lo cual concuerda con la solución.

EJEMPLO RESUELTO 15.5

USO DE LA ECUACIÓN DE HENDERSON-HASSELBALCH PARA DETERMINAR LA EFICACIA DE UNA DISOLUCIÓN REGULADORA O AMORTIGUADORA

¿Qué relación de $[NH_3]/[NH_4^+]$ se requiere para preparar una disolución amortiguadora cuyo pH = 7.00? ¿Por qué una mezcla de NH_3 y NH_4Cl es mala opción para una disolución amortiguadora con pH = 7.00?

ESTRATEGIA

Calcule la relación necesaria de $[NH_3]/[NH_4^+]$ con la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

SOLUCIÓN

$$\log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \text{pH} - \text{p}K_a = 7.00 - 9.25 = -2.25$$

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \text{antilog}\,(-2.25) = 10^{-2.25} = 5.6 \times 10^{-3}$$

Para un valor normal de $[NH_4^+]$ —por ejemplo, 1.0 M—, la concentración de NH_3 debería ser muy pequeña (0.0056 M). Esa disolución amortiguadora es deficiente porque tiene poca capacidad para absorber el ácido agregado. Además, como la relación de $[NH_3]/[NH_4^+]$ está lejos de 1.0, la adición de una pequeña cantidad de H_3O^+ o de OH^- causará un gran cambio en el pH.

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Como el pH que se desea es mucho menor que el valor de pK_a, la disolución amortiguadora debe contener mucho más ácido débil que la base conjugada, lo que concuerda con el resultado.

PROBLEMA 15.9 Use la ecuación de Henderson-Hasselbalch para calcular el pH de una disolución amortiguadora que se prepara mezclando volúmenes iguales de $NaHCO_3$ 0.20 M y Na_2CO_3 0.10 M. (Los valores de K_a se encuentran en el apéndice C.)

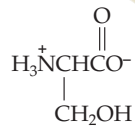
PROBLEMA 15.10 ¿Cómo prepararía usted una disolución amortiguadora $NaHCO_3$-Na_2CO_3 con pH = 10.40?

PROBLEMA 15.11 Suponga que hace un experimento en el cual se requiere un pH constante igual a 7.50. Sugiera un sistema regulador adecuado basado en los valores de K_a que vienen en el apéndice C.

PROBLEMA 15.12 El pK_a del aminoácido serina es 9.15. ¿A qué pH la serina está

a) 66% disociada?

b) 5% dissociada?



Serina
pK_a = 9.15



Serina

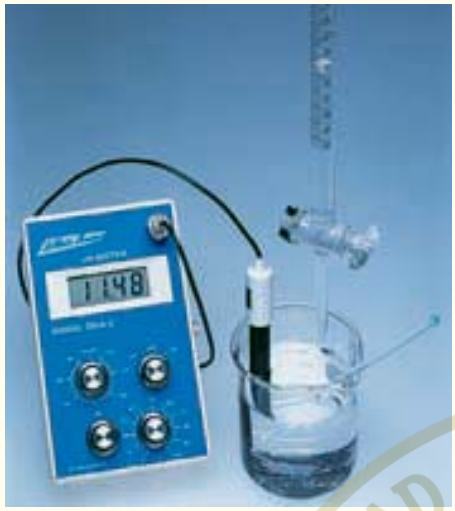
15.5 CURVAS DE TITULACIÓN DE pH

En una **titulación** típica ácido-base (sección 3-10), se agrega lentamente con una bureta una disolución que contiene una concentración conocida de base (o ácido) a una segunda disolución con una concentración desconocida de ácido (o base). Se registra el avance de la titulación con un medidor de pH o potenciómetro (figura 15.6a) u observando el color de un indicador ácido-base adecuado. Con un medidor de pH es posible registrar los datos y formar una **curva de titulación de pH**, que es una gráfica del pH de la disolución en función del volumen del titulante agregado (figura 15.6b).

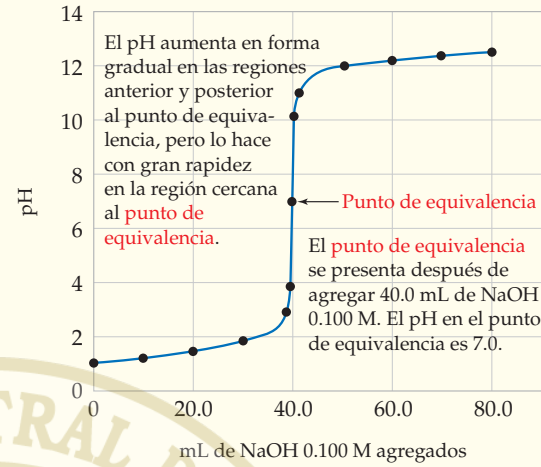
¿Por qué estudiar curvas de titulación? La forma de una curva de titulación de pH permite identificar el punto de equivalencia en una titulación, que es el punto en el cual se mezclan cantidades estequiométricas equivalentes de ácido y base. Conocer la forma

Recuerde...

Titulación es un procedimiento para determinar la concentración de una disolución, lo que ocurre cuando se permite que un volumen de una disolución, medido con cuidado, reaccione con una disolución patrón de otra sustancia, cuya concentración se conoce. (Sección 3.10)



a) Una titulación de pH, o titulación acidimétrica, en la que se agrega NaOH 0.100 M lentamente de una bureta a una disolución de HCl de concentración desconocida. El pH de la disolución se mide con un potenciómetro, o medidor de pH, y se registra como una función del volumen de NaOH agregado.



b) La curva de titulación de pH, con 40.0 mL de HCl 0.100 M con NaOH 0.100 M.

FIGURA 15.6
Una titulación ácido fuerte-base fuerte.

de la curva de titulación también es útil para seleccionar un indicador adecuado que permita conocer el punto de equivalencia. Más adelante exploraremos esos dos puntos.

Las curvas de titulación de pH se pueden calcular aplicando los principios de equilibrios de disoluciones acuosas. Para comprender por qué las curvas de titulación tienen formas características, calcularemos esas curvas para cuatro tipos comunes de titulación: **1.** ácido fuerte-base fuerte, **2.** ácido débil-base fuerte, **3.** base débil-ácido fuerte y **4.** ácido poliprótico-base fuerte. Por conveniencia, expresaremos las cantidades de soluto en milimoles (mmol) y los volúmenes de disolución en mililitros (mL). La concentración molar se expresa en mmol/mL, unidad que es equivalente a mol/L:

$$\text{Molaridad} = \frac{\text{mmol de soluto}}{\text{mL de disolución}} = \frac{10^{-3}\ \text{mol de soluto}}{10^{-3}\ \text{L de disolución}} = \frac{\text{mol de soluto}}{\text{L de disolución}}$$

15.6 TITULACIONES ÁCIDO FUERTE-BASE FUERTE

Como ejemplo de una titulación de ácido fuerte-base fuerte, examinaremos la titulación de 40.0 mL de HCl 0.100 M con NaOH 0.100 M. Calcularemos el pH en puntos seleccionados en el curso de la titulación, con la finalidad de explicar los procedimientos que se usan para calcular toda la curva.

1. **Antes de agregar NaOH.** Como el HCl es un ácido fuerte, la concentración inicial de H_3O^+ es 0.100 M y el pH es 1.00. (Se redondeó el valor de pH a dos cifras significativas.)
2. **Antes del punto de equivalencia.** Calcularemos el pH después de agregar 10.0 mL de NaOH 0.100 M. Los iones de OH^- agregados harán disminuir la $[H_3O^+]$ por la reacción de neutralización

$$H_3O^+(ac) + OH^-(ac) \xrightarrow{100\%} 2\,H_2O(l)$$

Los milimoles de H_3O^+ presentes al principio son iguales al producto del volumen inicial de HCl y su molaridad:

$$\text{mmol } H_3O^+ \text{ inicial} = (40.0 \text{ mL})(0.100 \text{ mmol/mL}) = 4.00 \text{ mmol}$$

En forma similar, los milimoles de OH^- añadidos son el producto del volumen de NaOH agregados y su molaridad:

$$\text{mmol } OH^- \text{ agregados} = (10.0 \text{ mL})(0.100 \text{ mmol/mL}) = 1.00 \text{ mmol}$$

Por cada mmol de OH^- agregado desaparecerá una cantidad igual de H_3O^+, debido a la reacción de neutralización. Los milimoles de H_3O^+ que quedan después de la neutralización son

$$\begin{aligned}\text{mmol } H_3O^+ \text{ después de la neutralización} &= \text{mmol } H_3O^+_{\text{inicial}} - \text{mmol } OH^-_{\text{agregado}} \\ &= 4.00 \text{ mmol} - 1.00 \text{ mmol} = 3.00 \text{ mmol}\end{aligned}$$

Este cálculo se hizo usando cantidades de ácido y base (mmol) en vez de concentraciones (molaridad), porque el volumen cambia a medida que avanza la titulación. Si se dividen los milimoles de H_3O^+ después de la neutralización entre el volumen total (ahora 40.0 + 10.0 = 50.0 mL), la $[H_3O^+]$ que se obtiene después de la neutralización es:

$$[H_3O^+] \text{ después de la neutralización} = \frac{3.00 \text{ mmol}}{50.0 \text{ mL}} = 6.00 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log (6.00 \times 10^{-2}) = 1.22$$

Con este mismo procedimiento es posible calcular el pH en otros puntos anteriores al punto de equivalencia; los resultados obtenidos se resumen en la parte superior de la tabla 15.1.

TABLA 15.1 Resultados de cálculos de pH en varios puntos de la titulación de 40.0 mL de HCl 0.100 M con NaOH 0.100 M

mL NaOH agreg.	mmol OH^- agreg.	mmol H_3O^+ Después de la neutralización	Volumen total (mL)	$[H_3O^+]$ Después de la neutralización	pH
Antes del punto de equivalencia:					
0.0	0.0	4.00	40.0	1.00×10^{-1}	1.00
10.0	1.00	3.00	50.0	6.00×10^{-2}	1.22
20.0	2.00	2.00	60.0	3.33×10^{-2}	1.48
30.0	3.00	1.00	70.0	1.43×10^{-2}	1.84
39.0	3.90	0.10	79.0	1.27×10^{-3}	2.90
39.9	3.99	0.01	79.9	1.3×10^{-4}	3.9
En el punto de equivalencia:					
40.0	4.00	0.00	80.0	1.0×10^{-7}	7.00
Después del punto de equivalencia:					
		mmol OH^- Después de la neutralización		**$[OH^-]$ Después de la neutralización**	
40.1	4.01	0.01	80.1	1.2×10^{-4}	8.3×10^{-11}	10.1
41.0	4.10	0.10	81.0	1.2×10^{-3}	8.3×10^{-12}	11.08
50.0	5.00	1.00	90.0	1.11×10^{-2}	9.0×10^{-13}	12.05
60.0	6.00	2.00	100.0	2.00×10^{-2}	5.0×10^{-13}	12.30
70.0	7.00	3.00	110.0	2.73×10^{-2}	3.7×10^{-13}	12.43
80.0	8.00	4.00	120.0	3.33×10^{-2}	3.0×10^{-13}	12.52

3. **En el punto de equivalencia.** Después de agregar 40.0 mL de NaOH 0.100 M, se añadieron (40.0 mL)(0.100 mmol/mL) = 4.00 mmol de NaOH, con el OH^- justo para neutralizar los 4.00 mmol de HCl que había al principio. Éste es el punto de equivalencia de la titulación, y el pH es 7.00 porque la disolución sólo contiene agua y NaCl, que es una sal producida de una base fuerte y un ácido fuerte.
4. **Después del punto de equivalencia.** Después de agregar 60.00 mL de NaOH 0.100 M, se añadieron (60.0 mL)(0.100 mmol/mL) = 6.00 mmol de NaOH, más que suficiente para neutralizar los 4.00 mmol de HCl presentes al principio. En consecuencia, está presente un exceso de OH^- (6.00 − 4.00 = 2.00 mmol). Como el volumen total es ahora 40.0 + 60.0 = 100.0 mL, la concentración de OH^- es

$$[OH^-] \text{ después de la neutralización} = \frac{2.00 \text{ mmol}}{100.0 \text{ mL}} = 2.00 \times 10^{-2} \text{ M}$$

La concentración de H_3O^+ y el pH son

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.00 \times 10^{-2}} = 5.0 \times 10^{-13} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log (5.0 \times 10^{-13}) = 12.30$$

En la parte inferior de la tabla 15.1 se muestran también algunos resultados de cálculos de pH en otros lugares después del punto de equivalencia.

Al graficar los datos de pH en la tabla 15.1, en función de los mililitros de NaOH agregados, se obtiene la curva de titulación de pH que se había mostrado en la figura 15.6b (página 608). Esta curva muestra un aumento gradual de pH en las regiones de antes y después del punto de equivalencia, pero un aumento muy brusco de pH en la región cercana a ese punto. Así, cuando el volumen de NaOH aumenta de 39.9 a 40.1 mL (0.2 mL equivale a unas cuatro gotas), el pH aumenta de 3.9 a 10.1 (tabla 15.1). Este incremento tan brusco de pH en la región del punto de equivalencia es característico de la curva de titulación de cualquier reacción ácido fuerte-base fuerte, propiedad que permite identificar al punto de equivalencia cuando se desconoce la concentración del ácido.

La curva de titulación de pH para una base fuerte con un ácido fuerte es similar, pero el pH inicial es alto, aunque disminuye al agregar el ácido (figura 15.7).

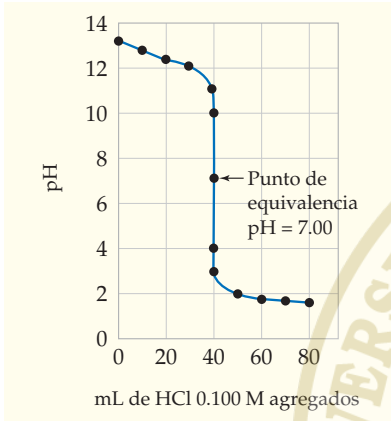


FIGURA 15.7
Una curva de titulación de base fuerte con ácido fuerte. Esta curva es para la titulación de 40.0 mL de NaOH 0.100 M con HCl 0.100 M.

PROBLEMA 15.13 Se titula un volumen de 40.0 mL de HCl 0.100 M con NaOH 0.100 M. Calcule el pH de la disolución cuando se agregan **a)** 35.0 mL y **b)** 45.0 mL de la base. ¿Coinciden sus resultados con los datos de pH de la tabla 15.1?

PROBLEMA 15.14 Se titula un volumen de 40.0 mL de NaOH 0.100 M con HCl 0.0500 M. Calcule el pH al agregar los siguientes volúmenes de ácido:

a) 60.0 mL **b)** 80.2 mL **c)** 100.0 mL

15.7 TITULACIONES ÁCIDO DÉBIL-BASE FUERTE

Como ejemplo de una titulación **ácido débil**-base fuerte, describiremos la titulación de 40.0 mL de ácido acético 0.100 M con NaOH 0.100 M. El cálculo del pH en determinados puntos de la curva de titulación es directo porque ya describimos todos los problemas de equilibrio que se presentan.

Recuerde...

El procedimiento paso a paso para resolver problemas de equilibrio donde intervienen **ácidos débiles** se describe en la figura 14.7.

(Sección 14.9)

1. **Antes de agregar NaOH.** El problema de equilibrio en este punto es ya conocido: calcular el pH de una disolución de un ácido débil (sección 14.9). El pH calculado de ácido acético 0.100 M es 2.89.
2. **Antes del punto de equivalencia.** Como el ácido acético no está disociado en su mayor parte, y el NaOH está totalmente disociado, la reacción de neutralización es

$$CH_3COOH(ac) + OH^-(ac) \xrightarrow{100\%} H_2O(l) + CH_3COO^-(ac)$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR QUITO

Al agregar 20.0 mL de NaOH 0.100 M, se añadieron (20.0 mL) × (0.100 mmol/mL) = 2.00 mmol de NaOH, suficiente OH^- para neutralizar exactamente la mitad de los 4.00 mmol de CH_3CO_2H que había al principio. Con la neutralización se produce una disolución amortiguadora que contiene 2.00 mmol de $CH_3CO_2^-$ y 4.00 − 2.00 = 2.00 mmol de CH_3CO_2H. En consecuencia, la relación [base]/[ácido] = 1.00 y pH = pK_a:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{[\text{Base}]}{[\text{Ácido}]} = \text{p}K_a = 4.74$$

3. **En el punto de equivalencia.** Se llega al punto de equivalencia cuando se agregan 40.0 mL de NaOH 0.100 M (4.00 mmol), justo el OH^- para neutralizar las 4.00 mmol de CH_3COOH presentes al principio. Después de la neutralización, la disolución contiene CH_3COO^- 0.0500 M:

$$[Na^+] = [CH_3COO^-] = \frac{4.00\text{ mmol}}{40.0\text{ mL} + 40.0\text{ mL}} = 0.0500\text{ M}$$

En vista de que Na^+ no es ácido ni base, y CH_3COO^- es una base débil, se forma una **disolución básica** (sección 14.14), cuyo pH se calcula con el método que se describió en el ejemplo resuelto 14.16, de lo que resulta 8.72. Para una titulación de ácido monoprótico débil-base fuerte, el pH del punto de equivalencia siempre es mayor que 7, porque el anión del ácido débil es una base.

4. **Después del punto de equivalencia.** Cuando se agregan 60.00 mL de NaOH 0.100 M, se habrán añadido (60.0 mL)(0.100 mmol/mL) = 6.00 mmol de NaOH; el OH^- es más que suficiente para neutralizar los 4.00 mmol de CH_3COOH presentes al inicio. El volumen total es 40.0 + 60.0 = 100.0 mL, por lo que las concentraciones después de la neutralización son:

$$[CH_3COO^-] = \frac{4.00\text{ mmol}}{100.0\text{ mL}} = 0.0400\text{ M}$$

$$[OH^-] = \frac{6.00\text{ mmol} - 4.00\text{ mmol}}{100.0\text{ mL}} = 0.0200\text{ M}$$

La reacción principal es la misma que la del punto de equivalencia:

$$CH_3COO^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(ac) + OH^-(ac)$$

Sin embargo, en este caso la $[OH^-]$ debida a la reacción principal es despreciable frente a la $[OH^-]$ por el exceso de NaOH. La concentración de ion hidronio y el pH se pueden calcular a partir de la $[OH^-]$:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.0200} = 5.0 \times 10^{-13}\text{ M}$$

$$\text{pH} = 12.30$$

En general, la $[OH^-]$ de la reacción del anión de un ácido débil con agua es despreciable después del punto de equivalencia, y el pH queda determinado por la concentración de OH^-, debido al exceso de NaOH.

La gráfica de los resultados de los cálculos de pH para la titulación de CH_3COOH 0.100 M, con NaOH 0.100 M se ve en la figura 15.8. Al comparar las curvas de titulación para ácido débil-base fuerte y ácido fuerte-base fuerte, se aprecian diferencias importantes:

- El aumento inicial de pH es mayor para la titulación del ácido débil que para el ácido fuerte, pero después la curva se vuelve más horizontal en la región a medio camino hacia el punto de equivalencia. Los dos efectos se deben a la acción reguladora de la mezcla de ácido débil-base conjugada. La curva tiene su pendiente mínima exactamente a medio camino hacia el punto de equivalencia, donde la acción reguladora es máxima y el pH = pK_a del ácido débil.
- El aumento de pH en la región cercana al punto de equivalencia es menor en el caso del ácido débil que con el ácido fuerte. Cuanto más débil sea el ácido, el aumento de pH será menor, como se ve en la figura 15.9.

Recuerde...

El ion acetato (CH_3COO^-) produce una **disolución básica**, porque puede aceptar un protón del agua y forma OH^-: $CH_3COO^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(ac) + OH^-(ac)$. (Sección 14.14)

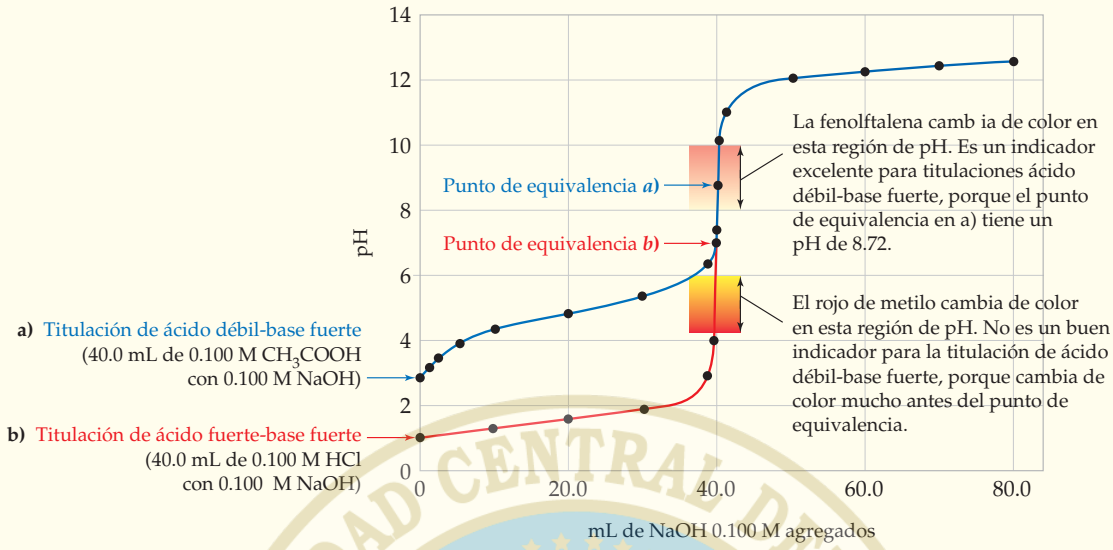


FIGURA 15.8

a) Curva de titulación de un ácido débil-base fuerte (azul), comparada con **b)** una curva de un ácido fuerte-base fuerte (roja). Se señalan los intervalos de pH a los que cambian de color la fenolftaleína y el rojo de metilo, indicadores ácido-base.

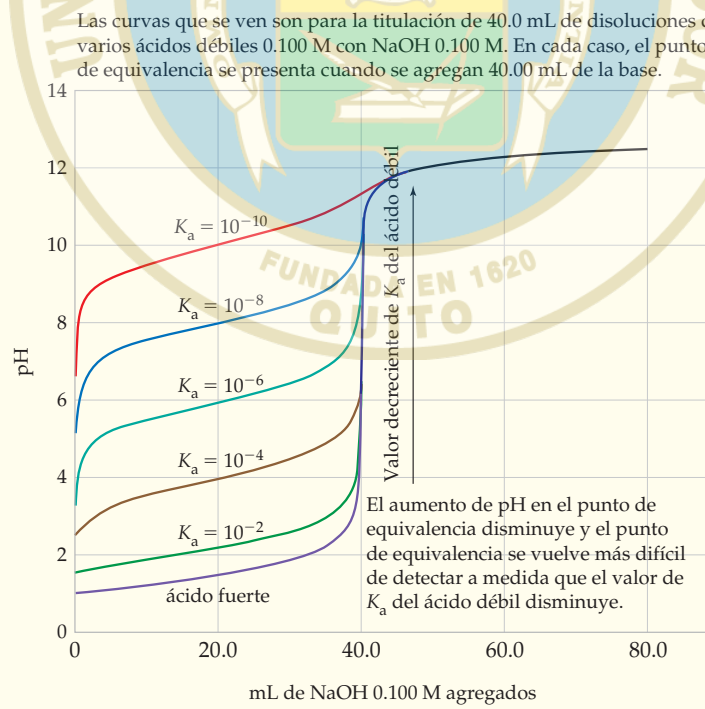


FIGURA 15.9

Varias curvas de titulación de pH de ácido débil-base fuerte.

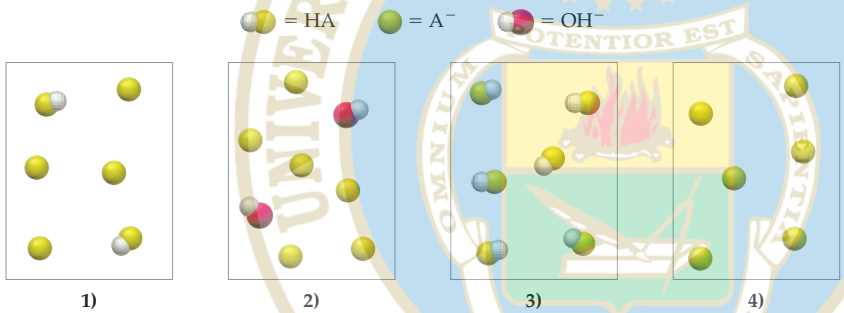
- El pH en el punto de equivalencia es mayor que 7 en la titulación de ácido débil, porque el anión de un ácido débil es una base.

Después del punto de equivalencia, las curvas de las titulaciones ácido débil-base fuerte y ácido fuerte-base fuerte son idénticas, porque en ambos casos el pH está determinado por la concentración de OH^- procedente del exceso de NaOH.

La figura 15.8 muestra cómo es posible seleccionar un indicador adecuado ácido-base conociendo la forma de una curva de titulación de pH para indicar el punto de equivalencia de la misma. La fenolftaleína es un indicador excelente para la titulación de CH_3COOH–NaOH, porque el pH del punto de equivalencia (8.72) queda dentro del intervalo (8.2-9.8) de pH en el que cambia de color la fenolftaleína. Sin embargo, el rojo de metilo no es el adecuado en este caso, porque cambia de color en un intervalo de pH (4.2-6.0), mucho antes del punto de equivalencia. Quien haya tratado de determinar el contenido de ácido acético en una disolución de concentración desconocida, obtendría mucho menor cantidad de la que está presente si usara rojo de metilo como indicador.

La fenolftaleína o el rojo de metilo son indicadores adecuados para una titulación de ácido fuerte-base fuerte. El aumento de pH en la región del punto de equivalencia es tan vertical que cualquier indicador que cambie de color, en el intervalo de pH de 4 a 10, se puede usar sin cometer un error apreciable en la determinación del punto de equivalencia.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 15.15 Las siguientes figuras representan disoluciones en varios puntos en la titulación de un ácido débil HA con NaOH acuosa. (Se omiten los iones Na^+ y las moléculas de agua para mayor claridad.)



¿Cuál figura corresponde a cada uno de los siguientes puntos en la titulación?

a) Antes de agregar NaOH
b) Antes del punto de equivalencia
c) El punto de equivalencia
d) Después del punto de equivalencia

PROBLEMA 15.16 Para la titulación de 100.0 mL de HOCl 0.016 M ($K_a = 3.5 \times 10^{-8}$) con NaOH 0.0400 M, ¿cuántos mililitros de NaOH 0.0400 M se requieren para llegar al punto de equivalencia? Calcule el pH:

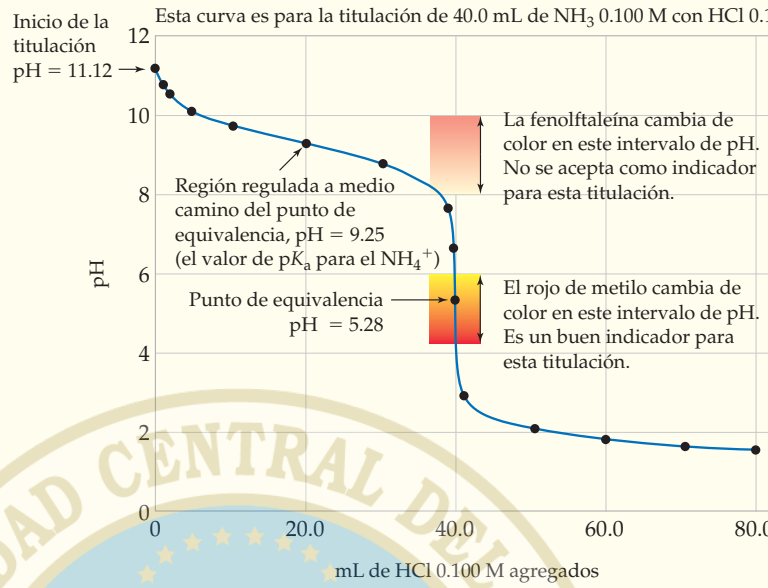
a) después de haber agregado 10.0 mL de NaOH 0.0400 M
b) a medio camino hacia el punto de equivalencia
c) en el punto de equivalencia

PROBLEMA 15.17 Los siguientes indicadores ácido-base cambian de color en los puntos correspondientes de pH: azul de bromotimol (6.0-7.6), timolftaleína (9.4-10.6) y amarillo de alizarina (10.1-12.0). ¿Cuál indicador es el mejor para la titulación del problema 15.16? ¿Cuál indicador no es el apropiado? Explique por qué.

15.8 TITULACIONES BASE DÉBIL-ÁCIDO FUERTE

La figura 15.10 muestra la curva de titulación de pH de una titulación típica de base débil-ácido fuerte: la titulación de 40.0 mL de NH3 0.100 M con HCl 0.100 M. Los cálculos de pH no se indican para ahorrar espacio; el lector debe comprobar los resultados.

FIGURA 15.10
Una curva de titulación de base débil-ácido fuerte.



Recuerde...

Los equilibrios en **disoluciones de bases débiles** se tratan con el mismo procedimiento que se utiliza para resolver problemas de ácidos débiles. (Sección 14.12)

1. **Antes de agregar HCl.** El problema de equilibrio al inicio de la titulación es ya conocido: calcular el pH de una **disolución de una base débil** (sección 14.12). La reacción principal en este punto es la del amoniaco con agua:

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac) \qquad K_b = 1.8 \times 10^{-5}$$

El pH inicial es 11.12.

2. **Antes del punto de equivalencia.** A medida que se agrega HCl a la disolución de NH_3, el NH_3 se convierte en NH_4^+ por la reacción de neutralización

$$NH_3(ac) + H_3O^+(ac) \xrightarrow{100\%} NH_4^+(ac) + H_2O(l)$$

La reacción de neutralización avanza hasta su terminación, pero la cantidad de H_3O^+ agregada antes del punto de equivalencia no es suficiente para convertir todo el NH_3 en NH_4^+. A causa de ello, lo que se tiene es una disolución amortiguadora NH_4^+-NH_3, lo cual explica la nivelación de la curva de titulación en la región regulada entre el inicio de la titulación y el punto de equivalencia. El pH en cualquier punto específico se puede calcular con la ecuación de Henderson-Hasselbalch. Después de agregar 20.0 mL de HCl 0.100 M (a medio camino hacia el punto de equivalencia), $[NH_3] = [NH_4^+]$, y el pH es igual al pK_a del NH_4^+ (9.25).

3. **En el punto de equivalencia.** El punto de equivalencia se alcanza al agregar 40.0 mL de HCl 0.100 M (4.00 mmol). En este punto, los 4.00 mmol de NH_3 presentes al principio se convierten en 4.00 mmol de NH_4^+; $[NH_4^+]$ = (4.00 mmol)/(80.0 mL) = 0.0500 M. Como el NH_4^+ es un ácido débil y el Cl^- no es ni ácido ni base, la disolución es ácida (sección 14.14). La reacción principal es

$$NH_4^+(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + NH_3(ac) \qquad K_a = K_w/K_b = 5.6 \times 10^{-10}$$

El pH en el punto de equivalencia es 5.28.

4. **Después del punto de equivalencia.** En esta región, todo el NH_3 se ha convertido en NH_4^+ y está presente un exceso de H_3O^+ debido al exceso de HCl. Como la diso-

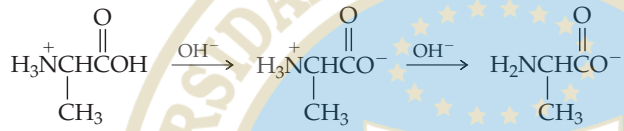
ciación ácida de NH_4^+ produce una $[H_3O^+]$ despreciable, en comparación con la $[H_3O^+]$ del exceso de HCl, el pH se puede calcular en forma directa a partir de la concentración del exceso de HCl. Por ejemplo, al agregar 60.0 mL de HCl 0.100 M:

$$[H_3O^+] = \frac{6.00 \text{ mmoles} - 4.00 \text{ mmoles}}{100.0 \text{ mL}} = 0.0200 \text{ M}$$

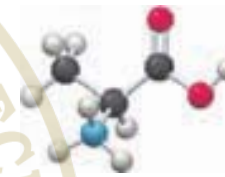
$$\text{pH} = 1.70$$

15.9 TITULACIONES ÁCIDO POLIPRÓTICO-BASE FUERTE

Como último ejemplo de una titulación ácido-base, examinaremos la adición gradual de NaOH a la forma protonada del aminoácido alanina (H_2A^+), una sustancia que se comporta como un ácido diprótico. Los aminoácidos, que se describirán con más detalle en el capítulo 24, son ácidos y bases a la vez, por lo que se pueden protonar con ácidos fuertes, como el HCl, para producir sales como $H_2A^+Cl^-$. La forma protonada del aminoácido tiene dos protones disociables y es posible que reaccione con dos cantidades molares de OH^- para dar primero la forma neutra, y después la forma aniónica.



Forma protonada (H_2A^+) de la alanina — Forma neutra (HA) de la alanina — Forma aniónica (A^-) de la alanina



Alanina

El protón del grupo $-CO_2H$ es más ácido que el del grupo $-NH_3^+$, además de ser el que se neutraliza primero. La forma neutra de la alanina (HA) que resulta tiene una carga positiva en el grupo $-NH_3^+$ y una carga negativa en el grupo $-CO_2^-$, pero en total es eléctricamente neutra. En el segundo paso, el protón del grupo $-NH_3^+$ se neutraliza y produce la forma aniónica de la alanina (A^-). Los equilibrios de disociación y sus valores de K_a son:

$$H_2A^+(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + HA(ac) \qquad K_{a1} = 4.6 \times 10^{-3};\ pK_{a1} = 2.34$$

$$HA(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + A^-(ac) \qquad K_{a2} = 2.0 \times 10^{-10};\ pK_{a2} = 9.69$$

La figura 15.11 muestra la curva de titulación de pH para la adición de NaOH sólido a 1.00 L de una disolución 1.00 M de H_2A^+ (1.00 mol). Como K_{a1} y K_{a2} están separadas por varias potencias de 10, la curva de titulación tiene dos puntos de equivalencia bien definidos y dos regiones reguladas o amortiguadas.

Cálculos para titulaciones ácido diprótico-base fuerte

Como repaso de muchos de los problemas ácido-base que hemos visto en este capítulo y en el capítulo 14, calcularemos el pH en varios puntos de la curva de titulación de la forma protonada de alanina, H_2A^+, con NaOH. Para simplificar los cálculos, supondremos que la base agregada es NaOH sólida, para poder despreciar los cambios de volumen en el curso de la titulación. Ya nos hemos encontrado con todos estos problemas de equilibrio, excepto el caso del primer punto de equivalencia.

Recuerde...

Como K_{a1} para H_2A^+ es mucho mayor que K_{a2}, en esencia, todo el H_3O^+ en la disolución proviene la primera disociación.

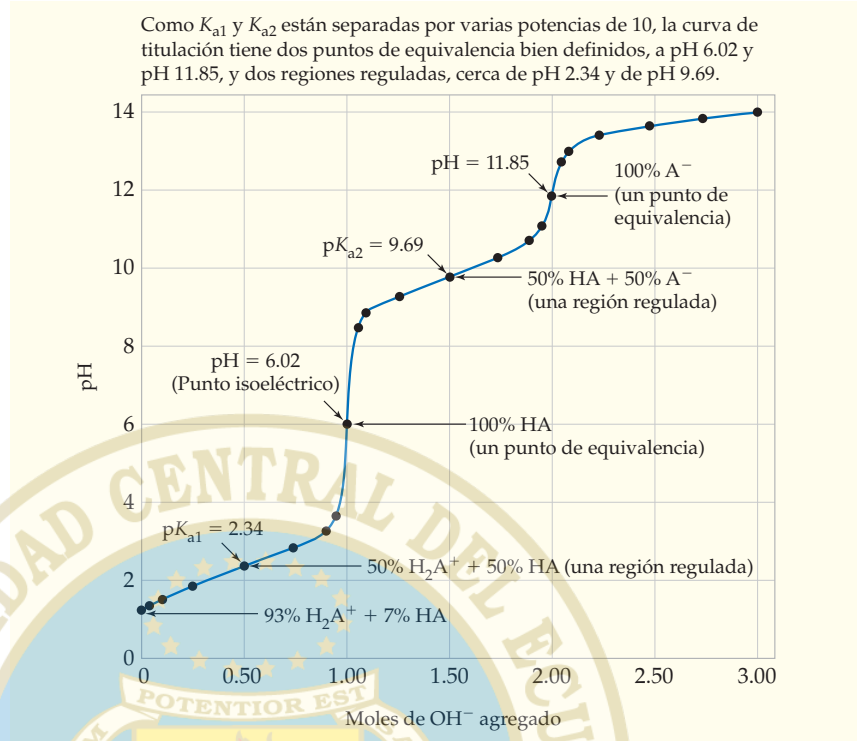
(Sección 14.11)

1. **Antes de agregar NaOH.** El problema de equilibrio al inicio de la titulación es ya conocido: calcular el pH de un ácido diprótico (sección 14.11). **La reacción principal es la disociación del H_2A^+**, mientras que la $[H_3O^+]$ se logra calcular a partir de la ecuación de equilibrio

$$K_{a1} = 4.6 \times 10^{-3} = \frac{[H_3O^+][HA]}{[H_2A^+]} = \frac{(x)(x)}{1.00 - x}$$

Al resolver la ecuación cuadrática, el resultado es $[H_3O^+] = 0.066$ M, y pH = 1.18.

FIGURA 15.11
Cambio en el pH de 1.00 L de una disolución 1.00 M de la forma protonada de la alanina (H_2A^+, un ácido diprótico), al agregar NaOH sólido.



2. **A medio camino del primer punto de equivalencia.** A medida que se agrega NaOH, H_2A^+ se convierte en HA, por la reacción de neutralización

$$H_2A^+(ac) + OH^-(ac) \xrightarrow{100\%} H_2O(l) + HA(ac)$$

A la mitad del primer punto de equivalencia se tiene una disolución amortiguadora H_2A^+–HA, donde $[H_2A^+] = [HA]$. La ecuación de Henderson-Hasselbalch indica que $pH = pK_{a1} = 2.34$.

3. **En el primer punto de equivalencia.** En este punto se ha agregado suficiente NaOH para convertir todo el H_2A^+ en HA. La reacción principal en el primer punto de equivalencia es la transferencia de protones entre moléculas de HA:

$$2\,HA(ac) \rightleftharpoons H_2A^+(ac) + A^-(ac) \qquad K = K_{a2}/K_{a1} = 4.3 \times 10^{-8}$$

Se puede demostrar (véase el problema 15.142) que el pH en este punto es igual al promedio de los dos valores de pK_a:

$$\text{pH (en el primer punto de equivalencia)} = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}$$

Como H_2A^+ tiene $pK_{a1} = 2.34$ y $pK_{a2} = 9.69$, el pH en el primer punto de equivalencia es $(2.34 + 9.69)/2 = 6.02$. El mismo caso ocurre con la mayoría de los ácidos polipróticos: el pH en el primer punto de equivalencia es igual al promedio de pK_{a1} y pK_{a2}.

Para un aminoácido, el valor de pH, $(pK_{a1} + pK_{a2})/2$, se conoce como *punto isoeléctrico* (figura 15.11). En ese punto, la concentración del HA neutro es máxima, en tanto que las concentraciones de H_2A^+ y A^- son muy pequeñas e iguales. En bioquímica se usan los puntos isoeléctricos para separar mezclas de aminoácidos y proteínas (véase la sección Interludio, al final de este capítulo).

4. **A la mitad del camino entre el primero y el segundo puntos de equivalencia.** En ese punto, la mitad del HA se ha convertido en A^- mediante la reacción de neutralización

$$HA(ac) + OH^-(ac) \xrightarrow{100\%} H_2O(l) + A^-(ac)$$

Entonces se tiene una disolución amortiguadora HA-A^- con [HA] = [A^-]. Por consiguiente, pH = pK_{a2} = 9.69.

5. **En el segundo punto de equivalencia.** En este punto se ha agregado suficiente NaOH para convertir todo el HA en A^- y se tiene una disolución 1.00 M de una **sal básica** (sección 14.14). La reacción principal es

$$A^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HA(ac) + OH^-(ac)$$

y su constante de equilibrio es

$$K_b = \frac{K_w}{K_a \text{ para HA}} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.0 \times 10^{-10}} = 5.0 \times 10^{-5}$$

De la ecuación de equilibrio para la reacción principal es posible obtener [OH^-] para calcular [H_3O^+] y el pH de la manera acostumbrada:

$$K_b = 5.0 \times 10^{-5} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{(x)(x)}{1.00 - x} \qquad x = [OH^-] = 7.1 \times 10^{-3}\ M$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{7.1 \times 10^{-3}} = 1.4 \times 10^{-12}\ M$$

pH = 11.85

Como la disolución inicial de H_2A^+ contenía 1.00 mol de H_2A^+, la cantidad de NaOH necesaria para llegar al segundo punto de equivalencia es 2.00 moles. Después del segundo punto de equivalencia, el pH queda determinado por la [OH^-] del exceso de NaOH.

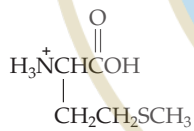
Recuerde...

Una **sal básica** contiene el anión de un ácido débil, por lo que el anión es un aceptor de protones. (Sección 14.14)

EJEMPLO RESUELTO 15.6

CÁLCULO DEL pH EN UNA TITULACIÓN DE ÁCIDO DIPRÓTICO-BASE FUERTE

Suponga que se titulan 30.0 mL de una disolución 0.0600 M de la forma protonada del aminoácido metionina (H_2A^+), con NaOH 0.0900 M. Calcule el pH cuando se agregan 20.0 mL de la base.



Catión metionina (H_2A^+)

$K_{a1} = 5.2 \times 10^{-3}$

$K_{a2} = 6.2 \times 10^{-10}$



Catión metionina

ESTRATEGIA

Primero hay que calcular los milimoles de H_2A^+ presentes al principio y del NaOH agregado. Entonces se podrá decir qué especie queda después de la neutralización y, en consecuencia, qué tipo de problema de equilibrio es el que se debe resolver.

SOLUCIÓN

Los milimoles de H_2A^+ presentes al principio y de NaOH que se agrega son

$$\text{mmol } H_2A^+ \text{ inicial} = (30.0\ mL)(0.0600\ mmol/mL) = 1.80\ mmol$$

$$\text{mmol NaOH agregado} = (20.0\ mL)(0.0900\ mmol/mL) = 1.80\ mmol$$

La base agregada es la suficiente para llegar al primer punto de equivalencia y convertir todo el H_2A^+ en HA, por la reacción de neutralización

$$H_2A^+(ac) + OH^-(ac) \xrightarrow{100\%} H_2O(l) + HA(ac)$$

Así, el pH es igual al promedio de pK_{a1} y pK_{a2}:

$$\text{pH} = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{[-\log (5.2 \times 10^{-3})] + [-\log (6.2 \times 10^{-10})]}{2}$$

$$= \frac{2.28 + 9.21}{2} = 5.74$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SAPIENTIA FUNDADA EN 1620

PROBLEMA 15.18 Suponga que se titulan 40.0 mL de H_2SO_3 0.0800 M ($K_{a1} = 1.5 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$) con NaOH 0.160 M. Calcule el pH después de agregar los siguientes volúmenes de NaOH 0.160 M:

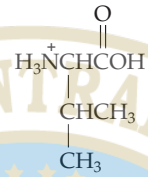
a) 20.0 mL
b) 30.0 mL
c) 35.0 mL

PROBLEMA 15.19 Suponga que se titulan 40.0 mL de una solución 0.0250 M de la forma protonada del aminoácido valina (H_2A^+) con NaOH 0.100 M. Calcule el pH después de agregar los siguientes volúmenes de NaOH 0.100 M:

a) 10.0 mL
b) 15.0 mL
c) 20.0 mL

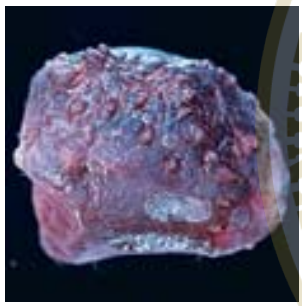


Catión valina



Catión valina (H_2A^+)
$K_{a1} = 4.8 \times 10^{-3}$
$K_{a2} = 2.4 \times 10^{-10}$

15.10 EQUILIBRIOS DE SOLUBILIDAD



▲ La mayoría de los cálculos renales están formados de sales insolubles de calcio, como el oxalato de calcio.

En muchos procesos biológicos y ambientales interviene la disolución o precipitación de un compuesto iónico poco soluble. Por ejemplo, la caries dental comienza cuando el esmalte dental, formado por el mineral hidroxiapatita, $Ca_5(PO_4)_3OH$, se disuelve al reaccionar con los ácidos orgánicos generados por la descomposición bacteriana de alimentos ricos en azúcar. Los cálculos renales se forman cuando se precipitan lentamente sales de calcio de solubilidad moderada, como el oxalato de calcio (CaC_2O_4), durante un largo tiempo. Para comprender los aspectos cuantitativos de los procesos de solubilidad y precipitación, hay que examinar los principios de los equilibrios de solubilidad.

Examinemos el equilibrio de solubilidad en una disolución saturada de fluoruro de calcio en contacto con un exceso de fluoruro de calcio sólido. Al igual que la mayoría de los compuestos iónicos poco solubles, el fluoruro de calcio es un electrolito fuerte en agua, que existe en fase acuosa en la forma de iones disociados e hidratados, $Ca_2^+(ac)$ y $F^-(ac)$. En el equilibrio, las concentraciones de los iones permanecen constantes, porque la velocidad con la que se disuelve el CaF_2 sólido para formar $Ca_2^+(ac)$ y $F^-(ac)$ es exactamente igual a la velocidad con la que cristalizan los iones para formar CaF_2 sólido:

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + 2\,F^-(ac)$$

La ecuación de equilibrio para la reacción de disolución es

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][F^-]^2$$

en donde la constante de equilibrio K_{ps} se llama **constante del producto de solubilidad**, o simplemente **producto de solubilidad**. Como de costumbre, en un equilibrio heterogéneo se omite **la concentración del sólido**, CaF_2, en la ecuación de equilibrio (sección 13.4).

Para el equilibrio general de solubilidad

$$M_mX_x(s) \rightleftharpoons m\,M^{n+}(ac) + x\,X^{y-}(ac)$$

la expresión de la constante K_{ps} de equilibrio es

$$K_{ps} = [M^{n+}]^m[X^{y-}]^x$$

Así, K_{ps} siempre es igual al producto de las concentraciones en equilibrio de todos los iones en el lado derecho de la ecuación química, mientras la concentración de cada ion está elevada a una potencia igual a su coeficiente en la ecuación balanceada.

Recuerde...

La concentración de un sólido puro o un líquido puro se omite en la ecuación de la constante de equilibrio, porque la relación de su concentración real entre su concentración en el estado estándar termodinámico es igual a 1. (Sección 13.4)

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

EJEMPLO RESUELTO 15.7

ESCRITURA DE LA EXPRESIÓN DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA K_{ps}

Escriba la expresión del producto de solubilidad para el cromato de plata, Ag_2CrO_4.

ESTRATEGIA Y SOLUCIÓN

Primero, escriba la ecuación balanceada del equilibrio de solubilidad:

$$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2\,Ag^+(ac) + CrO_4^{2-}(ac)$$

Los exponentes en la ecuación de la constante de equilibrio para K_{ps} son los coeficientes en la ecuación balanceada. En consecuencia,

$$K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$$

PROBLEMA 15.20 Escriba la expresión para K_{ps} de:

a) AgCl **b)** PbI_2 **c)** $Ca_3(PO_4)_2$ **d)** $Cr(OH)_3$

15.11 DETERMINACIÓN DE K_{ps} Y CÁLCULOS DE LA SOLUBILIDAD A PARTIR DE K_{ps}

El valor numérico de un producto de solubilidad K_{ps} se determina experimentalmente. Por ejemplo, es posible establecer el K_{ps} para el CaF_2 agregando un exceso de CaF_2 sólido al agua, se agita la mezcla para producir una disolución saturada de CaF_2 y se miden las concentraciones de Ca_2^+ y de F^- en la disolución saturada. Para asegurar que las concentraciones han llegado a sus valores constantes de equilibrio, es posible agitar la mezcla durante un tiempo adicional y repetir las mediciones. Supongamos que se determinó $[Ca_2^+] = 3.3 \times 10^{-4}$ M y $[F^-] = 6.7 \times 10^{-4}$ M. (El valor de $[F^-]$ es el doble del valor de $[Ca_2^+]$, porque cada mol de CaF_2 que se disuelve produce un mol de iones Ca_2^+ y 2 moles de iones F^-.) Entonces podríamos calcular K_{ps} del CaF_2:

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = (3.3 \times 10^{-4})(6.7 \times 10^{-4})^2 = 1.5 \times 10^{-10}$$

Otra forma de medir el K_{ps} del CaF_2 es llegar al equilibrio desde la dirección opuesta, es decir, mezclar disoluciones de iones de Ca_2^+ y F^- para formar un precipitado de CaF_2 sólido y una disolución saturada de CaF_2. Supongamos, por ejemplo, que se mezclan disoluciones de $CaCl_2$ y de NaF, se deja pasar el tiempo para llegar al equilibrio y se determina que $[Ca_2^+] = 1.5 \times 10^{-4}$ M, así como que $[F^-] = 1.0 \times 10^{-3}$ M. Tales concentraciones de iones producen el mismo valor de K_{ps}:

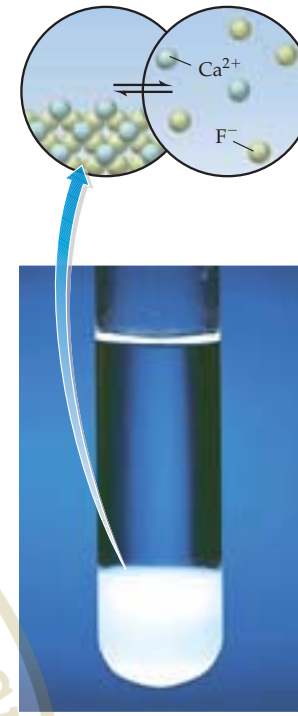
$$K_{ps} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = (1.5 \times 10^{-4})(1.0 \times 10^{-3})^2 = 1.5 \times 10^{-10}$$

El valor de K_{ps} no se afecta por la presencia de otros iones en la disolución, como Na^+ de NaF, y Cl^- de $CaCl_2$, siempre que la disolución sea muy diluida. Al aumentar las concentraciones de los iones, los valores de K_{ps} cambian un poco a causa de las interacciones electrostáticas entre los iones; pero aquí no se tomará en cuenta esa complicación.

Si la disolución saturada se prepara con un método distinto al de disolver CaF_2 en agua pura, no hay ninguna alteración para la $[Ca_2^+]$ y $[F^-]$; la única restricción para las concentraciones iónicas es que el valor de la ecuación de la constante de equilibrio $[Ca_2^+][F^-]^2$ debe ser igual al K_{ps}. Esa condición se satisface con una cantidad infinita de combinaciones de $[Ca_2^+]$ y $[F^-]$, por lo que se pueden preparar muchas disoluciones diferentes que estén saturadas con respecto a CaF_2. Por ejemplo, si $[F^-]$ es 1.0×10^{-2} M, entonces $[Ca_2^+]$ debe ser igual a 1.5×10^{-6} M:

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[F^-]^2} = \frac{1.5 \times 10^{-10}}{(1.0 \times 10^{-2})^2} = 1.5 \times 10^{-6}\,\text{M}$$

En la tabla 15.2 se presentan algunos valores de K_{ps} para diversos compuestos iónicos a 25 °C; en el apéndice C se encuentran más valores. Al igual que todas las constantes de equilibrio, los valores de K_{ps} dependen de la temperatura (sección 13.9).



▲ Una disolución saturada de fluoruro de calcio en contacto con CaF_2 sólido en el equilibrio contiene concentraciones constantes de $Ca_2^+(ac)$ y $F^-(ac)$, porque en el equilibrio los iones cristalizan con la misma velocidad con la que se disuelve el sólido.

TABLA 15.2 Valores de K_{ps} para algunos compuestos iónicos a 25 °C

Nombre	Fórmula	K_{ps}
Hidróxido de aluminio	$Al(OH)_3$	1.9×10^{-33}
Carbonato de bario	$BaCO_3$	2.6×10^{-9}
Carbonato de calcio	$CaCO_3$	5.0×10^{-9}
Fluoruro de calcio	CaF_2	1.5×10^{-10}
Cloruro de plomo(II)	$PbCl_2$	1.2×10^{-5}
Cromato de plomo(II)	$PbCrO_4$	2.8×10^{-13}
Cloruro de plata	AgCl	1.8×10^{-10}
Sulfato de plata	Ag_2SO_4	1.2×10^{-5}

Una vez determinado el valor de K_{ps} para un compuesto, es posible usar éste para calcular la solubilidad del mismo (la cantidad del compuesto que se disuelve por unidad de volumen de la disolución saturada). Sin embargo, a causa de dos complicaciones, las solubilidades calculadas con frecuencia sólo son aproximadas. La primera complicación es que se puede dificultar la medición de los valores de K_{ps}, y los valores que presentan diferentes fuentes llegarían a diferir hasta en un factor de 10 o más. La segunda es que las solubilidades calculadas llegan a ser menores que las observadas, porque hay reacciones secundarias. Por ejemplo, en la disolución de $PbCl_2$ se producen Pb_2^+ y también $PbCl^+$, porque hay cierta asociación iónica entre los iones Pb_2^+ y Cl^-:

$$1)\ PbCl_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(ac) + 2\,Cl^-(ac)$$

$$2)\ Pb^{2+}(ac) + Cl^-(ac) \rightleftharpoons PbCl^+(ac)$$

En este libro se calcularán solubilidades aproximadas suponiendo que los solutos iónicos están totalmente disociados [reacción (1)]. En el caso del $PbCl_2$, al pasar por alto el segundo equilibrio, se obtiene una solubilidad calculada demasiado baja en un factor aproximado de 2.



▲ Al agregar K_2CrO_4 a $AgNO_3$ acuoso se forma un precipitado rojo de Ag_2CrO_4 y una disolución saturada de Ag_2CrO_4.

EJEMPLO RESUELTO 15.8

CÁLCULO DE K_{ps} A PARTIR DE LAS CONCENTRACIONES DE LOS IONES

Cierta disolución saturada de cromato de plata, Ag_2CrO_4, tiene $[Ag^+] = 5.0 \times 10^{-5}$ M y $[CrO_4^{2-}] = 4.4 \times 10^{-4}$ M. ¿Cuál es el valor de la K_{ps} para el Ag_2CrO_4?

ESTRATEGIA

Al sustituir las concentraciones en equilibrio en la ecuación de la K_{ps} para el Ag_2CrO_4 (ejemplo resuelto 15.7) se obtiene el valor de K_{ps}.

SOLUCIÓN

$$K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = (5.0 \times 10^{-5})^2(4.4 \times 10^{-4}) = 1.1 \times 10^{-12}$$

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

K_{ps} es, aproximadamente, $(5)^2(4) = 100$ veces $(10^{-5})^2(10^{-4})$. Entonces, K_{ps} es cerca de 10^{-12}, de acuerdo con el resultado.

EJEMPLO RESUELTO 15.9

CÁLCULO DE K_{ps} A PARTIR DE LA SOLUBILIDAD

Se prepara una disolución saturada de Ag_2CrO_4 disolviendo Ag_2CrO_4 en agua; la concentración de CrO_4^{2-} es 6.5×10^{-5} M. Calcule K_{ps} para el Ag_2CrO_4.

ESTRATEGIA

Ya que los iones Ag^+ y CrO_4^{2-} deben provenir de la disolución de Ag_2CrO_4 sólido, la $[Ag^+]$ debe ser el doble de la $[CrO_4^{2-}]$.

$$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2\,Ag^+(ac) + CrO_4^{2-}(ac)$$

Para calcular el valor de K_{ps}, se sustituyen $[Ag^+]$ y $[CrO_4^{2-}]$ en la ecuación de equilibrio.

continúa en la siguiente página

SOLUCIÓN

$$[Ag^+] = (2)[CrO_4^{2-}] = (2)(6.5 \times 10^{-5}) = 1.3 \times 10^{-4}\ M$$

$$K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = (1.3 \times 10^{-4})^2(6.5 \times 10^{-5}) = 1.1 \times 10^{-12}$$

EJEMPLO RESUELTO 15.10

CÁLCULO DE LA SOLUBILIDAD A PARTIR DEL K_{ps}

Calcule la solubilidad del MgF_2 en agua a 25 °C, en

a) moles por litro

b) gramos por litro

ESTRATEGIA

a) Escribia la ecuación balanceada del equilibrio de solubilidad, suponiendo que el MgF_2 se disocia completamente; luego, busque el K_{ps} para el MgF_2 en el apéndice C. Si se define x como los moles/L de MgF_2 que se disuelven por litro, la disolución saturada contendrá, en consecuencia, x mol/L de Mg_2^+ y $2x$ mol/L de F^-. Sustituya estas concentraciones de equilibrio en la ecuación del K_{ps} y despeje x para obtener la solubilidad molar.

b) Para convertir la solubilidad en moles por litro a gramos por litro, hay que multiplicar la solubilidad molar del MgF_2 por su masa molar (62.3 g/mol).

SOLUCIÓN

a) $MgF_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + 2\,F^-(ac) \qquad K_{ps} = 7.4 \times 10^{-11}$

$$K_{ps} = 7.4 \times 10^{-11} = [Mg^{2+}][F^-]^2 = (x)(2x)^2$$

$$4x^3 = 7.4 \times 10^{-11}$$

$$x^3 = 1.8 \times 10^{-11}$$

$$x = [Mg^{2+}] = \text{Solubilidad molar} = 2.6 \times 10^{-4}\ \text{mol/L}$$

Así, la solubilidad molar de MgF_2 en agua a 25 °C es 2.6×10^{-4} M. (Si se tiene en cuenta la reacción secundaria que produce MgF^+, aumentaría la solubilidad calculada más o menos en un 6%.)

Observe que el número 2 aparece dos veces en la expresión $(x)(2x)2$. Se requiere el exponente 2 por la ecuación de equilibrio, $K_{ps} = [Mg_2^+][F^-]^2$. El coeficiente 2 en $2x$ se necesita porque cada mol de MgF_2 que se disuelve produce 2 moles de F^- (ac).

b) $$\text{Solubilidad (en g/L)} = \frac{2.6 \times 10^{-4}\ \text{mol}}{\text{L}} \times \frac{62.3\ \text{g}}{\text{mol}} = 1.6 \times 10^{-2}\ \text{g/L}$$

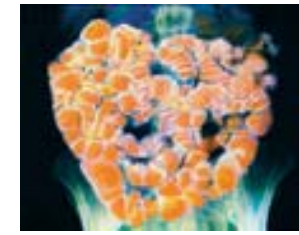
✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

a) La solubilidad molar del MgF_2 es igual a la raíz cúbica de $K_{ps}/4$, que es igual a la raíz cúbica de 20×10^{-12}, aproximadamente. Como $(2)^3 = 8$, $(3)^3 = 27$ y $(10^{-4})^3 = 10^{-12}$, la solubilidad molar está entre 2×10^{-4} M y 3×10^{-4} M. La estimación del resultado y el resultado concuerdan.

PROBLEMA 15.21 Una disolución saturada de $Ca_3(PO_4)_2$ tiene $[Ca_2^+] = 2.01 \times 10^{-8}$ M y $[PO_4^{3-}] = 1.6 \times 10^{-5}$ M. Calcule K_{ps} para el $Ca_3(PO_4)_2$.

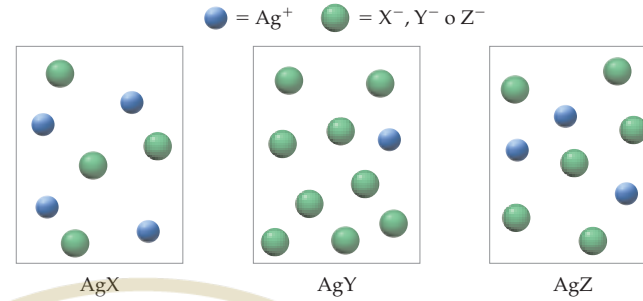
PROBLEMA 15.22 Antes de tomarse una radiografía del tracto gastrointestinal superior, un paciente toma una suspensión acuosa de $BaSO_4$ sólido. (Dispersar los rayos X con bario mejora mucho la calidad de la fotografía.) Aunque el Ba^{2+} es tóxico, la ingestión de $BaSO_4$ es segura porque es un compuesto muy insoluble. Si una disolución saturada que se prepara disolviendo $BaSO_4$ sólido en agua contiene $[Ba^{2+}] = 1.05 \times 10^{-5}$ M, ¿cuál es el valor de K_{ps} del $BaSO_4$?

PROBLEMA 15.23 ¿Cuál tiene la mayor solubilidad molar: AgCl con $K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10}$ o Ag_2CrO_4 con $K_{ps} = 1.1 \times 10^{-12}$? ¿Cuál tiene la mayor solubilidad en gramos por litro?



▲ Esta radiografía del intestino delgado se tomó poco después de que el paciente ingirió un "cóctel" de sulfato de bario.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 15.24 Las siguientes figuras representan disoluciones saturadas de tres sales de plata: AgX, AgY y AgZ. (Para mayor claridad, se omitieron otros iones y las moléculas de agua.)



a) ¿Cuál sal tiene el mayor valor de K_{ps}?
b) ¿Cuál sal tiene el menor valor de K_{ps}?

15.12 FACTORES QUE AFECTAN LA SOLUBILIDAD

Solubilidad y el efecto del ion común

Ya hemos descrito el efecto del ion común en relación con la disociación de ácidos y bases débiles (sección 15.2). Para ver cómo afecta un ion común la posición del equilibrio de solubilidad, regresemos a la solubilidad del MgF_2:

$$MgF_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + 2\,F^-(ac)$$

En el ejemplo resuelto 15.10 se vio que la solubilidad molar del MgF_2 en agua pura, a 25 °C, es 2.6×10^{-4} M. Entonces

$$[Mg^{2+}] = 2.6 \times 10^{-4}\,M \qquad [F^-] = 5.2 \times 10^{-4}\,M$$

Cuando se disuelve MgF_2 en una disolución que contiene un ion común procedente de otra fuente, por ejemplo F^- de NaF, la posición del equilibrio de solubilidad se desplaza hacia la izquierda por el efecto del ion común. Si $[F^-]$ es mayor que 5.2×10^{-4} M, entonces $[Mg^{2+}]$ debe ser menor que 2.6×10^{-4} M para mantener la ecuación de equilibrio $[Mg^{2+}][F^-]^2$, al valor constante de $K_{ps} = 7.4 \times 10^{-11}$. Un valor menor de $[Mg^{2+}]$ significa que el MgF_2 es menos soluble en una disolución de fluoruro de sodio que en agua pura. De igual modo, la presencia de Mg^{2+} procedente de otra fuente, por ejemplo de $MgCl_2$, desplaza el equilibrio de solubilidad hacia la izquierda y disminuye la solubilidad del MgF_2.

Si ésta aumenta . . . . . ésta debe disminuir . . . . . porque ésta es constante.

$$[Mg^{2+}][F^-]^2 = K_{ps} = 7.4 \times 10^{-11}$$

Si ésta aumenta . . . . . ésta debe disminuir . . . . . porque ésta es constante.

En general, la solubilidad de un compuesto iónico poco soluble disminuye por la presencia de un ion común en la disolución, como se ve en la figura 15.12. Los aspectos cuantitativos del efecto del ion común se exploran en el ejemplo resuelto 15.11.

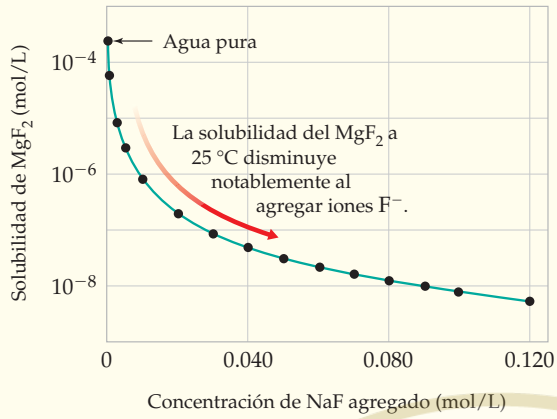


FIGURA 15.12
El efecto del ion común. La solubilidad calculada está en escala logarítmica.

EJEMPLO RESUELTO 15.11

CÁLCULO DE LA SOLUBILIDAD EN UNA DISOLUCIÓN QUE CONTIENE UN ION COMÚN

Calcule la solubilidad molar del MgF_2 en NaF 0.10 M a 25 °C.

ESTRATEGIA

De nuevo, definimos x como la solubilidad molar del MgF_2. La disolución de x mol/L de MgF_2 produce x mol/L de Mg_2^{+} y $2x$ mol/L de F^-, pero la concentración total de F^- es $(0.10 + 2x)$ mol/L, porque la disolución ya contiene alrededor de 0.10 mol/L de F^-, procedente del NaF, que está totalmente disociado. Sustituya las concentraciones de equilibrio en la ecuación del K_{ps} y despeje x para obtener la solubilidad molar.

SOLUCIÓN

Es útil resumir las concentraciones de equilibrio abajo de la ecuación balanceada:

Equilibrio de solubilidad	$\mathbf{MgF_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + 2\,F^-(ac)}$		
Concentración en el equilibrio (M)		x	$0.10 + 2x$

Las concentraciones en el equilibrio se sustituyen en la expresión de K_{ps}; el resultado es

$$K_{ps} = 7.4 \times 10^{-11} = [Mg^{2+}][F^-]^2 = (x)(0.10 + 2x)^2$$

Como K_{ps} es un valor pequeño, $2x$ será menor en comparación con 0.10, por lo que se puede hacer la aproximación $(0.10 + 2x) \times 0.10$. Por consiguiente,

$$7.4 \times 10^{-11} = (x)(0.10 + 2x)^2 \approx (x)(0.10)^2$$

$$x = [Mg^{2+}] = \text{Solubilidad molar} = \frac{7.4 \times 10^{-11}}{(0.10)^2} = 7.4 \times 10^{-9}\ \text{M}$$

Observe que la solubilidad calculada de MgF_2 en NaF 0.10 M es menor que en agua pura, en un factor aproximado ¡de 35,000! (Véase la figura 15.12.) (Si se toma en cuenta el equilibrio $Mg^{2+} + F^- \rightleftharpoons MgF^+$ aumentaría la solubilidad calculada en un factor aproximado de 10. En este caso, mucho del Mg^{2+} se convierte en MgF^+ por la concentración relativamente alta de F^- en el NaF 0.10 M.)

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Se pueden verificar los resultados al sustituir las concentraciones en el equilibrio calculadas en la expresión de K_{ps}:

$$K_{ps} = 7.4 \times 10^{-11} = [Mg^{2+}][F^-]^2 = (7.4 \times 10^{-9})(0.10)^2 = 7.4 \times 10^{-11}$$

PROBLEMA 15.25 Calcule la solubilidad molar de MgF_2 en $MgCl_2$ 0.10 M a 25 °C.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

Solubilidad y el pH de una disolución

Un compuesto iónico que contiene un anión básico se vuelve más soluble a medida que aumenta la acidez de la disolución. Por ejemplo, la solubilidad del $CaCO_3$ aumenta al disminuir el pH (figura 15.13), porque los iones CO_3^{2-} se combinan con protones para formar iones HCO_3^-. A medida que se eliminan los iones CO_3^{2-} de la disolución, el equilibrio de solubilidad se desplaza hacia la derecha, de acuerdo con el principio de Le Châtelier. La reacción neta es la disolución de $CaCO_3$ en disolución ácida para dar lugar a iones Ca_2^+ y iones HCO_3^-:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac)$$

$$H_3O^+(ac) + CO_3^{2-}(ac) \rightleftharpoons HCO_3^-(ac) + H_2O(l)$$

$$\text{Neta:}\quad CaCO_3(s) + H_3O^+(ac) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + HCO_3^-(ac) + H_2O(l)$$



▲ Estas estructuras, que crecen hacia abajo, llamadas estalactitas, y las columnas que lo hacen hacia arriba, llamadas estalagmitas, se forman en cavernas de piedra caliza por la lenta precipitación del carbonato de calcio por las gotas de agua.



▲ El esmalte dental está formado principalmente por un compuesto llamado hidroxiapatita, $Ca_5(PO_4)_3OH$.

Recuerde...

Un **enlace covalente coordinado** se forma cuando un átomo dona dos electrones (un par solitario) a otro átomo, que tiene un orbital vacío.

(Sección 7.5)

El donador de pares electrónicos es una **base de Lewis**.

(Sección 14.16)

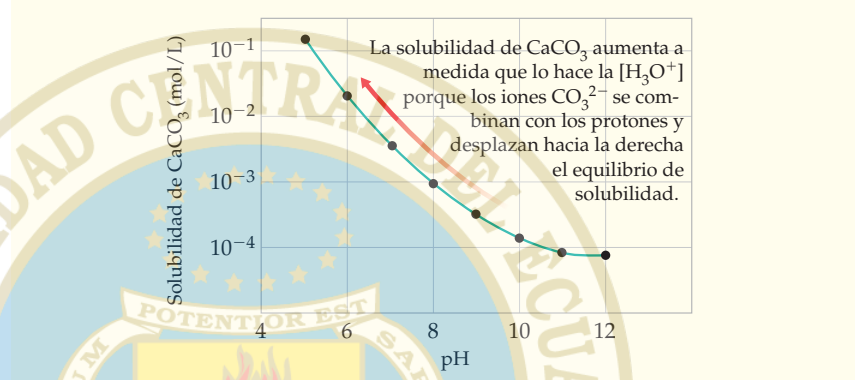


FIGURA 15.13
Gráfica de la solubilidad de $CaCO_3$ a 25 °C en función del pH de la disolución. La solubilidad está en escala logarítmica.

Otras sales que contienen aniones básicos, como CN^-, PO_4^{3-}, S^{2-} o F^-, se comportan en forma parecida. Por el contrario, el pH no tiene efecto alguno sobre la solubilidad de sales con aniones de ácidos fuertes (Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^- y ClO_4-), porque esos aniones no se protonan con el H_3O^+.

El efecto del pH sobre la solubilidad del $CaCO_3$ tiene importantes consecuencias ambientales. Por ejemplo, la formación de cavernas de piedra caliza, como la Gruta del Mamut, en Kentucky, se debe a la lenta disolución de la caliza ($CaCO_3$) en el agua natural, ligeramente ácida, de las corrientes subterráneas, en tanto que la formación de estalactitas y estalagmitas en esas cavernas se debe a la lenta precipitación del $CaCO_3$ contenido en el agua que gotea. El mármol, otra forma de $CaCO_3$, también se disuelve en ácido, lo que explica el deterioro de los monumentos de mármol por exposición a la lluvia ácida (véase la sección Interludio, páginas 582 y 583).

El efecto del pH sobre la solubilidad también es importante para comprender cómo el ion fluoruro reduce la caries dental. Cuando el esmalte dental se pone en contacto con iones F^-, contenidos en el agua potable o en la pasta dental con contenido de fluoruro, los iones OH^- de la hidroxiapatita, $Ca_5(PO_4)_3OH$, son sustituidos por iones F^-, por lo que se forma el mineral fluoroapatita, $Ca_5(PO_4)_3F$. Como el F^- es una base mucho más débil que el OH^-, el $Ca_5(PO_4)_3F$ es mucho más resistente a la disolución en ácidos que el $Ca_5(PO_4)_3OH$.

▶ **PROBLEMA 15.26** ¿Cuáles de los siguientes compuestos son más solubles en disolución ácida que en agua pura?

a) AgCN **b)** PbI_2 **c)** $Al(OH)_3$ **d)** ZnS

Solubilidad y formación de iones complejos

La solubilidad de un compuesto iónico aumenta considerablemente si la disolución contiene una **base de Lewis** que pueda formar un **enlace covalente coordinado** con el catión

metálico (sección 7.5). Por ejemplo, el cloruro de plata es muy insoluble en agua y en ácido, pero se disuelve en un exceso de amoniaco acuoso, formando el *ion complejo* $Ag(NH_3)_2^+$ (figura 15.14). Un **ion complejo** es un ion que contiene un catión metálico unido con una o más moléculas o iones pequeños, como NH_3, CN^- u OH^-. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el amoniaco desplaza el equilibrio de solubilidad hacia la derecha, uniéndose al ion Ag^+ y formando el ion complejo:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$$
$$Ag^+(ac) + 2\,NH_3(ac) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(ac)$$

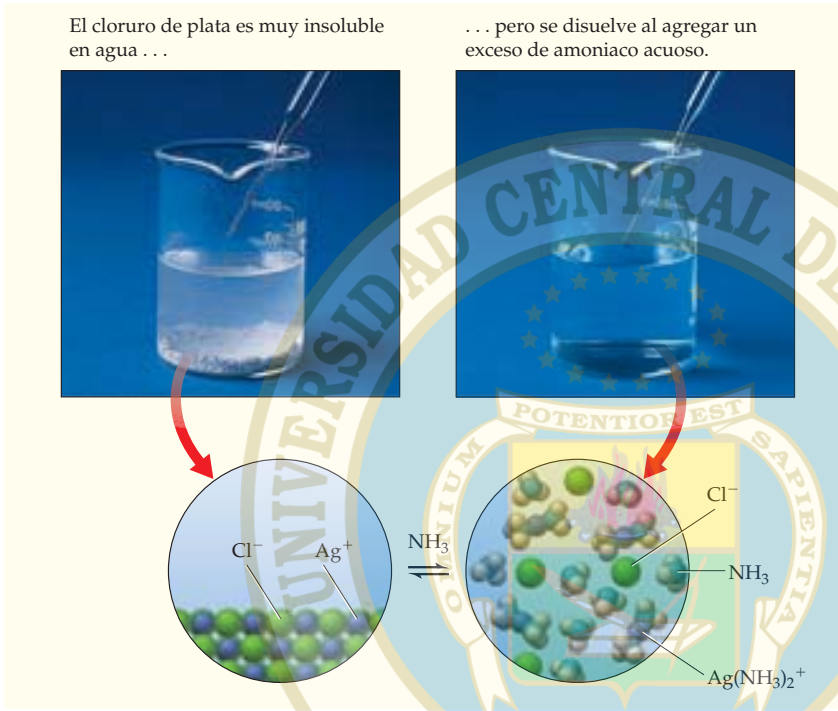


FIGURA 15.14
Reacción de cloruro de plata con amoniaco acuoso.

La formación de un ion complejo es un proceso escalonado y cada paso tiene su propia constante de equilibrio característica. Para la formación de $Ag(NH_3)_2^+$, las reacciones son

$$Ag^+(ac) + NH_3(ac) \rightleftharpoons Ag(NH_3)^+(ac) \qquad K_1 = 2.1 \times 10^3$$
$$Ag(NH_3)^+(ac) + NH_3(ac) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(ac) \qquad K_2 = 8.1 \times 10^3$$
$$\text{Neta:}\quad Ag^+(ac) + 2\,NH_3(ac) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(ac) \qquad K_f = 1.7 \times 10^7$$

$$K_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]} = 2.1 \times 10^3 \qquad K_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag(NH_3)^+][NH_3]} = 8.1 \times 10^3$$

$$K_f = K_1K_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1.7 \times 10^7 \qquad \text{at } 25\ ^\circ C$$

La estabilidad de un ion complejo se mide por su **constante de formación K_f** (o constante de estabilidad), que es la constante de equilibrio para la formación del ion complejo a partir del catión metálico hidratado. El valor grande de K_f para $Ag(NH_3)_2^+$ se traduce en que este ion complejo es bastante estable, y casi todo el ion Ag+ en una disolución de amoniaco acuoso está presente en forma de $Ag(NH_3)_2^+$ (véase el ejemplo resuelto 15.12).

La reacción neta para la disolución del AgCl en el amoniaco acuoso es la suma de las ecuaciones de la disolución de AgCl en agua y de la reacción de $Ag^+(ac)$ con $NH_3^+(ac)$

para formar $Ag(NH_3)_2^+$:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$$
$$Ag^+(ac) + 2\,NH_3(ac) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(ac)$$
$$\text{Neta:}\quad AgCl(s) + 2\,NH_3(ac) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Su constante de equilibrio K es igual al producto de las constantes de equilibrio de las reacciones que se sumaron:

$$K = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{[NH_3]^2} = (K_{ps})(K_f) = (1.8 \times 10^{-10})(1.7 \times 10^7) = 3.1 \times 10^{-3}$$

Como K es mucho mayor que K_{ps}, el equilibrio de solubilidad para AgCl está más desplazado hacia la derecha en presencia de amoniaco que en ausencia del mismo. El aumento en la solubilidad del AgCl al agregar amoniaco se muestra gráficamente en la figura 15.15. En general, la solubilidad de un compuesto iónico aumenta cuando el catión metálico está unido en forma de un ion complejo. En el ejemplo resuelto 15.13 se describirá el equilibrio de la formación del complejo sobre la solubilidad del AgCl.

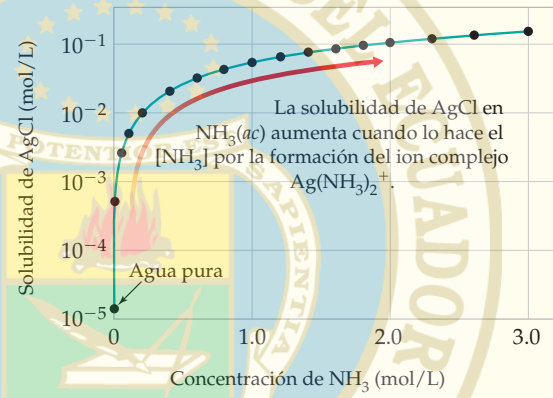


FIGURA 15.15
Gráfica de la solubilidad de AgCl en amoniaco acuoso a 25 °C, en función de la concentración de amoniaco. La escala de solubilidad es logarítmica.

EJEMPLO RESUELTO 15.12

CÁLCULO DE LAS CONCENTRACIONES DE IONES COMPLEJOS

¿Cuáles son las concentraciones de Ag^+, $Ag(NH_3)^+$ y $Ag(NH_3)_2^+$ en una disolución que se prepara al agregar 0.10 mol de $AgNO_3$ a 1.0 L de NH_3 3.0 M? $K_f = 1.7 \times 10^7$, $K_1 = 2.1 \times 10^3$ y $K_2 = 8.1 \times 10^3$.

ESTRATEGIA

Ya que tanto K_1 como K_2 y K_f son valores grandes para el $Ag(NH_3)_2^+$, casi todo el Ag^+ del $AgNO_3$ se convertirá en $Ag(NH_3)_2^+$:

$$Ag^+(ac) + 2\,NH_3(ac) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(ac) \qquad K_f = 1.7 \times 10^7$$

Para calcular las concentraciones, conviene imaginar que el 100% del Ag^+ se convierte en $Ag(NH_3)_2^+$ seguido de la reacción inversa en cantidad mínima [disociación de $Ag(NH_3)_2^+$] para producir una pequeña concentración de Ag^+ en equilibrio.

SOLUCIÓN

La conversión de 0.10 mol/L de Ag^+ en $Ag(NH_3)_2^+$ consume 0.20 mol /L de NH_3. Suponiendo una conversión de 100% en $Ag(NH_3)_2^+$, se obtienen las concentraciones siguientes:

$$[Ag^+] = 0\ M$$
$$[Ag(NH_3)_2^+] = 0.10\ M$$
$$[NH_3] = 3.0 - 0.20 = 2.8\ M$$

continúa en la siguiente página

La disociación de x mol/L de $Ag(NH_3)_2^+$ en la reacción inversa produce x mol/L de Ag^+, y $2x$ mol/L de NH_3. En consecuencia, las concentraciones en el equilibrio (en mol/L) son

$$[Ag(NH_3)_2^+] = 0.10 - x$$
$$[Ag^+] = x$$
$$[NH_3] = 2.8 + 2x$$

Resumiremos nuestro razonamiento con la ecuación balanceada:

	$Ag^+(ac) + 2\,NH_3(ac) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(ac)$		
Concentración inicial (M)	0.10	3.0	0
Después del 100% de la reacción (M)	0	2.8	0.10
Concentración en el equilibrio (M)	x	$2.8 + 2x$	$0.10 - x$

Las concentraciones en el equilibrio se sustituyen en la ecuación de K_f y se hace la aproximación de que x es despreciable en comparación con 0.10 y con 2.8, de lo que resulta

$$K_f = 1.7 \times 10^7 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = \frac{0.10 - x}{(x)(2.8 + 2x)^2} \approx \frac{0.10}{(x)(2.8)^2}$$

$$[Ag^+] = x = \frac{0.10}{(1.7 \times 10^7)(2.8)^2} = 7.5 \times 10^{-10}\,M$$

$$[Ag(NH_3)_2^+] = 0.10 - x = 0.10 - (7.5 \times 10^{-10}) = 0.10\,M$$

Se puede calcular la concentración de $Ag(NH_3)^+$ a partir de cualquiera de los equilibrios escalonados. Usaremos la ecuación de equilibrio para la formación de $Ag(NH_3)^+$ a partir de Ag^+:

$$K_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]} = 2.1 \times 10^3$$

$$[Ag(NH_3)^+] = K_1[Ag^+][NH_3] = (2.1 \times 10^3)(7.5 \times 10^{-10})(2.8) = 4.4 \times 10^{-6}\,M$$

Así, casi todo el Ag^+ está en forma de $Ag(NH_3)_2^+$.

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Las concentraciones en el equilibrio aproximadas son $[Ag^+] = 7 \times 10^{-10}$ M, $[Ag(NH_3)^+] = 4 \times 10^{-6}$ M, $[Ag(NH_3)_2^+] = 0.1$ M y $[NH_3] = 3$ M. Es posible verificar los resultados si se sustituyen en las ecuaciones de la constante de equilibrio para K_f y K_1:

$$K_f = 1.7 \times 10^7 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} \approx \frac{0.1}{(7 \times 10^{-10})(3)^2} = 2 \times 10^7$$

$$K_1 = 2.1 \times 10^3 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]} \approx \frac{4 \times 10^{-6}}{(7 \times 10^{-10})(3)} = 2 \times 10^3$$

Las estimaciones aproximadas de K_f y K_1 concuerdan con los valores experimentales.

EJEMPLO RESUELTO 15.13

ANÁLISIS DEL EFECTO DE LA FORMACIÓN DE UN COMPLEJO EN LA SOLUBILIDAD

Calcule la solubilidad molar de AgCl a 25 °C en:

a) agua pura **b)** 3.0 M NH_3

ESTRATEGIA

Escriba la ecuación balanceada de la reacción de disolución y defina x como los moles de AgCl que se disuelven por litro. A continuación, exprese las concentraciones en el equilibrio en función de x y sustitúyalas en la ecuación de equilibrio correspondiente. Despeje x para obtener la solubilidad molar.

continúa en la siguiente página

SOLUCIÓN

a) En agua pura, el equilibrio de solubilidad es

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Las concentraciones de equilibrio (x mol/L) se sustituyen en la ecuación de K_{ps}, y se obtiene

$$K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10} = [Ag^+][Cl^-] = (x)(x)$$

$$x = \text{Solubilidad molar} = \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} = 1.3 \times 10^{-5}\ M$$

b) La ecuación balanceada de la disolución de AgCl en NH_3 acuoso es

$$AgCl(s) + 2\,NH_3(ac) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2{}^+(ac) + Cl^-(ac) \quad K = 3.1 \times 10^{-3}$$

Si se define x como los moles de AgCl que se disuelven por litro, entonces la disolución saturada contiene x mol/L de $Ag(NH_3)_2{}^+$, x mol/L de Cl^- y $(3.0 \times 2x)$ mol/L de NH_3. (Suponemos que, en esencia, todo el Ag^+ está en forma de $Ag(NH_3)_2{}^+$, como se demostró en el ejemplo resuelto 15.12.) Las concentraciones al equilibrio se sustituyen en la ecuación de equilibrio como sigue:

$$K = 3.1 \times 10^{-3} = \frac{[Ag(NH_3)_2{}^+][Cl^-]}{[NH_3]^2} = \frac{(x)(x)}{(3.0 - 2x)^2}$$

Al sacar raíz cuadrada de ambos lados, obtenemos:

$$5.6 \times 10^{-2} = \frac{x}{3.0 - 2x}$$

$$x = (5.6 \times 10^{-2})(3.0 - 2x) = 0.17 - 0.11x$$

$$x = \frac{0.17}{1.11} = 0.15\ M$$

La solubilidad molar de AgCl en NH_3 3.0 M es 0.15 M. Por lo tanto, el AgCl es mucho más soluble en NH_3 acuoso que en agua pura, como se ve en la figura 15.15.

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Las concentraciones en el equilibrio calculadas se verifican sustituyéndolas en la ecuación de equilibrio correspondiente. Por ejemplo, para el inciso b), $[Ag(NH_3)_2{}^+] = [Cl^-] = x = 0.15$ M y $[NH_3] = 3.0 - 2x = 2.7$ M. Como $[NH_3]$ es 10% menos que 3 M, $K = [Ag(NH_3)_2{}^+][Cl^-]/[NH_3]_2$ es aproximadamente 20% mayor que $(0.15/3)^2 = (0.05)^2 = 2.5 \times 10^{-3}$. La estimación del resultado y el valor experimental de $K = 3.1 \times 10^{-3}$ concuerdan.



▲ Esta película fotográfica se sumergió en una disolución de tiosulfato para disolver el bromuro de plata no expuesto. Como la emulsión fotográfica es sensible a las ondas lumínicas, la luz que se usa en los cuartos oscuros es roja, de baja intensidad, y su longitud de onda está en la región menos energética del espectro visible (figura 5.3, página 150).

PROBLEMA 15.27 En un exceso de $NH_3(ac)$, el ion Cu^{2+} forma un ion complejo de color azul profundo, el $Cu(NH_3)_4{}^{2+}$, cuya constante de formación es $K_f = 5.6 \times 10^{11}$. Calcule la concentración de Cu^{2+} en una disolución que se prepara agregando 5.0×10^{-3} mol de $CuSO_4$ a 0.500 L de NH_3 0.40 M.

PROBLEMA 15.28 El "fijado" de las emulsiones fotográficas implica disolver el bromuro de plata no expuesto en una disolución de tiosulfato ($S_2O_3{}^{2-}$):

$$AgBr(s) + 2\,S_2O_3{}^{2-}(ac) \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2{}^{3-}(ac) + Br^-(ac) \qquad K = ?$$

Considere $K_{ps} = 5.4 \times 10^{-13}$ para AgBr y $K_f = 4.7 \times 10^{-13}$ para el $Ag(S_2O_3)_2{}^{3-}$ y calcule la constante de equilibrio K de la reacción de disolución; luego calcule la solubilidad molar de AgBr en $Na_2S_2O_3$ 0.10 M.

Solubilidad y anfoterismo

Ciertos hidróxidos metálicos, como el hidróxido de aluminio (figura 15.16) son solubles en disoluciones fuertemente ácidas y fuertemente básicas:

$$\text{En ácido:} \quad Al(OH)_3(s) + 3\,H_3O^+(ac) \rightleftharpoons Al^{3+}(ac) + 6\,H_2O(l)$$

$$\text{En base:} \quad Al(OH)_3(s) + OH^-(ac) \rightleftharpoons Al(OH)_4{}^-(ac)$$

Se dice que estos hidróxidos son **anfóteros**, término derivado de la palabra griega *amphoteros*, que significa "en ambos sentidos".

El hidróxido de aluminio, un precipitado gelatinoso y blanco, se forma al agregar NaOH acuoso a $Al^{3+}(ac)$.





El precipitado se disuelve al añadir NaOH acuoso en exceso, formando el ion $Al(OH)_4^-$ incoloro. El precipitado también se disuelve en HCl acuoso y da lugar al ion Al^{3+} incoloro.

FIGURA 15.16
Comportamiento anfótero de $Al(OH)_3$.

La disolución de $Al(OH)_3$, en un exceso de base, sólo es un caso especial del efecto de la formación de ion complejo sobre la solubilidad: el $Al(OH)_3$ se disuelve porque el exceso de iones OH^- lo convierte en el ion complejo soluble $Al(OH)_4^-$ (ion aluminato). El efecto del pH sobre la solubilidad del $Al(OH_3)$ se muestra en la figura 15.17.

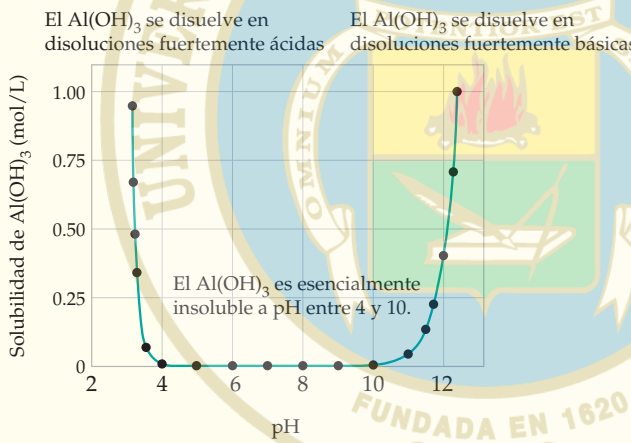


FIGURA 15.17
Gráfica de solubilidad en función del pH, donde el $Al(OH)_3$ es un hidróxido anfótero.

Entre otros ejemplos de hidróxidos anfóteros están el $Zn(OH)_2$, el $Cr(OH)_3$, el $Sn(OH)_2$ y el $Pb(OH)_2$, que reaccionan con un exceso de iones OH^- para formar los iones complejos solubles $Zn(OH)_4^{2-}$ (ion zincato), $Cr(OH)_4^-$ (ion cromito), $Sn(OH)_3^-$ (ion estanito) y $Pb(OH)_3-$ (ion plumbito), respectivamente. Por el contrario, los hidróxidos básicos, como $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$ y $Fe(OH)_3$, se disuelven en ácidos fuertes, pero no en bases fuertes.

15.13 PRECIPITACIÓN DE COMPUESTOS IÓNICOS

Un problema común en química es saber si se forma un precipitado de un compuesto iónico cuando se mezclan disoluciones que contengan a los iones. Por ejemplo, ¿precipitará CaF_2 al mezclar disoluciones de $CaCl_2$ y NaF? En otras palabras, ¿avanzará la reacción de disolución en dirección inversa, de derecha a izquierda?

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + 2\,F^-(ac)$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM SCIENTIARUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Este tema se trató brevemente en la sección 4.4 al considerar los lineamientos de seguridad, pero ahora podemos tener una idea más cuantitativa. La respuesta depende del valor del **producto iónico (PI)**, un número definido por la ecuación

$$\text{IP} = [Ca^{2+}]_t[F^-]_t^2$$

El PI se define de la misma manera que K_{ps}, pero en la ecuación de PI las concentraciones son iniciales, es decir, concentraciones arbitrarias en el momento t, no necesariamente concentraciones al equilibrio. Así, en realidad el PI es un **cociente de reacción Q_c** (sección 13.5), aunque el término producto iónico es más descriptivo, porque, como es costumbre, el CaF_2 sólido se omite de la expresión de la constante de equilibrio.

Si el valor del PI es mayor que K_{ps}, la disolución está sobresaturada con respecto a CaF_2, lo cual es una situación de desequilibrio. En ese caso, precipitará el CaF_2, disminuyendo así las concentraciones de los iones hasta que el PI sea igual a K_{ps}. En ese punto se alcanza el equilibrio de solubilidad y la disolución está saturada.

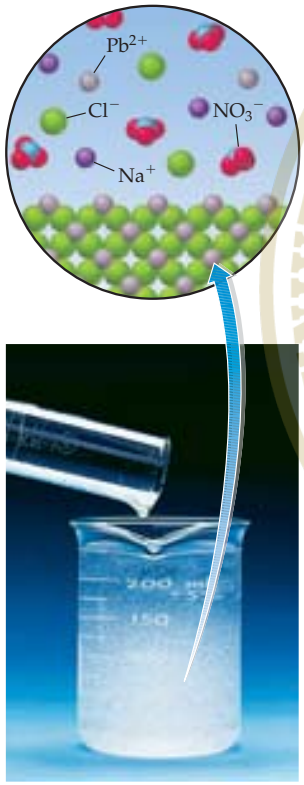
En general, sólo habrá que calcular el valor del PI para compararlo entonces con K_{ps} y saber si un compuesto iónico precipita. Se presentan tres casos:

- Si PI $>$ K_{ps}, la disolución está sobresaturada y habrá precipitación.
- Si PI $=$ K_{ps}, la disolución está saturada y ya existe el equilibrio.
- Si PI $<$ K_{ps}, la disolución no está saturada y no habrá precipitación.

Recuerde...

El **cociente de reacción Q_c** se define de la misma manera que la constante de equilibrio K_c, pero las concentraciones en la ecuación de la constante de equilibrio no necesariamente son valores al equilibrio.

(Sección 13.5)



▲ Cuando se mezclan 0.150 L de $Pb(NO_3)_2$ 0.10 M con 0.100 L de NaCl 0.20 M, se forma un precipitado blanco de $PbCl_2$, porque el producto iónico es mayor que el K_{ps}.

EJEMPLO RESUELTO 15.14

¿SE FORMARÁ UN PRECIPITADO CUANDO SE MEZCLEN DISOLUCIONES?

¿Se formará un precipitado cuando se mezclen 0.150 L de $Pb(NO_3)_2$ 0.10 M con 0.100 L de NaCl 0.20 M?

ESTRATEGIA

En vista de que los compuestos iónicos son electrolitos fuertes, el $Pb(NO_3)_2$ y el NaCl existen en disolución en forma de cationes y aniones individuales. Hay que usar los lineamientos de solubilidad descritos en la sección 4.4 para pronosticar cuáles iones podrían formar un precipitado y calcular sus concentraciones después de mezclar. Luego, calcule el PI para el posible precipitado y compárelo con el valor de su K_{ps}.

SOLUCIÓN

Después de mezclar las dos disoluciones, la disolución combinada contiene iones Pb^{2+}, NO_3^-, Na^+ y Cl^-, en tanto que su volumen es 0.150 L + 0.100 L = 0.250 L. Como las sales de sodio y las de nitrato son solubles en agua, el único compuesto que podría precipitar es el $PbCl_2$, cuyo $K_{ps} = 1.2 \times 10^{-5}$ (apéndice C). Para saber el valor del PI del $PbCl_2$, primero se calculan los moles de Pb^{2+} y de Cl^- en la disolución combinada:

$$\text{Moles de } Pb^{2+} = (0.150\text{ L})(0.10\text{ mol/L}) = 1.5 \times 10^{-2}\text{ moles}$$

$$\text{Moles de } Cl^- = (0.100\text{ L})(0.20\text{ mol/L}) = 2.0 \times 10^{-2}\text{ moles}$$

Entonces, se convierte de moles a concentraciones molares:

$$[Pb^{2+}] = \frac{1.5 \times 10^{-2}\text{ mol}}{0.250\text{ L}} = 6.0 \times 10^{-2}\text{ M}$$

$$[Cl^-] = \frac{2.0 \times 10^{-2}\text{ mol}}{0.250\text{ L}} = 8.0 \times 10^{-2}\text{ M}$$

El producto iónico es

$$\text{IP} = [Pb^{2+}]_t[Cl^-]_t^2 = (6.0 \times 10^{-2})(8.0 \times 10^{-2})^2 = 3.8 \times 10^{-4}$$

Como $K_{ps} = 1.2 \times 10^{-5}$, el PI es mayor que el K_{ps}; en consecuencia, precipitará el $PbCl_2$.

PROBLEMA 15.29 ¿Se formará un precipitado si se mezclan volúmenes iguales de las siguientes disoluciones?

a) $BaCl_2$ 3.0×10^{-3} M y Na_2CO_3 2.0×10^{-3} M

b) $Ba(NO_3)_2$ 1.0×10^{-5} M y Na_2CO_3 4.0×10^{-5} M

PROBLEMA 15.30 ¿Se formará un precipitado si se mezclan 25 mL de $MnSO_4$ 1.0×10^{-3} M, 25.0 mL de $FeSO_4$ 1.0×10^{-3} M y 200 mL de una disolución reguladora con NH_4Cl 0.20 M y NH_3 0.20 M? En el apéndice C se encuentran los valores de K_{ps}.

15.14 SEPARACIÓN DE IONES POR PRECIPITACIÓN SELECTIVA

Un método adecuado para separar una mezcla de iones es agregar una disolución que precipite algunos de los iones, pero no otros. Por ejemplo, se pueden separar los aniones SO_4^{2-} y Cl^- si se añade una disolución de $Ba(NO_3)_2$. Precipita el $BaSO_4$ insoluble, pero queda el Cl^- en disolución porque el $BaCl_2$ es soluble. De igual manera, los cationes Ag^+ y Zn^{2+} se pueden separar agregando HCl diluido. Precipita el cloruro de plata, AgCl, pero el Zn^{2+} permanece en disolución porque el $ZnCl_2$ es soluble.

En la sección 15.15 veremos que se pueden separar mezclas de cationes metálicos, M^{2+}, en dos grupos por precipitación selectiva de sulfuros metálicos MS. Por ejemplo, el Pb^{2+}, el Cu^{2+} y el Hg^{2+}, que forman sulfuros muy insolubles, se pueden separar del Mn^{2+}, el Fe^{2+}, el Co^{2+}, el Ni^{2+} y el Zn^{2+}, que forman sulfuros más solubles. La separación se lleva a cabo en disolución ácida de acuerdo con el siguiente equilibrio:

$$MS(s) + 2\,H_3O^+(ac) \rightleftharpoons M^{2+}(ac) + H_2S(ac) + 2\,H_2O(l)$$

La constante de equilibrio para esta reacción se conoce como *producto de solubilidad en ácido* y tiene el símbolo K_{psa}:

$$K_{psa} = \frac{[M^{2+}][H_2S]}{[H_3O^+]^2}$$

La separación depende de regular el pH, de manera que el cociente de reacción Q_c sea mayor que K_{psa} para los sulfuros muy insolubles, pero no para los más solubles (tabla 15.3).

TABLA 15.3 Productos de solubilidad en ácido (K_{psa}) a 25 °C para sulfuros metálicos.

Sulfuro metálico, MS	K_{psa}	Sulfuro metálico, MS	K_{psa}
MnS	3×10^{10}	ZnS	3×10^{-2}
FeS	6×10^{2}	PbS	3×10^{-7}
CoS	3	CuS	6×10^{-16}
NiS	8×10^{-1}	HgS	2×10^{-32}

Para los sulfuros metálicos usaremos K_{psa} y no K_{ps}, por dos razones. La primera es que las separaciones iónicas se hacen en disolución ácida, por lo que es más cómodo utilizar K_{psa}. La segunda es que los valores de K_{ps}, que aparecen en muchos libros para la reacción $MS(s) \rightleftharpoons M^{2+} + S^{2-}$ son incorrectos porque se basan en un valor de K_{a2} del H_2S (1.3×10^{-14}), el cual es incorrecto. El valor correcto de la K_{a2} para H_2S ($\sim 10^{-19}$) es muy pequeño, lo que significa que el S^{2-}, como el O^{2-}, es muy básico y no es una especie importante en las disoluciones acuosas. La principal especie sulfurada en disoluciones acuosas es el H_2S en disoluciones ácidas y HS^- en disoluciones básicas. La relación entre K_{psa} y los valores tradicionales de K_{ps}, K_{a1} y K_{a2} es $K_{psa} = K_{ps}/(K_{a1}K_{a2})$.

En un experimento típico, las concentraciones de M^{2+} son de cerca de 0.01 M, en tanto se ajusta la concentración de H_3O^+ a 0.3 M, aproximadamente, agregando HCl. Entonces la disolución se satura con H_2S gaseoso, con lo que se obtiene una concentración aproximada de H_2S igual a 0.10 M. Estas concentraciones se sustituyen en la ecuación de la constante de equilibrio, donde se ve que el cociente de reacción Q_c es 1×10^{-2}:

$$Q_c = \frac{[M^{2+}]_t[H_2S]_t}{[H_3O^+]_t^{\,2}} = \frac{(0.01)(0.10)}{(0.3)^2} = 1 \times 10^{-2}$$



▲ Al agregar H_2S a una disolución ácida de Hg^{2+} y Ni^{2+}, se precipita Hg^{2+} como HgS, pero queda en disolución Ni^{2+}, que es verde.

Este valor de Q_c es mayor que el de K_{psa} para PbS, CuS y HgS (tabla 15.3), pero no es mayor que el K_{psa} para MnS, FeS, CoS, NiS o ZnS. El resultado es que el PbS, el CuS y el HgS se precipitan en condiciones ácidas, aunque en disolución quedan Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} y Zn^{2+}.

PROBLEMA 15.31 Determine si se puede separar Cd^{2+} de Zn^{2+} burbujeando H_2S, a través de una disolución de HCl 0.3 M que contenga 0.005 M de Cd^{2+} y 0.005 M de Zn^{2+}. Para el CdS, $K_{psa} = 8 \times 10^{-7}$.

15.15 | ANÁLISIS CUALITATIVO

El **análisis cualitativo** es un procedimiento que sirve para identificar los iones presentes en una disolución desconocida. Los iones se identifican mediante determinaciones químicas específicas, pero como un ion puede interferir con el análisis de otro, primero hay que separar los iones. En la marcha tradicional de análisis de cationes metálicos se separan inicialmente unos 20 cationes en cinco grupos por precipitación selectiva (figura 15.18).

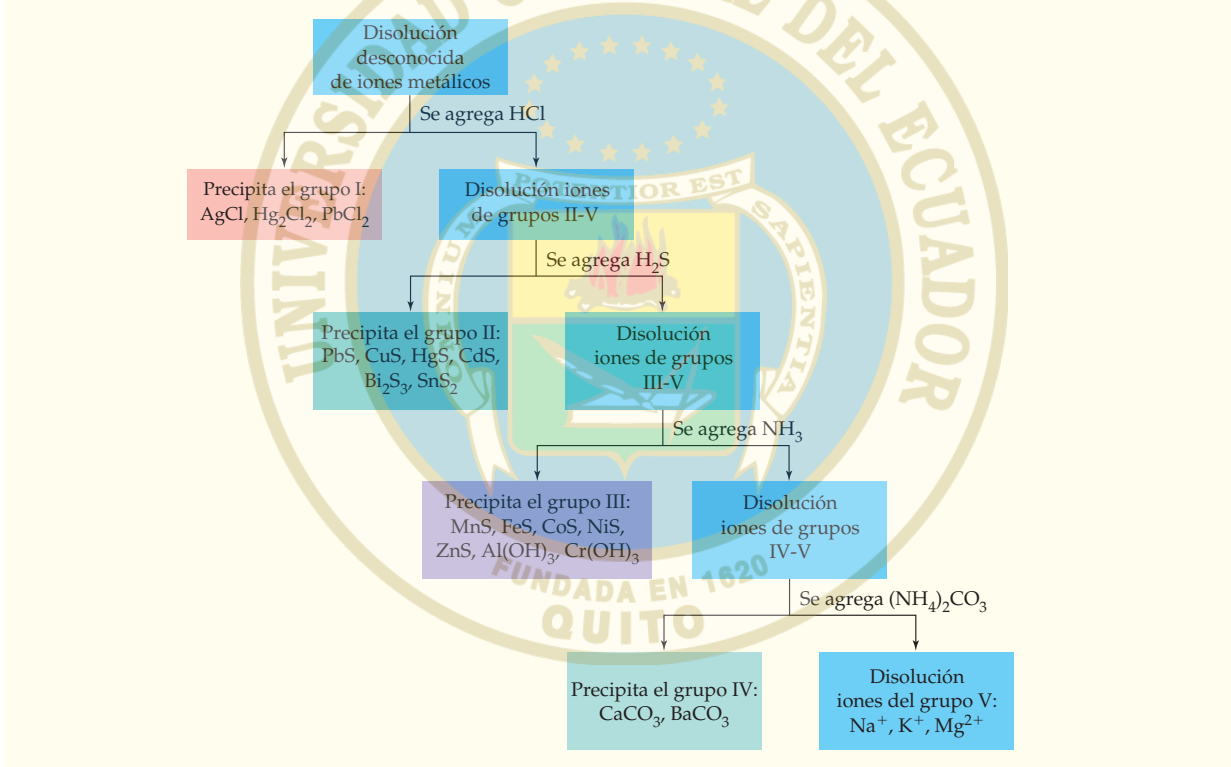


FIGURA 15.18
Diagrama de flujo de la separación de cationes metálicos en el análisis cualitativo.

- **Grupo I: Ag^+, Hg_2^{2+} y Pb^{2+}** Cuando se agrega HCl acuoso a la disolución desconocida, se precipitan los cationes del grupo I como cloruros insolubles, AgCl, Hg_2Cl_2 y $PbCl_2$. Los cationes de los grupos II a V, que forman cloruros solubles, permanecen en disolución. También queda en disolución una pequeña cantidad del Pb^{2+}, porque el $PbCl_2$ es ligeramente soluble.
- **Grupo II: Pb^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+} y Sn^{4+}** Después de haber separado los cloruros insolubles, la disolución se trata con H_2S para precipitar los cationes del grupo II en forma de sulfuros insolubles: PbS, CuS, HgS, CdS, Bi_2S_3 y SnS_2. Como la disolu-

ción es fuertemente ácida en este punto, ($[H_3O^+] \times 0.3$ M) sólo precipitan los sulfuros más insolubles. Entonces los sulfuros ácidos insolubles se separan de la disolución.

- **Grupo III: Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+} y Cr^{3+}** En este punto se agrega NH_3 acuoso, que neutraliza la disolución ácida y produce una disolución amortiguadora $NH_4^+ - NH_3$, que es ligeramente básica (pH ≈ 8). La disminución de $[H_3O^+]$ desplaza el equilibrio de la solubilidad de sulfuros metálicos hacia la izquierda, con lo que se precipitan los cationes 2+ del grupo III como sulfuros insolubles: MnS, FeS, CoS, NiS y ZnS. Los cationes 3+ precipitan de la disolución básica no como sulfuros, sino como hidróxidos insolubles: $Al(OH)_3$ y $Cr(OH)_3$.
- **Grupo IV: Ca^{2+} y Ba^{2+}** Después de haber separado los compuestos insolubles en medio básico, sulfuros e hidróxidos, la disolución se trata con $(NH_4)_2CO_3$ para precipitar los cationes del grupo IV como carbonatos insolubles: $CaCO_3$ y $BaCO_3$. El carbonato de magnesio no precipita en este punto, porque la $[CO_3^{2-}]$ en la disolución reguladora $NH_4^+ - NH_3$ se mantiene en un valor bajo.
- **Grupo V: Na^+, K^+ y Mg^{2+}** Los únicos iones metálicos que quedan en disolución son aquellos cuyos cloruros, sulfuros y carbonatos son solubles bajo las condiciones de las reacciones anteriores. El ion magnesio se separa e identifica agregando una disolución de $(NH_4)_2HPO_4$; si hay presencia de Mg^{2+}, se forma un precipitado blanco de $Mg(NH_4)PO_4$. Los iones de los metales alcalinos se suelen identificar por los colores característicos que imparten a la flama del mechero Bunsen (figura 15.19).



El sodio imparte un color amarillo persistente a la flama.

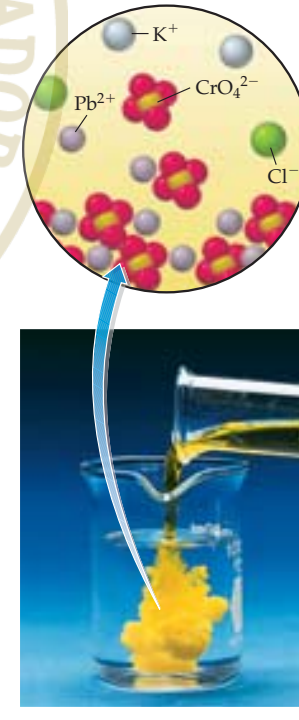


La flama se vuelve de un fugaz color violeta con el potasio.

FIGURA 15.19
Pruebas de flama para sodio y potasio.

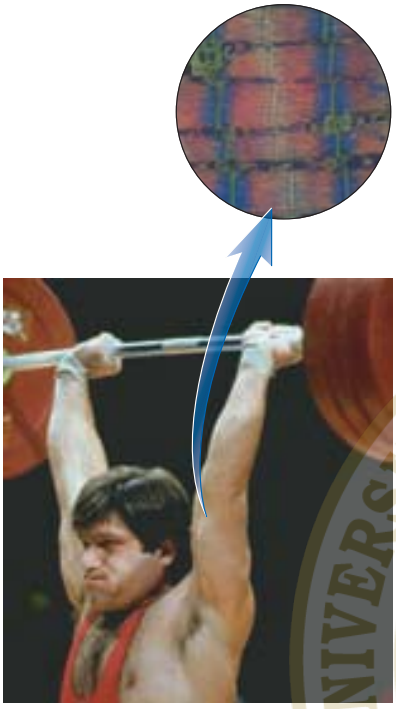
Una vez separados los cationes en grupos, se siguen haciendo separaciones para determinar la presencia o la ausencia de los iones de cada grupo. Por ejemplo, en el grupo I el plomo se puede separar de la plata y el mercurio, tratando el precipitado con agua caliente. Se disuelve el $PbCl_2$, que es más soluble, pero no al AgCl ni el Hg_2Cl_2, que son menos solubles. Para investigar la presencia de Pb^{2+}, se separan los cloruros sólidos y la disolución se trata con una disolución de K_2CrO_4. Si hay presencia de Pb^{2+}, se forma un precipitado amarillo de $PbCrO_4$.

En manuales de laboratorio de química general se pueden consultar los procedimientos detallados para separar e identificar todos los iones. Aunque los métodos modernos de análisis de iones metálicos emplean instrumentos analíticos complejos, el análisis cualitativo se sigue incluyendo en muchos cursos de laboratorio de química general, porque es un excelente vehículo para desarrollar la destreza en el laboratorio y aprender equilibrios ácido-base, de solubilidad y iones complejos.



▲ Cuando se agrega cromato de potasio acuoso a una disolución que contiene Pb^{2+}, se forma un precipitado amarillo de $PbCrO_4$.

Análisis de proteínas por electroforesis



▲ El tejido muscular está hecho de filamentos de proteína

Se estima que hay entre 100,000 y 450,000 proteínas diferentes en el organismo humano. Muchas de esas proteínas funcionan como *enzimas*, las cuales son catalizadores biológicos que regulan las decenas de miles de reacciones diferentes que suceden en nuestro organismo cada minuto. Otras proteínas protegen contra enfermedades, funcionan como agentes de transporte para mover iones y moléculas pequeñas por el organismo o proporcionan sostén mecánico a músculos, piel y huesos. Independientemente de los detalles exactos, en casi todos los procesos biológicos intervienen las proteínas de alguna manera.

Como podrá usted imaginar, cuando un bioquímico necesita purificar una proteína específica entre una mezcla de miles de sustancias con estructuras similares, emprende una tarea muy difícil. Sin embargo, al aplicar ciertos conocimientos de la química de ácidos y bases, se facilita la tarea. Las proteínas tienen varios sitios ácidos y básicos repartidos en sus estructuras. Cada uno de esos sitios en determinada proteína tiene su propio pK_a o pK_b, por lo que cada sitio está cargado o descargado a determinado pH. Una proteína con abundancia de sitios ácidos (AH), por ejemplo, no está cargada a pH bajo, donde se suprime la disociación, aunque a medida que se eleva el pH y comienza su disociación adquirirá sucesivamente más cargas negativas. Por el contrario, una proteína con abundancia de sitios básicos (B) tendrá muchas cargas positivas a un pH bajo, que es cuando los sitios básicos están protonados, pero se tornará cada vez menos cargada al elevar el pH y desprotonar los sitios básicos. Las diferentes proteínas tienen diferentes cantidades de sitios ácidos y básicos, por lo que tienen distintas cargas totales a determinado pH. Al aprovechar estas diferentes cargas totales, los bioquímicos pueden separar entre sí las diferentes moléculas de proteínas.



Cuando una disolución acuosa de una proteína se coloca en un campo eléctrico entre dos electrodos, una proteína con carga positiva migra hacia el electrodo negativo y una proteína con carga negativa migra hacia el electrodo positivo; a estos desplazamientos se les llama *electroforesis* (figura 15.20). Las distancias recorridas por las proteínas varían con

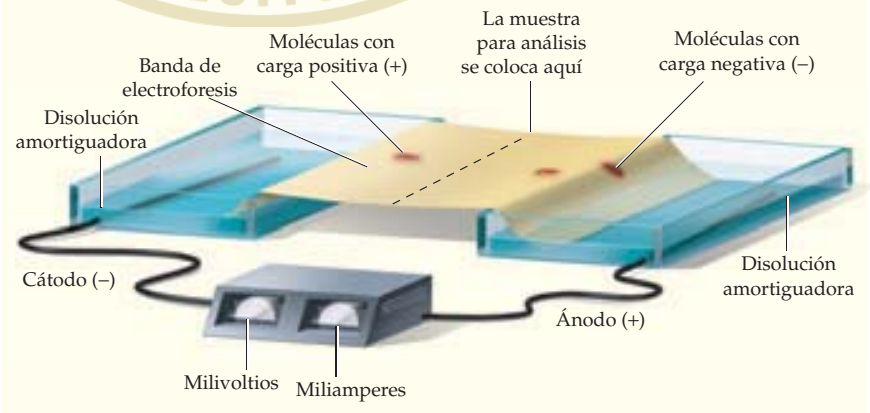


FIGURA 15.20
Aparato de electroforesis para separar proteínas. Se regula el pH de una mezcla acuosa de proteínas a determinado valor y luego se coloca en un campo eléctrico. Las diferentes proteínas migran hacia uno u otro de los electrodos, con una velocidad que depende de la carga total de la proteína.

el tamaño y la forma de la proteína, con la intensidad del campo eléctrico y con el número de cargas en la proteína. A la vez, el número de cargas está determinada por la cantidad de sitios ácidos y básicos en la proteína, así como por el pH de la disolución acuosa a través de la cual se mueve la proteína.

La electroforesis se usa en forma rutinaria en los laboratorios de investigación para aislar nuevas proteínas y en los laboratorios clínicos para determinar concentraciones de proteínas en el suero sanguíneo. En la separación de proteínas de la figura 15.21, el suero sanguíneo se separa por electroforesis y forma una figura con cinco o seis fracciones de proteína diferentes: albúmina, dos α-globulinas, una o dos β-globulinas y las γ-globulinas. Una cantidad anormalmente alta o baja de determinada fracción puede indicar una condición clínica específica.

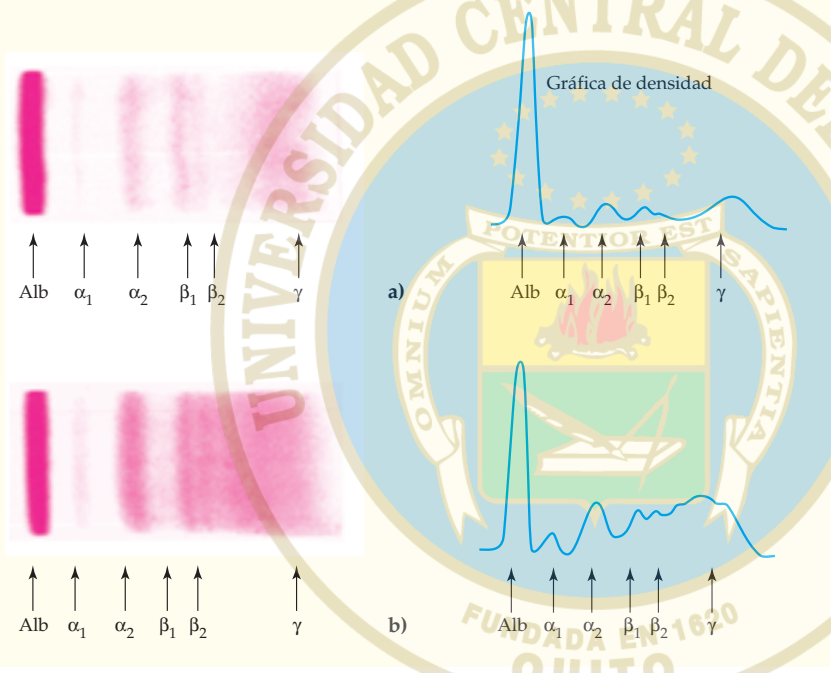


FIGURA 15.21
a) Patrón normal de electroforesis del suero sanguíneo. **b)** Patrón anormal, con γ-globulina elevada, que indica la posibilidad de enfermedad hepática, afección de colágeno o infección.

PROBLEMA 15.32 En un experimento de electroforesis, una determinada proteína migra hacia el electrodo negativo en presencia de una disolución amortiguadora de $H_3PO_4-H_2PO_4^-$, pero migra hacia el electrodo positivo en presencia de una disolución amortiguadora de $H_3BO_3-H_2BO_3^-$. Explique por qué.

PROBLEMA 15.33 Suponga que se separan proteínas por electroforesis en presencia de una disolución amortiguadora de $H_2PO_4^- - HPO_4^{2-}$. Si se quiere aumentar la velocidad con que migran las proteínas hacia el electrodo negativo, ¿se debe aumentar o disminuir la relación de concentraciones $[HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-]$? Explique por qué.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM PROFECTIONI EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

RESUMEN

Las reacciones de neutralización donde interviene un ácido fuerte y/o una base fuerte tienen constantes de equilibrio (K_n) muy grandes y se efectúan casi hasta el 100% de su conclusión. Las neutralizaciones ácido débil-base débil no llegan a completarse.

El **efecto del ion común** es el desplazamiento de la posición de un equilibrio que se presenta cuando se agrega una sustancia que proporciona más de uno de los iones presentes en el equilibrio. Un ejemplo es la disminución del porcentaje de disociación de un ácido débil cuando se agrega su base conjugada.

Una disolución de un ácido débil y su base conjugada se llama **disolución amortiguadora**, **reguladora** o ***buffer*** porque resiste cambios drásticos de pH. La capacidad de una disolución amortiguadora para absorber las pequeñas cantidades de H_3O^+ u OH^- agregados, sin tener un cambio apreciable en el pH (**capacidad amortiguadora**), crece al aumentar las cantidades de ácido débil y base conjugada. El pH de una disolución amortiguadora tiene un valor cercano al del pK_a ($-\log K_a$) del ácido débil y se puede calcular con la **ecuación de Henderson-Hasselbalch**:

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{Base conjugada}]}{[\text{Ácido débil}]}$$

Una **curva de titulación de pH** es una gráfica del pH de una disolución en función del volumen de la base (o del ácido) agregado en el curso de una titulación ácido-base. Para una titulación ácido fuerte-base fuerte, la curva de titulación tiene un cambio brusco de pH en la región del **punto de equivalencia**, que es el punto en donde reaccionan cantidades estequiométricamente equivalentes de ácido y base. Para titulaciones ácido débil-base fuerte y base débil-ácido fuerte, las curvas de titulación muestran una región de regulación o amortiguamiento relativamente plana, a medio camino hacia el punto de equivalencia, y en el punto de equivalencia tienen pH que no es igual a 7.00. La curva de titulación para el caso de ácido diprótico-base fuerte tiene dos puntos de equivalencia y dos regiones de regulación.

La **constante del producto de solubilidad, K_{ps}**, para un compuesto iónico es la constante de equilibrio para la disolución del compuesto en agua. La solubilidad del compuesto y el K_{ps} se relacionan mediante la ecuación de equilibrio para la reacción de disolución. La solubilidad de un compuesto iónico: **1.** se suprime por la presencia de un ion común en la disolución; **2.** aumenta al disminuir el pH si el compuesto contiene un anión básico como OH^-, S^{2-} o CO_3^{2-}, y **3.** crece por la presencia de una base de Lewis, como NH_3, CN^- u OH^-, que se pueda unir al catión metálico formando un **ion complejo**. La estabilidad de un ion complejo se mide por su **constante de formación K_f**.

Cuando se mezclan disoluciones de compuestos iónicos solubles, se precipita un compuesto insoluble si el **producto iónico (PI)** del compuesto insoluble es mayor que su K_{ps}. El PI se define de la misma manera que el K_{ps}, pero en la ecuación del PI las concentraciones no necesariamente son concentraciones al equilibrio. Ciertos cationes metálicos se pueden separar mediante precipitación selectiva de sus sulfuros metálicos. La precipitación selectiva es importante en el **análisis cualitativo**, un procedimiento para identificar los iones presentes en una disolución desconocida.

TÉRMINOS CLAVE

análisis cualitativo *632*
anfótero *629*
capacidad amortiguadora *604*
constante de estabilidad *625*
constante de formación (K_f) *625*
constante del producto de solubilidad *618*
ecuación de Henderson-Hasselbalch *605*
efecto del ion común *598*
ion complejo *625*
curva de titulación de pH *607*
producto de solubilidad (K_{ps}) *618*
producto iónico (PI) *630*
punto de equivalencia *607*
disolución amortiguadora *601*

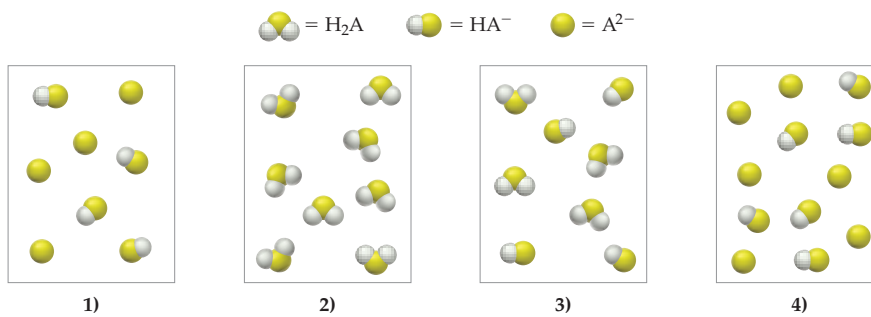
PROBLEMAS DE CONCEPTOS CLAVE

Los problemas 15.1 a 15.33 están dentro del capítulo.

15.34 Las siguientes figuras representan disoluciones que contienen uno o más de los compuestos H_2A, NaHA y Na_2A, siendo H_2A un ácido diprótico débil. [Se omiten los iones Na^+ y las moléculas de agua (disolvente) para mayor claridad.]

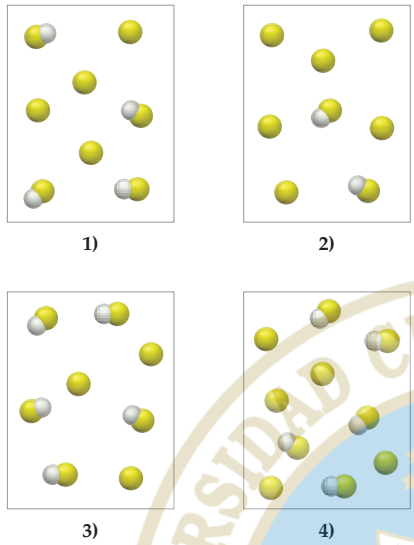
a) ¿Cuáles de las disoluciones son disoluciones amortiguadoras?

b) ¿Cuál disolución tiene la mayor capacidad amortiguadora?



15.35 Las siguientes figuras representan disoluciones que contienen un ácido débil HA ($pK_a = 6.0$) y su sal de sodio NaA. (Se omiten los iones Na^+ y las moléculas de agua para mayor claridad.)

= HA = A^-



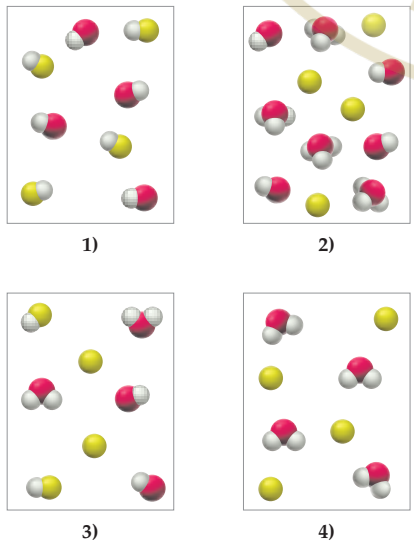
a) ¿Cuál disolución tiene el pH más alto? ¿Cuál tiene el pH más bajo?

b) Trace una figura que represente el estado de equilibrio de la disolución (1) cuando se le agregan dos iones H_3O^+.

c) Dibuje una figura que represente el estado de equilibrio de la disolución (1) al haber agregado dos iones OH^-.

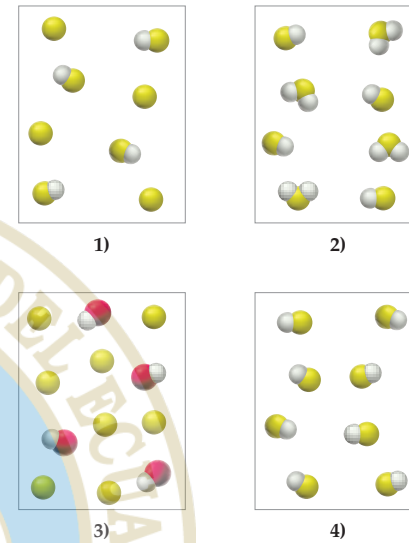
15.36 El ácido fuerte HA se mezcla con una cantidad molar igual de NaOH acuoso. ¿Cuál de las siguientes figuras representa el estado de equilibrio de la disolución? (Los iones Na^+ y las moléculas de agua se omiten para mayor claridad.)

= HA = H_3O^+ = A^- = OH^- = H_2O



15.37 Las siguientes figuras representan disoluciones en varias etapas de la titulación de un ácido diprótico débil H_2A con NaOH acuoso. (Se omiten los iones Na^+ y las moléculas de agua para mayor claridad.)

= OH^- = HA = A^{2-} = H_2A



a) ¿A cuál de las siguientes etapas corresponden las disoluciones (1) a (4)?

i) Medio camino al primer punto de equivalencia

ii) Primer punto de equivalencia

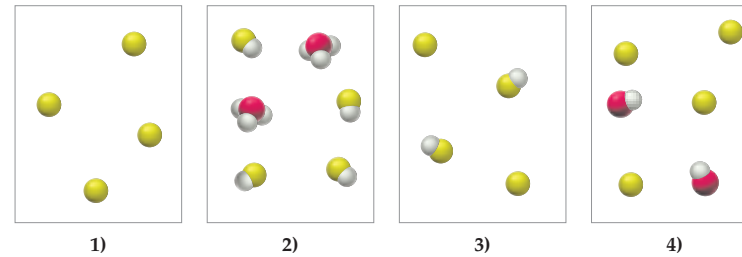
iii) Medio camino entre el primero y el segundo puntos de equivalencia

iv) Después del segundo punto de equivalencia

b) ¿Qué disolución tiene el pH más alto? ¿Cuál tiene el menor pH?

15.38 Las siguientes figuras representan disoluciones en varias etapas de la titulación de ácido sulfúrico H_2A ($A^{2-} = SO_4^{2-}$) con NaOH acuoso. (Los iones Na^+ y las moléculas de agua se omiten para mayor claridad.)

= H_2A = HA^- = A^{2-} = OH^- = H_3O^+



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1826
QUITO

a) ¿A cuál de las siguientes etapas corresponden las disoluciones (1) a (4)?

i) Medio camino al primer punto de equivalencia

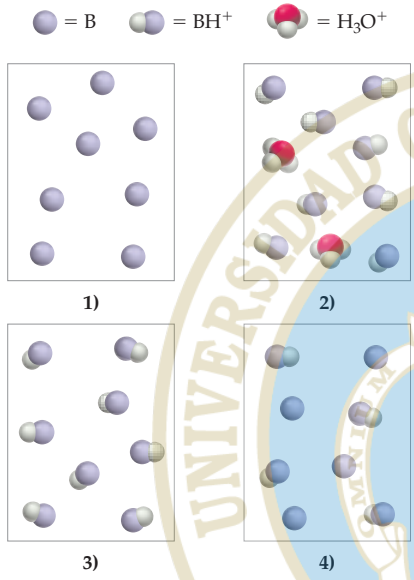
ii) Medio camino entre el primer punto de equivalencia y el segundo

iii) Segundo punto de equivalencia

iv) Después del segundo punto de equivalencia

b) Trace una figura que represente la disolución antes de agregar NaOH.

15.39 Las siguientes figuras representan disoluciones en distintas etapas de la titulación de una base débil B con HCl acuoso. (Para mayor claridad, se omiten los iones Cl^- y las moléculas de agua.)



a) ¿A cuáles de las siguientes etapas corresponden las disoluciones (1) a (4)?

i) La disolución inicial antes de agregar HCl

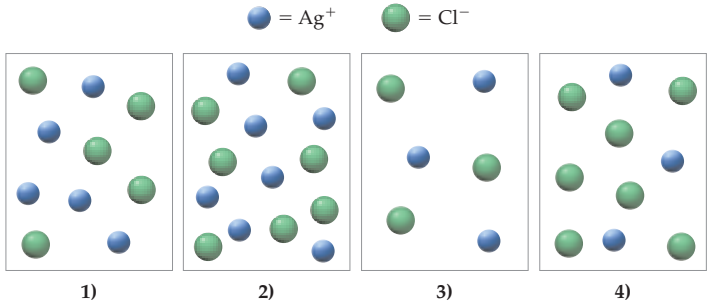
ii) Medio camino al punto de equivalencia

iii) El punto de equivalencia

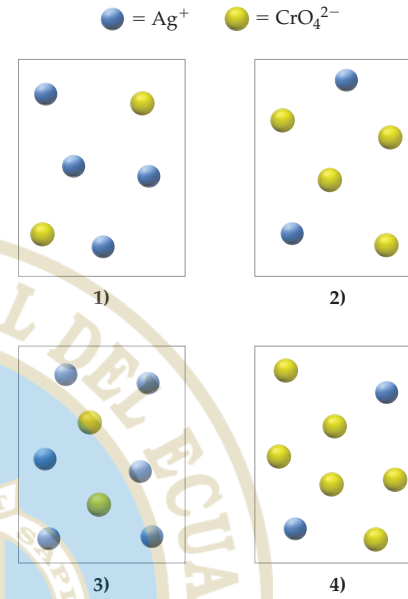
iv) Después del punto de equivalencia

b) El pH en el punto de equivalencia, ¿es mayor o menor que 7?

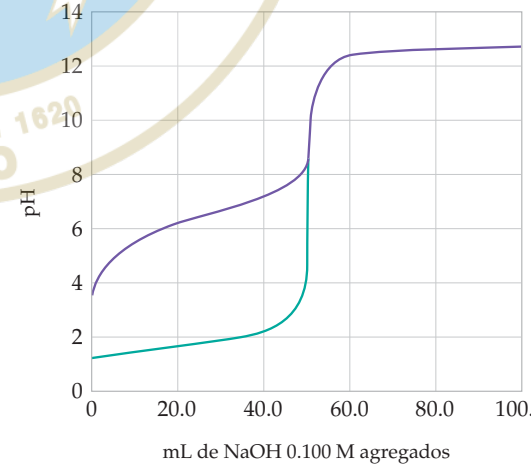
15.40 Las siguientes figuras representan disoluciones de AgCl, que también pueden contener iones que no sean Ag^+ y Cl^-, los cuales no se muestran. Si la disolución (1) es una disolución saturada de AgCl, clasifique a las disoluciones (2) a (4) como no saturadas, saturadas o sobresaturadas.



15.41 Las siguientes figuras representan disoluciones de Ag_2CrO_4, que también pueden contener iones distintos a Ag^+ y CrO_4^{2-}, los cuales no se muestran. La disolución (1) está en equilibrio con el Ag_2CrO_4 sólido. En las disoluciones (2) a (4) ¿se formará un precipitado de Ag_2CrO_4? Explique por qué.



15.42 La siguiente gráfica muestra dos curvas de titulación de pH y cada una representa la titulación de 50.0 mL de ácido 0.100 M con NaOH 0.100 M:



a) ¿Cuál de las dos curvas representa la titulación de un ácido fuerte y cuál la de un ácido débil?

b) ¿Cuál es el pH aproximado en el punto de equivalencia para cada ácido?

c) ¿Cuál es el pK_a aproximado del ácido débil?

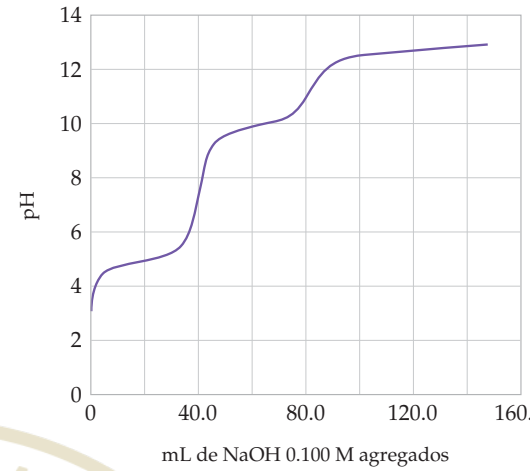
UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

15.43 La gráfica anexa representa la curva de titulación de pH de 40.0 mL de una disolución de un ácido diprótico 0.100 M con NaOH 0.100 M.

a) ¿Cuántos puntos de equivalencia hay y cuántos mililitros de la base se requieren para llegar a cada punto de equivalencia?

b) ¿Cuál es el pH aproximado en cada punto de equivalencia?

c) ¿Cuáles son los valores aproximados de pK_a para este ácido?



PROBLEMAS POR SECCIONES

Reacciones de neutralización (sección 15.1)

15.44 El pH ¿es mayor, menor o igual a 7 cuando se neutraliza cada uno de los siguientes pares de ácido y base?

a) HI y NaOH

b) HOCl y $Ba(OH)_2$

c) HNO_3 y anilina ($C_6H_5NH_2$)

d) Ácido benzoico ($C_6H_5CO_2H$) y KOH

15.45 El pH ¿es mayor, menor o igual a 7 cuando se neutraliza cada uno de los siguientes pares de ácido y base?

a) CsOH y HNO_2

b) NH_3 y HBr

c) KOH y $HClO_4$

d) NH_3 y HOBr

15.46 Calcule la constante de equilibrio, K_n, para cada reacción de neutralización en el problema 15.44, luego ordene las cuatro reacciones según su tendencia creciente a completarse. Vea los valores de K_a y K_b que vienen en el apéndice C.

15.47 Calcule la constante de equilibrio, K_n, para cada reacción de neutralización en el problema 15.45, luego ordene las cuatro reacciones por su tendencia creciente a completarse. Vea los valores de K_a y K_b que vienen en el apéndice C.

15.48 ¿Cuál de las siguientes mezclas tiene el mayor pH?

a) Volúmenes iguales de HF 0.10 M y NaOH 0.10 M

b) Volúmenes iguales de HCl 0.10 M y NaOH 0.10 M

15.49 ¿Cuál de las siguientes mezclas tiene el menor pH?

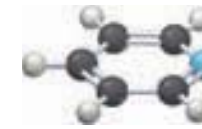
a) Volúmenes iguales de $HClO_4$ 0.10 M y NaOH 0.10 M

b) Volúmenes iguales de $HClO_4$ 0.10 M y NH_3 0.10 M

15.50 El fenol (C_6H_5OH, $K_a = 1.3 \times 10^{-10}$) es un ácido débil que se usa en enjuagues bucales; la piridina (C_5H_5N, $K_b = 1.8 \times 10^{-9}$) es una base que se utiliza como disolvente. Calcule el valor de K_n para la neutralización del fenol por la piridina. ¿La reacción de neutralización procede hasta su terminación?



Fenol



Piridina

15.51 La anilina ($C_6H_5NH_2$, $K_b = 4.3 \times 10^{-10}$) es una base débil que se usa en la fabricación de colorantes. Calcule el valor de K_n para la neutralización de la anilina con vitamina C (ácido ascórbico, $C_6H_8O_6$, $K_a = 8.0 \times 10^{-5}$). En el equilibrio, ¿queda mucha anilina sin reaccionar?



Anilina



Ácido ascórbico

Efecto del ion común (sección 15.2)

15.52 ¿Cuáles de las siguientes sustancias afectan el porcentaje de disociación del HNO_2?
a) $NaNO_2$ **b)** NaCl
c) HCl **d)** $Ba(NO_2)_2$

15.53 ¿Cuáles de las siguientes sustancias afectan el pH de una disolución acuosa de NH_3?
a) KOH **b)** NH_4NO_3
c) NH_4Br **d)** KBr

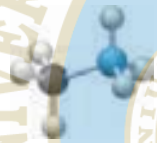
15.54 Al agregar cada uno de las siguientes compuestos, el pH ¿aumenta, disminuye o permanece igual?
a) LiF a una disolución de HF
b) KI a una disolución de HI
c) NH_4Cl a una disolución de NH_3

15.55 Al agregar cada uno de las siguientes compuestos, el pH ¿aumenta, disminuye o permanece igual?
a) NH_4NO_3 a una disolución de NH_3
b) Na_2CO_3 a una disolución de $NaHCO_3$
c) $NaClO_4$ a una disolución de NaOH

15.56 Calcule el pH de una disolución que contiene HF 0.25 M y NaF 0.10 M.

15.57 Calcule el pH de una disolución que se prepara mezclando volúmenes iguales de metilamina 0.20 M (CH_3NH_2, $K_b = 3.7 \times 10^{-4}$) y CH_3NH_3Cl 0.60 M.


Metilamina


Catión metilamonio

15.58 Calcule el porcentaje de disociación del ácido hidrazoico 0.10 M (HN_3, $K_a = 1.9 \times 10^{-5}$). Vuelva a calcularlo para HN3 0.10 M en presencia de HCl 0.10 M. Explique el cambio.

15.59 Calcule el pH de 100 mL de NH_3 0.30 M, antes y después de agregar 4.0 g de NH_4NO_3, luego explique el cambio. Suponga que el volumen permanece constante.

Disoluciones amortiguadoras (secciones 15.3 a 15.4)

15.60 ¿Cuáles de las siguientes combinaciones producen una disolución amortiguadora al mezclar volúmenes iguales de las dos disoluciones?
a) 0.10 M HF y 0.10 M NaF
b) 0.10 M HF y 0.10 M NaOH
c) 0.20 M HF y 0.10 M NaOH
d) 0.10 M HCl y 0.20 M NaF

15.61 ¿Cuáles de las siguientes combinaciones producen una solución amortiguadora cuando se mezclan volúmenes iguales de las dos disoluciones?
a) 0.10 M NH_3 y 0.10 M HCl
b) 0.20 M NH_3 y 0.10 M HCl
c) 0.10 M NH_4Cl y 0.10 M NH_3
d) 0.20 M NH_4Cl y 0.10 M NaOH

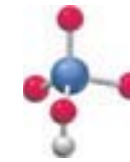
15.62 ¿Cuál de las siguientes disoluciones tiene mayor capacidad amortiguadora? **a)** 100 mL de HNO_2 0.30 M-$NaNO_2$ 0.30 M, o **b)** 100 mL de HNO_2 0.10 M-$NaNO_2$ 0.10 M? Explique por qué.

15.63 ¿Cuál de las siguientes disoluciones tiene mayor capacidad amortiguadora: **a)** 50 mL de NH_4Br 0.20 M-NH_3 0.30 M, o **b)** 50 mL de NH_4Br 0.40 M-NH_3 0.60 M? Explique por qué.

15.64 La siguiente reacción es importante en la conservación del pH de la sangre con un valor casi constante, aproximadamente de 7.4: $H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$. ¿Qué sucede con la posición de este equilibrio y el pH cuando la sangre absorbe el ácido o la base que se le agreguen?

15.65 Explique cómo el sistema regulador $H_2PO_4^-$-HPO_4^{2-} puede ayudar a mantener el pH del líquido intracelular en un valor cercano a 7.4.


Ion dihidrogefosfato


Ion hidrogenfosfato

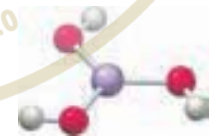
15.66 Calcule el pH de una disolución amortiguadora que contiene HCN 0.20 M y NaCN 0.12 M. ¿Cambia el pH si la disolución se diluye en un factor de 2? Explique por qué.

15.67 Calcule el pH de una disolución amortiguadora que se prepara disolviendo 4.2 g de $NaHCO_3$ y 5.3 g de Na_2CO_3 en 0.20 L de agua. ¿Cambiará el pH si el volumen de la disolución aumenta en un factor de 10? Explique por qué.

15.68 Calcule el pH de 0.500 L de una disolución amortiguadora con NH_4Cl 0.200 M-NH_3 0.200 M, antes y después de agregar **a)** 0.0050 moles de NaOH y **b)** 0.020 moles de HCl. Suponga que el volumen permanece constante.

15.69 Calcule el pH de 0.300 L de disolución amortiguadora con $NaHSO_3$ 0.500 M-Na2SO3 0.300 M, antes y después de agregar **a)** 5.0 mL de HCl 0.20 M y **b)** 5.0 mL de NaOH 0.10 M.

15.70 ¿Cuál es el valor de pK_a para cada uno de los siguientes ácidos? (Los valores de K_a están en el apéndice C.) ¿Cómo varía el pK_a cuando aumenta la fuerza del ácido?
a) Ácido bórico (H_3BO_3)
b) Ácido fórmico (HCO_2H)
c) Ácido hipocloroso (HOCl)


Ácido bórico


Ácido fórmico

15.71 ¿Cuál es el valor de K_a para un ácido que tiene el siguiente pK_a?
a) $pK_a = 5.00$ **b)** $pK_a = 8.70$
¿Cuál de los dos ácidos es más débil?

15.72 Aplique la ecuación de Henderson-Hasselbalch para calcular el pH de una disolución amortiguadora que contiene ácido fórmico (HCO_2H) 0.25 M y formiato de sodio (HCO_2Na) 0.50 M.

15.73 Con la ecuación de Henderson-Hasselbalch calcule la relación de H_2CO_3 a HCO_3^- cuando la sangre tiene un pH de 7.40.

15.74 ¿En qué relación de volúmenes se deben mezclar disoluciones 1.0 M de NH_4Cl y NH_3 para obtener una disolución amortiguadora con pH = 9.80?

15.75 Indique una receta para preparar una disolución amortiguadora de CH_3CO_2H-CH_3CO_2Na que tenga un pH = 4.44.

15.76 Se necesita una disolución amortiguadora cuyo pH sea 7.00. ¿Cuál de los siguientes sistemas reguladores se debe elegir? Explique por qué.

a) H_3PO_4 y $H_2PO_4^-$
b) $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-}
c) HPO_4^{2-} y PO_4^{3-}

15.77 ¿Cuáles de los siguientes pares ácido-base conjugados se debe seleccionar para preparar una disolución amortiguadora con pH = 4.50? Explique por qué.

a) HSO_4^- y SO_4^{2-}
b) HOCl y OCl^-
c) $C_6H_5CO_2H$ y $C_6H_5CO_2^-$

Curvas de titulación de pH (secciones 15.5 a 15.9)

15.78 Para la titulación de 60.0 mL de HNO_3 0.150 M con NaOH 0.450 M:

a) ¿Cuántos milimoles de HNO_3 están presentes al iniciar la titulación?
b) ¿Cuántos mililitros de NaOH se requieren para llegar al punto de equivalencia?
c) ¿Cuál es el pH en el punto de equivalencia?
d) Trace la forma general de la curva de titulación de pH.

15.79 Dibuje una gráfica aproximada de pH contra mililitros de ácido agregado para la titulación de 50.0 mL de NaOH 1.0 M con HCl 1.0 M. Indique el pH en los siguientes puntos y diga cuántos mililitros de ácido se requieren para llegar al punto de equivalencia.

a) Al principio de la titulación
b) En el punto de equivalencia
c) Después de agregar un gran exceso de ácido

15.80 Se titula una muestra de 60.0 mL de un ácido monoprótico con NaOH 0.150 M. Si se requieren 20.0 mL de la base para llegar al punto de equivalencia, ¿cuál es la concentración del ácido?

15.81 Se titula una muestra de 25.0 mL de un ácido diprótico con KOH 0.240 M. Si se requieren 60.0 mL de la base para llegar al segundo punto de equivalencia, ¿cuál es la concentración del ácido?

15.82 Se titula una muestra de 50.0 mL de HBr 0.120 M con NaOH 0.240 M. Calcule el pH cuando se agregan los siguientes volúmenes de base y trace una gráfica de pH contra mililitros agregados de NaOH.

a) 0.0 mL **b)** 20.0 mL
c) 24.9 mL **d)** 25.0 mL
e) 25.1 mL **f)** 40.0 mL

15.83 Se titula una muestra de 40.0 mL de $Ba(OH)_2$ 0.150 M con HNO_3 0.400 M. Calcule el pH luego de agregar los siguientes volúmenes de ácido y trace la gráfica de pH contra mililitros agregados de HNO_3.

a) 0.0 mL **b)** 10.0 mL
c) 20.0 mL **d)** 30.0 mL
e) 40.0 mL

15.84 Para la titulación de 40.0 mL de HF 0.250 M con NaOH 0.200 M, ¿cuántos mililitros de base se requieren para llegar al punto de equivalencia? Calcule el pH en cada uno de los siguientes puntos:

a) Al haber agregado 10.0 mL de base
b) A medio camino hacia el punto de equivalencia
c) En el punto de equivalencia
d) Después de agregar 80.0 mL de base

15.85 Se titula una muestra de 100.0 mL de metilamina (CH_3NH_2, $K_b = 3.7 \times 10^{-4}$) 0.100 M con HNO_3 0.250 M. Calcule el pH al haber agregado cada uno de los siguientes volúmenes de ácido:

a) 0.0 mL **b)** 20.0 mL
c) 40.0 mL **d)** 60.0 mL

15.86 Considere la titulación de 50.0 mL de una disolución 0.100 M de la forma protonada del aminoácido alanina (H_2A^+; $K_{a1} = 4.6 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 2.0 \times 10^{-10}$) con NaOH 0.100 M. Calcule el pH al haber agregado cada uno de los siguientes volúmenes de base:

a) 10.0 mL **b)** 25.0 mL **c)** 50.0 mL
d) 75.0 mL **e)** 100.0 mL

15.87 Considere la titulación hipotética de 25.00 mL de H_2CO_3 0.0200 M con KOH 0.0250 M. Calcule el pH cuando se ha agregado cada uno de los siguientes volúmenes de base:

a) 10.0 mL **b)** 20.0 mL **c)** 30.0 mL
d) 40.0 mL **e)** 50.0 mL

15.88 ¿Cuál es el pH en el punto de equivalencia para la titulación de disoluciones 0.10 M de los siguientes ácidos y las bases. ¿Cuál de los indicadores de la figura 14.4 sería el adecuado para cada titulación?

a) HNO_2 y NaOH
b) HI y NaOH
c) CH_3NH_2 (metilamina) y HCl

15.89 ¿Cuál es el pH en el punto de equivalencia para la titulación de disoluciones 0.20 M de los siguientes ácidos y bases. ¿Cuál de los indicadores de la figura 14.4 sería el adecuado para cada titulación?

a) $C_5H_{11}N$ (piperidina) y HNO_3
b) $NaHSO_3$ y NaOH
c) $Ba(OH)_2$ y HBr

Equilibrios de solubilidad (secciones 15.10 a 15.11)

15.90 Para cada uno de los siguientes compuestos, escriba una ecuación iónica neta balanceada para la disolución del compuesto en agua, luego anote la ecuación de equilibrio para el K_{ps}:

a) Ag_2CO_3 **b)** $PbCrO_4$
c) $Al(OH)_3$ **d)** Hg_2Cl_2

15.91 Para cada una de las siguientes sustancias, escriba la ecuación de equilibrio para el K_{ps}.

a) $Ca(OH)_2$ **b)** Ag_3PO_4
c) $BaCO_3$ **d)** $Ca_5(PO_4)_3OH$

15.92 Cierta solución saturada de PbI_2 tiene $[Pb_2^+] = 5.0 \times 10^{-3}$ M y $[I^-] = 1.3 \times 10^{-3}$ M.

a) ¿Cuál es el valor de K_{ps} del PbI_2?
b) ¿Cuál es la $[I^-]$ en una disolución saturada de PbI_2 que tiene $[Pb_2^+] = 2.5 \times 10^{-4}$ M?
c) ¿Cuál es la $[Pb_2^+]$ en una disolución saturada de PbI_2 que tiene $[I^-] = 2.5 \times 10^{-4}$ M?

15.93 Cierta disolución saturada de $Ca_3(PO_4)_2$ tiene $[Ca_2^+] = [PO_4^{3-}] = 2.9 \times 10^{-7}$ M.

a) ¿Cuál es el valor de K_{ps} para $Ca_3(PO_4)_2$?
b) ¿Cuál es la $[Ca_2^+]$ en una disolución saturada de $Ca_3(PO_4)_2$ que tiene $[PO_4^{3-}] = 0.010$ M?
c) ¿Cuál es la $[PO_4^{3-}]$ en una disolución saturada de $Ca_3(PO_4)_2$ que tiene $[Ca_2^+] = 0.010$ M?

15.94 Una disolución saturada que se preparó disolviendo Ag_2CO_3 en agua tiene $[Ag^+] = 2.56 \times 10^{-4}$ M. ¿Cuál es el valor de K_{ps} para el Ag_2CO_3?

15.95 Use los siguientes datos de solubilidad para calcular el valor de K_{ps} de cada compuesto:

a) $CdCO_3$; 2.5×10^{-6} M

b) $Ca(OH)_2$; 1.06×10^{-2} M

c) $PbBr_2$; 4.34 g/L

d) $BaCrO_4$; 2.8×10^{-3} g/L

15.96 Use los valores de K_{ps} del apéndice C para calcular la solubilidad molar de los compuestos siguientes:

a) $BaCrO_4$

b) $Mg(OH)_2$

c) Ag_2SO_3

15.97 Use los valores de K_{ps} del apéndice C para calcular la solubilidad de los siguientes compuestos en g/L:

a) Ag_2CO_3

b) CuBr

c) $Cu_3(PO_4)_2$

Factores que afectan la solubilidad (sección 15.12)

15.98 Aplique el principio de Le Châtelier para explicar los siguientes cambios en la solubilidad del Ag_2CO_3 en agua:

a) Disminuye al agregar $AgNO_3$

b) Aumenta al agregar HNO_3

c) Disminuye al agregar Na_2CO_3

d) Aumenta al agregar NH_3

15.99 Aplique el principio de Le Châtelier para pronosticar si la solubilidad del BaF_2 aumenta, disminuye o permanece igual al agregar cada una de las siguientes sustancias:

a) HCl

b) KF

c) $NaNO_3$

d) $Ba(NO_3)_2$

15.100 Calcule la solubilidad molar del $PbCrO_4$ en:

a) agua pura

b) 1.0×10^{-3} M K_2CrO_4

15.101 Calcule la solubilidad molar de SrF_2 en:

a) $Sr(NO_3)_2$ 0.010 M

b) NaF 0.010 M

15.102 ¿Cuáles de los siguientes compuestos son más solubles en disolución ácida que en agua pura? Escriba una ecuación iónica neta balanceada para cada reacción de disolución.

a) AgBr **b)** $CaCO_3$

c) $Ni(OH)_2$ **d)** $Ca_3(PO_4)_2$

15.103 ¿Cuáles de los siguientes compuestos son más solubles en disolución ácida que en agua pura? Escriba una ecuación iónica neta balanceada para cada reacción de disolución.

a) MnS **b)** $Fe(OH)_3$

c) AgCl **d)** $BaCO_3$

15.104 El ion plata reacciona con exceso de CN^- para formar un ion complejo incoloro, $Ag(CN)_2^-$, cuya constante de formación es $K_f = 3.0 \times 10^{20}$. Calcule la concentración de Ag^+ en una disolución que se prepara mezclando volúmenes iguales de $AgNO_3$ 2.0×10^{-3} M y NaCN 0.20 M.

15.105 Al disolverse 5.0×10^{-3} mol de $Cr(OH)_3$ en 1.0 L de NaOH 1.0 M, se obtiene una disolución del ion complejo $Cr(OH)_4^-$ ($K_f = 8 \times 10^{29}$). ¿Qué fracción de cromo en esa disolución está presente como Cr^{3+} sin complejar?

15.106 Escriba una ecuación iónica neta balanceada para cada una de las siguientes reacciones de disolución; asimismo, use los valores adecuados de K_{ps} y K_f del apéndice C para calcular la constante de equilibrio de cada una.

a) AgI en NaCN acuoso para formar $Ag(CN)_2^-$

b) $Al(OH)_3$ en NaOH acuoso para formar $Al(OH)_4^-$

c) $Zn(OH)_2$ en NH_3 acuoso para formar $Zn(NH_3)_4^{2+}$

15.107 Escriba una ecuación iónica neta balanceada para cada una de las siguientes reacciones de disolución; use los valores adecuados de K_{ps} y K_f del apéndice C para calcular la constante de equilibrio para cada una.

a) $Zn(OH)_2$ en NaOH acuosa para formar $Zn(OH)_4^{2-}$

b) $Cu(OH)_2$ en NH_3 acuoso para formar $Cu(NH_3)_4^{2+}$

c) AgBr en NH_3 acuoso para formar $Ag(NH_3)_2^+$

15.108 Calcule la solubilidad molar del AgI en:

a) agua pura

b) NaCN 0.10 M; para $Ag(CN)_2^-$, K_f es 3.0×10^{20}

15.109 Calcule la solubilidad molar de $Cr(OH)_3$ en NaOH 0.50 M; para $Cr(OH)_4^-$, $K_f = 8 \times 10^{29}$.

Precipitación; análisis cualitativo (secciones 15.13 a 15.15)

15.110 ¿Se formará precipitado de BaSO4 cuando se mezclen 100 mL de $BaCl_2$ 4.0×10^{-3} M con 300 mL de Na_2SO_4 6.0×10^{-4} M? Explique por qué.

15.111 ¿Se formará un precipitado de $PbCl_2$ al mezclar volúmenes iguales de $Pb(NO_3)_2$ 0.010 M y HCl 0.010 M? Explique por qué. ¿Qué concentración mínima de Cl^- se requiere para que comience la precipitación de PbCl2 a partir de $Pb(NO_3)_2$ 5.0×10^{-3} M?

15.112 ¿Qué compuesto, si lo hay, precipita cuando se agregan 80 mL de $Ba(OH)_2$ 1.0×10^{-5} M a 20 mL de $Fe_2(SO_4)_3$ 1.0×10^{-5} M?

15.113 El agua "dura" contiene cationes alcalinotérreos, como el Ca^{2+}, que reaccionan con CO_3^{2-} para formar depósitos insolubles de $CaCO_3$. ¿Se formará precipitado de $CaCO_3$ en una muestra de 250 mL de agua dura que tiene $[Ca^{2+}] = 8.0 \times 10^{-4}$ M, cuando se mezcla con lo siguiente?

a) 0.10 mL de Na_2CO_3 2.0×10^{-3} M

b) 10 mg de Na_2CO_3 sólido

15.114 El pH de una muestra de agua dura (problema 15.113) cuya $[Mg^{2+}] = 2.5 \times 10^{-4}$ M se ajusta a un pH de 10.80. ¿Precipitará el $Mg(OH)_2$?

15.115 En el análisis cualitativo se separan Al^{3+} y Mg^{2+} en una solución amortiguadora de $NH^{4+}-NH_3$, cuyo pH × 8. Suponiendo que las concentraciones de cationes son 0.010 M, demuestre por qué precipita el $Al(OH)_3$, pero no el $Mg(OH)_2$.

15.116 ¿Se puede separar Fe^{2+} de Sn^{2+} burbujeando H_2S en una disolución de HCl 0.3 M que contiene Fe^{2+} 0.01 M y Sn^{2+} 0.01 M? Una disolución saturada de H_2S tiene $[H_2S] \times$ 0.10 M. Los valores de K_{psa} son 6×10^2 para el FeS, y 1×10^{-5} para el SnS.

15.117 ¿Precipitará CoS en una disolución de $Co(NO_3)_2$ 0.10 M, HCl 0.5 M y H_2S 0.10 M? ¿Precipitará el CoS si el pH de la disolución se ajusta a 8 con una disolución amortiguadora de $NH^{4+}-NH_3$? Para CoS, $K_{psa} = 3$.

15.118 Use el diagrama de flujo del análisis cualitativo de la figura 15.18 e indique cómo separaría usted los siguientes pares de iones:
a) Ag^+ y Cu^{2+} **b)** Na^+ y Ca^{2+}
c) Mg^{2+} y Mn^{2+} **d)** $K5^+$ y Cr^{3+}

15.119 Describa un método para separar los siguientes pares de iones, agregando no más de dos sustancias:
a) Hg_2^{2+} y Co^{2+} **b)** Na^+ y Mg^{2+}

PROBLEMAS DEL CAPÍTULO

15.120 Suponga que hay tres sólidos blancos: NaCl, KCl y $MgCl_2$. ¿Qué pruebas le dirán cuál es cuál?

15.121 ¿Cuáles de los siguientes pares de sustancias, al mezclar en cualquier proporción que se quiera, se pueden usar para preparar una disolución amortiguadora?
a) NaCN y HCN **b)** NaCN y NaOH
c) HCl y NaCN **d)** HCl y NaOH
e) HCN y NaOH

15.122 ¿Cuáles de los siguientes pares producen una disolución amortiguadora cuando se mezclan volúmenes iguales de las dos disoluciones?
a) $NaHCO_3$ 0.10 M y H_2CO_3 0.10 M
b) $NaHCO_3$ 0.10 M y Na_2CO_3 0.10 M
c) $NaHCO_3$ 0.10 M y HCl 0.10 M
d) $NaHCO_3$ 0.20 M y NaOH 0.10 M

15.123 En la misma gráfica, trace curvas de titulación de pH para: 1. un ácido fuerte con una base fuerte y 2. un ácido débil con una base fuerte. ¿En qué difieren las curvas respecto de lo siguiente?
a) El pH inicial
b) El pH en la región entre el inicio de la titulación y el punto de equivalencia
c) El pH en el punto de equivalencia
d) El pH después del punto de equivalencia
e) El volumen de base necesario para llegar al punto de equivalencia

15.124 Para la titulación de 50.0 mL de HA 0.010 M ($K_a = 1.0 \times 10^{-4}$) con NaOH 0.010 M:
a) Trace la curva de titulación de pH e indique en ella el punto de equivalencia.
b) ¿Cuántos mililitros de NaOH 0.010 M se requieren para llegar al punto de equivalencia?
c) El pH en el punto de equivalencia, ¿es mayor, menor o igual a 7?
d) ¿Cuál es el pH exactamente a la mitad del camino al punto de equivalencia?

15.125 Para disoluciones saturadas de las sales AgBr y $BaCO_3$, muy poco solubles:
a) ¿La solubilidad del AgBr aumenta, disminuye o permanece igual al agregar cada una de las siguientes sustancias?
i) HBr **ii)** HNO_3
iii) $AgNO_3$ **iv)** NH_3
b) ¿La solubilidad del $BaCO_3$ aumenta, disminuye o permanece igual al agregar las siguientes sustancias?
i) HNO_3 **ii)** $Ba(NO_3)_2$
iii) Na_2CO_3 **iv)** CH_3CO_2H

15.126 ¿Cuántos mililitros de NH_4Cl 3.0 M se deben agregar a 250 mL de NH_3 0.20 M para obtener una disolución amortiguadora con pH = 9.40?

15.127 Una disolución amortiguadora contiene concentraciones iguales de $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-}. ¿Aumentará, disminuirá o permanecerá igual el pH al agregar cada una de las siguientes sustancias?
a) Na_2HPO_4 **b)** HBr
c) KOH **d)** KI
e) H_3PO_4 **f)** Na_3PO_4

15.128 Una disolución saturada de $Mg(OH)_2$ en agua tiene pH = 10.35. Calcule el K_{ps} para el $Mg(OH)_2$.

15.129 El ion mercuroso, Hg_2^{2+}, reacciona con Cl^- para formar un precipitado blanco de Hg_2Cl_2. ¿Cuánto Hg_2^{2+} permanece en disolución después de agregar una gota (aproximadamente 0.05 mL) de HCl 6 M a 1.0 mL de $Hg_2(NO_3)_2$ 0.010 M? Exprese su respuesta en:
a) mol/L **b)** g/L

15.130 Calcule las concentraciones de NH_4^+ y NH_3, así como el pH, en una solución que se prepara mezclando 20.0 g de NaOH y 0.500 L de NH_4Cl 1.5 M. Suponga que el volumen permanece constante.

15.131 En análisis cualitativo se separan Ag^+, Hg_2^{2+} y Pb^{2+} de otros cationes agregando HCl. Calcule la concentración de Cl^- requerida para que comience la precipitación de **a)** AgCl, **b)** Hg_2Cl_2 y **c)** $PbCl_2$ en una disolución que tiene concentraciones de 0.030 M de esos iones metálicos. ¿Qué fracción del Pb^{2+} permanece en disolución cuando el Ag^+ comienza a precipitar?

15.132 Calcule la solubilidad molar del MnS en una disolución amortiguadora de NH_4Cl 0.30 M–NH_3 0.50 M que está saturada con H_2S ($[H_2S] \approx 0.10$ M). ¿Cuál es la solubilidad del MnS (en g/L)? Para MnS, $K_{psa} = 3 \times 10^{10}$.

15.133 ¿Cuál es la solubilidad molar de $Mg(OH)_2$ en una disolución amortiguadora cuyo pH = 9.00?

15.134 ¿Cuál es el pH de una disolución que se prepara mezclando 60.0 mL de H_3PO_4 1.00 M con 1.00 L de LiOH 0.100 M?

15.135 Un alumno diluye una disolución de 0.100 moles de H_3PO_4 y 0.150 moles de NaOH en agua, hasta un volumen de 1.00 L, pero se da cuenta de que su "agua destilada" en realidad es ácido clorhídrico diluido.
a) Si el pH de la disolución final es 6.73, ¿cuáles son las concentraciones de H_3PO_4, $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-}?
b) ¿Cuántos moles de HCl se agregaron sin darse cuenta a la solución original?

15.136 Una primera bureta está llena con ácido acético 0.10 M, y una segunda bureta está llena con acetato de sodio 0.15 M. ¿Cuántos mililitros de cada disolución deben mezclarse para producir 20.00 mL de una disolución cuyo pH = 4.85?

15.137 La acidez del jugo de limón se debe principalmente al ácido cítrico (H_3Cit), un ácido triprótico. ¿Cuáles son las concentraciones de H_3Cit, H_2Cit^-, $HCit^{2-}$ y Cit^{3-} en una muestra de jugo de limón cuyo pH es 2.37 y la concentración total de las cuatro especies de citrato es 0.350 M?



Ácido cítrico

15.138 Se titula una muestra de 100.0 mL de una disolución que contiene 0.100 M de HCl y 0.100 M de HCN con NaOH 0.100 M. Calcule el pH después de agregar los siguientes volúmenes de NaOH:

a) 0.0 mL **b)** 75.0 mL
c) 100.0 mL **d)** 125.0 mL

15.139 Una muestra de 0.0100 mol del sólido $Cd(OH)_2$ ($K_{ps} = 5.3 \times 10^{-15}$) en 100.0 mL de agua, se titula con HNO_3 0.100 M.

a) ¿Cuál es la solubilidad molar del $Cd(OH)_2$ en agua pura y cuál es el pH de la disolución antes de agregar HNO_3?
b) ¿Cuál es el pH de la disolución al haber agregado 90.0 mL de HNO_3 0.100 M?
c) ¿Cuántos mililitros de HNO_3 0.100 M se deben agregar para neutralizar por completo el $Cd(OH)_2$?

15.140 El hidróxido de cinc, $Zn(OH)_2$ ($K_{ps} = 4.1 \times 10^{-17}$), es prácticamente insoluble en agua, pero es soluble en una base fuerte, porque el Zn^{2+} forma el ion complejo soluble $Zn(OH)_4^{2-}$ ($K_f = 3 \times 10^{15}$).

a) ¿Cuál es la solubilidad molar del $Zn(OH)_2$ en agua pura? (Se pueden pasar por alto los OH^- de la autodisociación del agua.)
b) ¿Cuál es el pH de la disolución en el inciso a)?
c) ¿Cuál es la solubilidad molar de $Zn(OH)_2$ en NaOH 0.10 M?

15.141 El ácido cítrico (H_3Cit) se puede usar como limpiador doméstico para disolver las manchas de óxido. El óxido, representado por $Fe(OH)_3$, se disuelve porque el ion citrato forma un complejo soluble con el Fe^{3+}:

$$Fe(OH)_3(s) + H_3Cit(ac) \rightleftharpoons Fe(Cit)(ac) + 3\,H_2O(l)$$

a) Use las constantes de equilibrio del apéndice C y $K_f = 6.3 \times 10^{11}$ para Fe(Cit), luego calcule la constante de equilibrio K para la reacción anterior.
b) Calcule la solubilidad molar del $Fe(OH)_3$ en una disolución de H_3Cit 0.500 M.

PROBLEMAS DE CONCEPTOS MÚLTIPLES

15.142 Cuando se titula un ácido prótico H_2A ($K_{a1} = 10^{-4}$, $K_{a2} = 10^{-10}$) con NaOH, la especie principal de A en el primer punto de equivalencia es HA^-.

a) Tome en cuenta las cuatro reacciones de transferencia de protones que pueden efectuarse en una disolución acuosa de HA^- y demuestre que la reacción principal es $2\,HA^- \rightleftharpoons H_2A + A^{2-}$.
b) Suponiendo que ésta sea la reacción principal, demuestre que el pH en el primer punto de equivalencia es igual al promedio de pK_{a1} y pK_{a2}.
c) ¿Cuántos iones A^{2-} están presentes en 50.0 mL de NaHA 1.0 M?

15.143 La etilendiamina ($NH_2CH_2CH_2NH_2$, que abreviaremos como en) es una base orgánica que puede aceptar dos protones:

$$en(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons enH^+(ac) + OH^-(ac) \quad K_{b1} = 5.2 \times 10^{-4}$$
$$enH^+(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons enH_2^{2+}(ac) + OH^-(ac) \quad K_{b2} = 3.7 \times 10^{-7}$$

a) Para la titulación de 30.0 mL de etilendiamina 0.100 M con HCl 0.100 M, calcule el pH después de agregar los siguientes volúmenes de ácido, y trace una gráfica cualitativa de pH contra mililitros de HCl agregado:
i) 0.0 mL **ii)** 15.0 mL **iii)** 30.0 mL
iv) 45.0 mL **v)** 60.0 mL **vi)** 75.0 mL
b) Dibuje la estructura de la etilendiamina y explique por qué puede aceptar dos protones.
c) ¿Cuáles orbitales híbridos usan los átomos de N para enlazarse?

15.144 Se tituló una muestra de 40.0 mL de una mezcla de HCl y H_3PO_4 con NaOH 0.100 M. El primer punto de equivalencia se alcanzó al agregar 88.0 mL de la base, y el segundo, cuando se agregaron 126.4 mL de la base.

a) ¿Cuál es la concentración de H_3O^+ en el primer punto de equivalencia?
b) ¿Cuáles son las concentraciones iniciales de HCl y H_3PO_4 en la mezcla?
c) ¿Qué porcentaje del HCl se neutraliza en el primer punto de equivalencia?
d) ¿Cuál es el pH de la mezcla antes de agregar alguna base?
e) Trace la curva de titulación de pH e indique las regiones amortiguadas y los puntos de equivalencia.
f) ¿Qué indicadores seleccionaría usted para señalar los puntos de equivalencia?

15.145 Se absorbió totalmente una muestra de 1.000 L de HCl gaseoso, a 25.0 °C y 732 mm Hg, en una disolución acuosa que contenía 6.954 g de Na_2CO_3 y 250.0 g de agua.

a) ¿Cuál es el pH de la disolución resultante?
b) ¿Cuál es el punto de congelación de la disolución?
c) ¿Cuál es la presión de vapor de la disolución? (La presión de vapor del agua pura a 25 °C es 23.76 mm Hg.)

15.146 Una disolución saturada de la sal iónica MX tiene una presión osmótica de 74.4 mm Hg a 25 °C. Suponiendo que MX esté totalmente disociada en la disolución, ¿cuál es el valor de su K_{ps}?

15.147 Para la reacción que se efectúa al mezclar 50.0 mL de $NaHCO_3$ 0.560 M con 50.0 mL de NaOH 0.400 M a 25 °C:

a) Escriba una ecuación iónica neta balanceada de la reacción.
b) ¿Cuál es el pH de la disolución resultante?

c) ¿Cuánto calor (en joules) se desprende de la reacción? (Los calores de formación estándar se encuentran en el apéndice B.)

d) ¿Cuál es la temperatura final de la disolución con exactitud de 0.1 °C? Se puede suponer que todo el calor liberado es absorbido por la disolución, que la masa de la disolución es 100.0 g y que su calor específico es de 4.18 J/(g·°C).

15.148 En análisis cualitativo se separan el Ca^{2+} y el Ba^{2+} del Na^+, K^+ y Mg^{2+}, añadiendo $(NH_4)_2CO_3$ acuoso a una disolución que también contiene NH_3 acuoso (figura 15.18). Suponga que después de mezclar, las concentraciones son $(NH_4)_2CO_3$ 0.080 M y NH_3 0.16 M.

a) Escriba todos los ácidos y las bases de Brønsted-Lowry presentes inicialmente y diga cuál es la reacción principal.

b) Calcule el pH y las concentraciones de todas las especies presentes en la disolución.

c) Para que el ojo humano detecte la aparición de un precipitado, deben unirse una gran cantidad de iones para formar partículas sólidas. Por ésta y otras razones, el producto iónico con frecuencia tiene que ser mayor que K_{ps} en un factor aproximado de 103 para poder detectar un precipitado en un análisis cualitativo típico. Tome esto en cuenta y demuestre de manera cuantitativa que la concentración de CO_3^{2-} es muy grande para producir un precipitado observable de $CaCO_3$ y $BaCO_3$, pero no de $MgCO_3$. Suponga que todas concentraciones de los iones metálicos son 0.010 M.

d) Demuestre, cuantitativamente, cuál de los iones Mg^{2+}, Ca^{2+} y Ba^{2+} deben producir, si es el caso, un precipitado observable de su hidróxido.

e) ¿Se podría separar Ca^{2+} y Ba^{2+} del Mg^{2+} usando Na_2CO_3 0.08 M en vez de $(NH_4)_2CO_3$ 0.080 M? Demuestre su respuesta cuantitativamente.

15.149 Un carro tanque descarrila y derrama 36 toneladas de ácido sulfúrico concentrado. El ácido tiene un 98% de H_2SO_4 en masa y su densidad es de 1.836 g/mL.

a) ¿Cuál es la molaridad del ácido?

b) ¿Cuántos kilogramos de carbonato de sodio se necesitan para neutralizar por completo al ácido?

c) ¿Cuántos litros de dióxido de carbono a 18 °C y 745 mm Hg se producen?

15.150 Algunos tintes progresivos para el cabello para hombres, como el Grecian Fórmula 16, contienen acetato de plomo, $Pb(CH_3CO_2)_2$. Al frotar la disolución del tinte sobre el cabello, los iones Pb^{2+} reaccionan con los átomos de azufre de las proteínas capilares y forman sulfuro de plomo(II) (PbS), que es negro. Una solución típica de tinta contiene 0.3% de $Pb(CH_3CO_2)_2$ en masa y en cada aplicación se usan unos 2 mL de la disolución.

a) Suponiendo que el 30% del $Pb(CH_3CO_2)_2$ se convierta en PbS, ¿cuántos miligramos de PbS se forman en cada aplicación del tinte?

b) Suponga que se lava el cabello con champú y agua que tiene pH = 5.50. ¿Cuántos lavados se necesitan para eliminar el 50% del color negro? Suponga que en cada lavado se usan tres galones de agua y que el agua se satura con PbS.

c) ¿Parece razonable la cantidad de lavados, considerando que se recomienda una aplicación frecuente del tinte? ¿Qué proceso(s) contribuye(n), además de la disolución, a la pérdida del color?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

CAPÍTULO

16

Termodinámica: Entropía, energía libre y equilibrio



▲ Si la segunda ley de la termodinámica establece que todos los procesos espontáneos conducen a mayor aleatoriedad (o desorden), ¿cómo pueden crecer y evolucionar los seres vivos, creando estructuras cada vez más complejas y muy ordenadas? La respuesta está en este capítulo.

¿Qué factores determinan la dirección y el grado en que se lleva a cabo una reacción química? Algunas reacciones, como la combustión de hidrocarburos, proceden casi hasta su terminación. Otras, como la combinación de oro y oxígeno, apenas se efectúan. Otras más, como la síntesis industrial del amoniaco a partir de N_2 y H_2, a temperaturas entre 400 y 500 °C, dan como resultado una mezcla en equilibrio que contiene cantidades apreciables tanto de reactivos como de productos.

Como vimos en la sección 13.5, el grado en el que se realiza cualquier reacción en particular se describe con el valor de su constante de equilibrio *K*: un valor de *K* mucho mayor que 1 indica que la reacción favorece la formación de productos, y un valor de *K* mucho menor que 1 significa que la reacción no llega muy lejos antes de alcanzar un estado de equilibrio. Pero, ¿qué determina el valor de la constante de equilibrio? ¿Se puede calcular su valor sin medir las concentraciones o las presiones parciales de reactivos y productos? Dicho de otro modo, ¿qué propiedades fundamentales de la naturaleza determinan la dirección y el grado en el que se realiza una determinada reacción química? Para encontrar respuestas a estas preguntas, estudiaremos la **termodinámica**, el área de la ciencia que maneja la interconversión de calor y otras formas de energía.

CONTENIDO

16.1 Procesos espontáneos
16.2 Entalpía, entropía y procesos espontáneos: Un breve repaso
16.3 Entropía y probabilidad
16.4 Entropía y temperatura
16.5 Entropías molares estándar y entropías estándar de reacción
16.6 La entropía y la segunda ley de la termodinámica
16.7 Energía libre
16.8 Cambios de energía libre estándar en reacciones
16.9 Energías libres estándar de formación
16.10 Cambios de energía libre y composición de la mezcla de reacción
16.11 Energía libre y equilibrio químico
Interludio: Algunas ideas sobre la entropía

16.1 PROCESOS ESPONTÁNEOS

Se definieron los **procesos espontáneos** como aquellos que proceden por sí mismos, sin influencia externa (sección 8.13). El inverso de un proceso espontáneo es uno no espontáneo, el cual sólo se efectúa en presencia de alguna influencia externa continua. Por ejemplo, imagine la expansión de un gas en el vacío. Cuando se abre la llave del aparato que muestra la figura 16.1, el gas en el bulbo A se expande espontáneamente y entra al bulbo B que se encuentra al vacío hasta que la presión del gas en los dos bulbos es la misma. El proceso inverso, la migración de todas las moléculas del gas hacia un bulbo, no sucede espontáneamente. Para

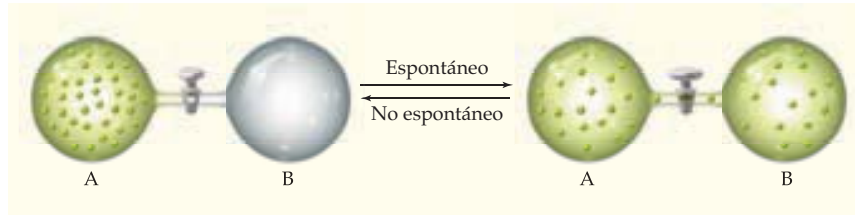


FIGURA 16.1
Cuando se abre la llave, el gas en el bulbo A se expande espontáneamente y pasa al bulbo B que está al vacío, luego de lo cual llena todo el volumen disponible. El proceso inverso, la compresión del gas en un solo bulbo, no es espontáneo.

comprimir un gas y que pase de un volumen mayor a uno menor, hay que empujarlo con un pistón.

Otro ejemplo: imagine la combinación de hidrógeno y oxígeno en presencia de un catalizador de platino:

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{\text{Catalizador}} 2\,H_2O(l)$$

La reacción directa sucede espontáneamente, pero la reacción inversa, esto es, la descomposición del agua en sus elementos, no sucede, sin importar cuánto tiempo esperemos. En el capítulo 17 se verá que es posible forzar la reacción inversa con una técnica llamada electrólisis, pero ese proceso inverso no es espontáneo y requiere un suministro continuo de energía eléctrica.

En general, el hecho que la reacción directa o la inversa sean espontáneas depende de la temperatura, la presión y la composición de la mezcla de reacción. Por ejemplo, en la síntesis Haber de amoniaco:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \overset{\text{Catalizador}}{\rightleftharpoons} 2\,NH_3(g)$$

Recuerde...

El **cociente de reacción *Q*** se define del mismo modo que la constante de equilibrio *K*, pero las concentraciones o las presiones parciales en la ecuación de la constante de equilibrio no necesariamente son los valores de equilibrio.
(Sección 13.5)

Una mezcla de N_2, H_2 y NH_3, cada uno con una presión parcial de 1 atm, reacciona espontáneamente a 300 K para convertir algo del N_2 y del H_2 en NH_3. Se puede determinar la dirección de la reacción espontánea con los valores relativos de la constante de equilibrio *K* y del **cociente de reacción *Q*** (sección 13.5). Como $K_p = 4.4 \times 10^5$ a 300 K y $Q_p = 1$, para presiones parciales de 1 atm, la reacción se efectuará en sentido directo, porque Q_p es menor que K_p. En esas condiciones, la reacción inversa no es espontánea. Sin embargo, a 700 K, $K_p = 8.8 \times 10^{-5}$, y la reacción inversa será espontánea, porque Q_p es mayor que K_p.

Una *reacción espontánea siempre transforma una mezcla de reacción llevándola hacia el equilibrio*. En contraste, una reacción no espontánea cambia la composición de una mezcla y la aleja de la composición de equilibrio. Sin embargo, recuerde que la palabra "espontánea" no significa lo mismo que "rápida". Una reacción espontánea puede ser rápida o lenta; por ejemplo, la oxidación gradual del hierro metálico es una reacción espontánea lenta. La termodinámica indica hacia dónde se dirige una reacción, pero no dice nada acerca de cuánto tarda en realizarse. Como se describió en la sección 12.11, la velocidad a la que se alcanza el equilibrio depende de la cinética, en especial de la altura de la barrera de **energía de activación** entre reactivos y productos (figura 16.2).

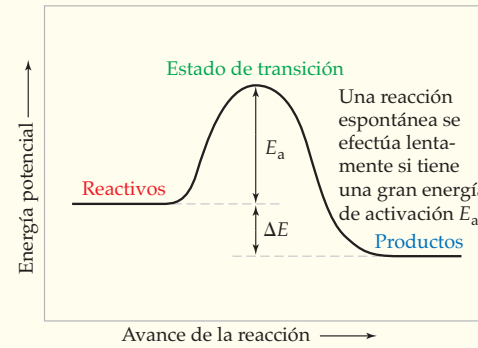
Recuerde...

La **energía de activación E_a** es la diferencia de energía entre el estado de transición y los reactivos; es la energía mínima de colisión necesaria para la reacción.
(Sección 12.11)

▸ **PROBLEMA 16.1** ¿Cuáles de los siguientes procesos son espontáneos y cuáles no son espontáneos?

a) La difusión de moléculas que constituyen un perfume de un lado de un recinto al otro
b) El flujo de energía en forma de calor de un objeto frío a un objeto caliente
c) La descomposición del herrumbre ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$) en hierro metálico, oxígeno y agua
d) La descomposición del $CaCO_3$ sólido para formar CaO sólido y CO_2 gaseoso, a 25 °C y 1 atm de presión ($K_p = 1.4 \times 10^{-23}$)





La oxidación de este automóvil es una reacción lenta, pero espontánea.

FIGURA 16.2
La velocidad de una reacción espontánea depende de la cinética.

16.2 ENTALPÍA, ENTROPÍA Y PROCESOS ESPONTÁNEOS: UN BREVE REPASO

Examinemos con más detalle los procesos espontáneos y los factores termodinámicos que los producen. En el capítulo 8 se explicó que la mayoría de las reacciones químicas espontáneas se acompañan de la conversión de energía potencial en calor. Por ejemplo, cuando se quema metano en aire, la energía potencial almacenada en los enlaces químicos del CH_4 y el O_2 se convierte parcialmente en energía calorífica, la cual pasa del sistema (reactivos y productos) a los alrededores:

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -890.3\text{ kJ}$$

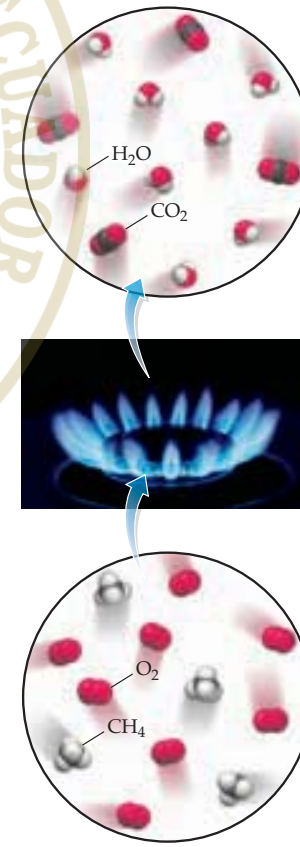
Puesto que el sistema pierde calor, la reacción es exotérmica y la entalpía estándar de reacción es negativa ($\Delta H° = -890.3$ kJ). La energía total se conserva y entonces toda la energía que pierde el sistema aparece como calor ganado por los alrededores.

Como las reacciones espontáneas producen calor con tanta frecuencia, Marcellin Berthelot, científico francés del siglo XIX, propuso que los cambios químicos o físicos espontáneos *siempre* son exotérmicos. Pero la proposición de Berthelot no es correcta. Por ejemplo, el hielo absorbe espontáneamente calor de sus alrededores y se funde a temperaturas mayores que 0 °C. De igual modo, el agua líquida absorbe calor y hierve espontáneamente a temperaturas mayores que 100 °C. Otros ejemplos son el N_2O_4 gaseoso, que absorbe calor al descomponerse en NO_2 a 400 °C, y la sal de mesa, que absorbe calor al disolverse en agua a temperatura ambiente:

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H_{\text{fusión}} = +6.01\text{ kJ}$$
$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H_{\text{vap}} = +40.7\text{ kJ}$$
$$N_2O_4(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \qquad \Delta H° = +57.1\text{ kJ}$$
$$NaCl(s) \longrightarrow Na^+(ac) + Cl^-(ac) \qquad \Delta H° = +3.88\text{ kJ}$$

Todos esos procesos son endotérmicos, y todos espontáneos. En todos los casos, el sistema pasa espontáneamente a un estado de *mayor* energía potencial, absorbiendo calor de sus alrededores.

En vista de que algunas reacciones espontáneas son exotérmicas y otras son endotérmicas, la entalpía por sí sola no puede explicar la dirección de los cambios espontáneos; debe intervenir un segundo factor. Este segundo determinante del cambio espontáneo es la tendencia natural de pasar a una condición de aleatoriedad máxima (o desorden máximo) (sección 8.13).



▲ La combustión del gas natural (principalmente CH_4) en aire es una reacción espontánea y exotérmica.

Recuerde...

Una **función de estado** es una función o propiedad cuyo valor sólo depende del estado (condición) actual del sistema, no de la trayectoria que se usó para llegar a esa condición. La presión, el volumen, la temperatura, la entalpía y la entropía son funciones de estado. (Sección 8.3)

La aleatoriedad molecular se llama **entropía** y se representa con el símbolo S. La entropía es una **función de estado** (sección 8.3) y el cambio de entropía ΔS para un proceso depende, por lo tanto, sólo de los estados inicial y final del sistema:

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$$

Cuando aumenta la aleatoriedad de un sistema, ΔS tiene un valor positivo; cuando decrece, ΔS es negativo.

La aleatoriedad de un sistema se produce porque las partículas en el sistema (átomos, iones y moléculas) están en movimiento incesante, de aquí para allá, dentro del volumen accesible, chocando entre sí e intercambiando continuamente energía. La aleatoriedad —y en consecuencia la entropía— es un concepto de probabilidad relacionado con la cantidad de caminos o maneras en que se puede llegar a determinado estado de un sistema. Un estado particular de un sistema macroscópico, caracterizado por su temperatura, presión, volumen y cantidad de partículas, puede alcanzarse en una inmensa cantidad de maneras en las que difieren las posiciones y las energías fluctuantes de las partículas individuales, aunque el volumen y la energía total son constantes.

Examinaremos la relación entre la entropía y la probabilidad en la siguiente sección, pero antes daremos un vistazo cualitativo a los cuatro procesos endotérmicos espontáneos que ya se mencionaron. Cada uno de esos procesos implica un aumento de aleatoriedad del sistema. Por ejemplo, cuando se funde el hielo, la aleatoriedad se incrementa, porque el arreglo cristalino (muy ordenado) de moléculas de agua unidas firmemente se termina y las moléculas quedan en libertad de moverse por todo el líquido. Cuando se evapora el agua líquida, la aleatoriedad aumenta más, porque ahora las moléculas se pueden mover en forma independiente en el volumen del gas, que es mucho mayor. En general, los procesos donde se convierte un sólido en un líquido, o un líquido en un gas, implican un aumento de la aleatoriedad y, en consecuencia, un aumento de entropía (figura 16.3).



FIGURA 16.3
Forma en que cambia la aleatoriedad molecular, y en consecuencia la entropía, ante cambios de estado: sólido, líquido y gas.

La descomposición del N_2O_4 (O_2N–NO_2) se acompaña con un aumento de aleatoriedad, porque al romperse el enlace N–N, los dos fragmentos gaseosos de NO_2 se mueven en forma independiente. Siempre que una molécula se rompe en dos o más partes, aumenta la aleatoriedad molecular. En forma más específica, la aleatoriedad y, por consiguiente, la entropía aumentan siempre que una reacción cause un incremento en el número de moléculas gaseosas (figura 16.4).

Recuerde...

Los iones **hidratados** están rodeados y estabilizados por una cubierta ordenada de moléculas de agua. La estabilización se debe a atracciones ion-dipolo. (Sección 11.2)

El cambio de entropía, al disolver cloruro de sodio en agua, se debe a que la estructura cristalina del NaCl sólido se rompe, además de que los iones Na^+ y Cl^- se **hidratan**. La desintegración del cristal aumenta la aleatoriedad, porque los iones Na^+ y Cl^- están unidos estrechamente en el sólido, pero son libres de moverse por todo el líquido. Sin embargo, el proceso de hidratación *disminuye* la aleatoriedad, porque las moléculas polares del agua hidratante adoptan un arreglo ordenado que rodea a los iones Na^+ y

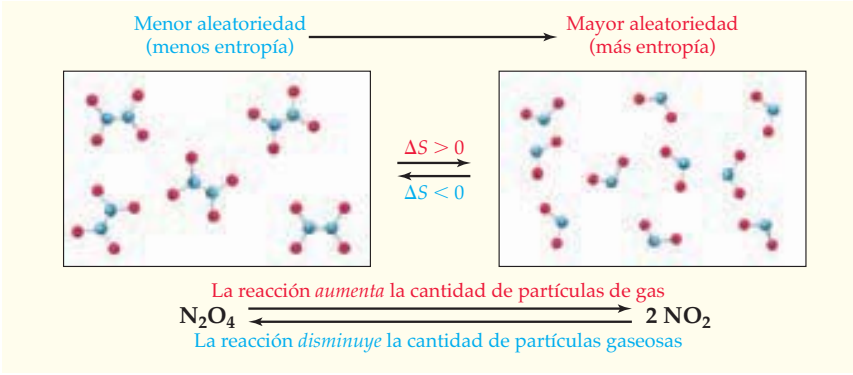
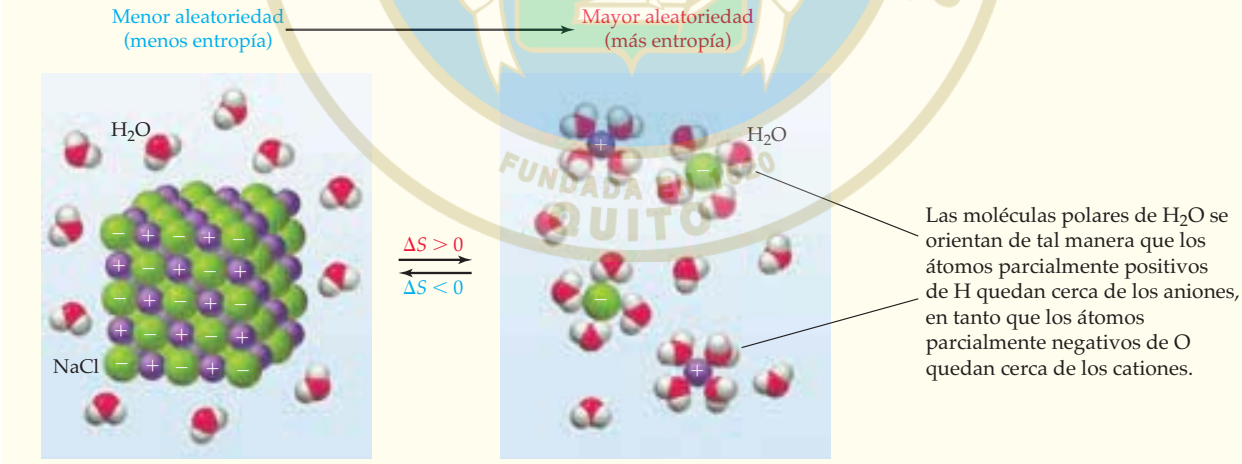


FIGURA 16.4
Forma en que cambia la aleatoriedad molecular —y por consiguiente, la entropía— cuando varía la cantidad de partículas gaseosas.

Cl^-. El proceso de disolución total produce un aumento neto de aleatoriedad o desorden y ΔS es positivo (figura 16.5). Es lo que suele suceder en la disolución de sólidos moleculares como el $HgCl_2$, así como en sales que contienen cationes 1+ y aniones 1−. Para sales como el $CaSO_4$, que contienen iones con mayor carga, las moléculas de agua de hidratación se unen fuertemente a los iones, y el proceso de disolución con frecuencia causa una disminución neta de entropía. Las siguientes reacciones de disolución ilustran este punto:

$$HgCl_2(s) \longrightarrow HgCl_2(ac) \qquad \Delta S = +9\ J/(K \cdot mol)$$
$$NaCl(s) \longrightarrow Na^+(ac) + Cl^-(ac) \qquad \Delta S = +43\ J/(K \cdot mol)$$
$$CaSO_4(s) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac) \qquad \Delta S = -140\ J/(K \cdot mol)$$



La desintegración del cristal aumenta la entropía, pero el proceso de hidratación disminuye la entropía. Para la disolución del NaCl, el efecto neto es un aumento de entropía.

FIGURA 16.5
Cuando se disuelve NaCl en agua, el cristal se desintegra y los iones Na^+ y Cl^- quedan rodeados por moléculas de agua de hidratación.

EJEMPLO RESUELTO 16.1

DETERMINACIÓN DEL SIGNO DE ΔS

Determine el signo de ΔS en el sistema para cada uno de los siguientes procesos:

a) $CO_2(s) \rightarrow CO_2(g)$ (sublimación de hielo seco)
b) $CaSO_4(s) \rightarrow CaO(s) + SO_3(g)$
c) $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g)$
d) $I_2(s) \rightarrow I_2(ac)$ (disolución de yodo en agua)

ESTRATEGIA

Para determinar el signo de ΔS, vea si el proceso implica un cambio de fase, un cambio en el número de moléculas gaseosas o la disolución (o precipitación) de un sólido. En general, la entropía aumenta en transiciones de fase donde un sólido se convierte en un líquido, o un líquido en un gas, para reacciones donde aumenta el número de moléculas gaseosas y para disolución de sólidos moleculares o sales con cationes 1+ y aniones 1−.

SOLUCIÓN

a) Las moléculas en un gas tienen arreglo aleatorio, mientras que en un sólido están muy ordenadas. Por consiguiente, la aleatoriedad aumenta cuando se sublima un sólido, por lo que ΔS es positivo.

b) Un mol de moléculas gaseosas aparece en el lado de productos de la ecuación, pero no hay nada en el lado de reactivos. Como la reacción aumenta el número de moléculas gaseosas, el cambio de entropía es positivo.

c) El cambio de entropía es negativo, porque en la reacción disminuye el número de moléculas gaseosas, de cuatro moles a dos moles. Hay menos partículas que se puedan mover en forma independiente después de la reacción que antes de ella.

d) Las moléculas de yodo son eléctricamente neutras y forman un sólido molecular. El proceso de disolución destruye el orden del cristal y permite que las moléculas de yodo se muevan de un lado a otro en el líquido. Por tanto, ΔS es positiva.

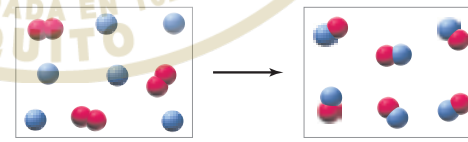
PROBLEMA 16.2 Indique el signo de ΔS en el sistema para cada uno de los siguientes procesos:

a) $H_2O(g) \rightarrow H_2O(l)$ (formación de gotas de lluvia)
b) $I_2(g) \rightarrow 2\,I(g)$
c) $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$
d) $Ag^+(ac) + Br^-(ac) \rightarrow AgBr(s)$

EJEMPLO RESUELTO DE CONCEPTO CLAVE 16.2

DETERMINACIÓN DEL SIGNO DE ΔS PARA UNA REACCIÓN EN FASE GASEOSA

Considere la reacción en fase gaseosa de moléculas de A_2 (representadas con esferas rojas) con átomos de B (esferas azules):



a) Escriba una ecuación balanceada de la reacción.
b) Indique el signo de ΔS para la reacción.

ESTRATEGIA

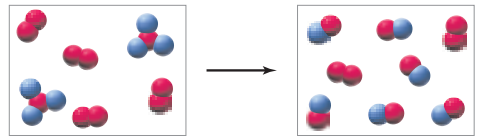
Para determinar la estequiometría de la reacción, cuente el número de moléculas de A_2 y de átomos de B que reaccionan, así como el número de moléculas de producto AB. Para determinar el signo del cambio de entropía, vea si la reacción aumenta o disminuye el número de partículas gaseosas.

SOLUCIÓN

a) En esta reacción, tres moléculas de A_2 y seis átomos de B se consumen y se forman seis moléculas de AB ($3A_2 + 6B \rightarrow 6AB$). Al dividir entre 3 para reducir los coeficientes a su valor entero mínimo, se obtiene la ecuación balanceada $A_2(g) + 2B(g) \rightarrow 2AB(g)$.

b) Como en la reacción disminuye el número de partículas gaseosas de tres moles a dos moles, el cambio de entropía es negativo.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 16.3 Considere la reacción en fase gaseosa de moléculas de AB_3 con moléculas de A_2:



a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción.
b) ¿Cuál es el signo del cambio de entropía para la reacción?

16.3 ENTROPÍA Y PROBABILIDAD

¿Por qué los sistemas tienden a pasar espontáneamente a un estado de aleatoriedad máxima? La respuesta es que un arreglo aleatorio de partículas es más probable que uno ordenado, porque el aleatorio se puede obtener de más maneras. Para comenzar con un ejemplo sencillo, suponga que sacude una caja que contiene 20 monedas idénticas; después, cuente la cantidad de caras (C) y de cruces (X). Es muy improbable que las 20 monedas salgan cara, es decir, un arreglo perfectamente ordenado es mucho menos probable que uno en el cual las caras y cruces salgan al azar.

Las probabilidades de los arreglos ordenados y aleatorios son proporcionales a la cantidad de formas en que se pueden obtener los arreglos. El arreglo perfectamente ordenado (20 C) sólo se puede alcanzar de una forma, porque consiste en una única configuración. Sin embargo, ¿de cuántas maneras puede alcanzarse un arreglo aleatorio? Si sólo se tuvieran dos monedas en la caja, cada una de ellas podría salir de dos maneras, C o X, y las dos juntas, salir en $2 \times 2 = 2^2 = 4$ maneras (CC, CX, XC o XX). Tres monedas podrían salir en $2 \times 2 \times 2 = 2^3 = 8$ maneras (CCC, XCC, CXC, CCX, CXX, XCX, XXC o XXX), etcétera. Para el caso de las 20 monedas, la cantidad de arreglos posibles es $2^{20} = 1{,}048{,}576$.

Como el arreglo ordenado de 20 caras sólo se puede alcanzar de una manera, y un arreglo aleatorio en 2^{20} maneras, un arreglo aleatorio es 2^{20} veces más probable que el arreglo perfectamente ordenado. Si se comienza con el arreglo ordenado de 20 caras y se sacude la caja, el sistema pasará a un estado en el que las monedas tienen arreglo aleatorio, porque ese estado es el más probable.

Un ejemplo químico análogo es un cristal que contiene moléculas diatómicas, como el monóxido de carbono, donde los dos extremos de la molécula de CO corresponden a las caras y a las cruces de las monedas. Supongamos que las dimensiones largas de las moléculas se orienten verticalmente (figura 16.6) y que la temperatura es de 0 K, para que las moléculas queden aseguradas en un arreglo fijo. El estado en el que las moléculas se empacan en un arreglo perfectamente ordenado de "caras" (figura 16.6a) se puede alcanzar sólo de una manera, mientras que el estado en el que las moléculas se ordenan al azar con respecto a la dirección vertical se puede lograr de muchas maneras: de 2^{20} maneras para un cristal hipotético que sólo contenga 20 moléculas de CO (figura 16.6b). Por consiguiente, una estructura en la que las moléculas estén ordenadas al azar es 2^{20} veces más probable que la estructura perfectamente ordenada de "sólo caras".

Ludwig Boltzmann, físico austriaco, propuso que la entropía de determinado estado se relaciona con el número de formas en que se puede obtener ese estado, de acuerdo con la fórmula

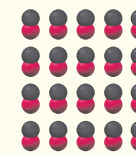
$$S = k \ln W$$

donde S es la entropía del estado, $\ln W$ es el logaritmo natural del número de caminos en que se puede obtener el estado y k es una constante universal, la cual ahora se conoce como *constante de Boltzmann*, que es igual a la constante del gas R dividida entre el número de Avogadro ($k = R/N_A = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K). Como los logaritmos son adimensionales, la ecuación de Boltzmann implica que la entropía tiene las mismas unidades que la constante k, que son joules por kelvin.

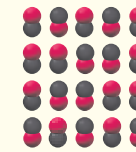
Aplicaremos ahora la constante de Boltzmann al cristal hipotético que contiene 20 moléculas de CO. Como un estado perfectamente ordenado, sólo se puede obtener de una



▲ Al sacudir una caja que contiene 20 monedas, se obtiene un arreglo aleatorio de caras y cruces.



20 "caras"
0 "cruces"
a) La estructura perfectamente ordenada "sólo caras".



9 "caras"
11 "cruces"
b) Las moléculas con arreglo aleatorio en una de las 2^{20} maneras en que se puede obtener una estructura desordenada.

FIGURA 16.6
Un cristal hipotético que contiene 20 moléculas de CO.

manera ($W = 1$ en la ecuación de Boltzmann) y $\ln 1 = 0$, la entropía del estado perfectamente ordenado es cero:

$$S = k \ln W = k \ln 1 = 0$$

El estado más probable en el que se ordenan aleatoriamente las moléculas se puede obtener de 2^{20} maneras, por lo que tiene mayor entropía:

$$S = k \ln W = k \ln 2^{20} = (1.38 \times 10^{-23}\ \text{J/K})(20)(\ln 2) = 1.91 \times 10^{-22}\ \text{J/K}$$

donde se usó la relación $\ln x^a = a \ln x$ (apéndice A.2).

Si el cristal contuviera un mol de moléculas de CO, la entropía del estado perfectamente ordenado (6.02×10^{23} átomos de C) seguiría siendo cero, pero la entropía del estado con un arreglo aleatorio de moléculas de CO sería mucho mayor, porque el número de Avogadro de moléculas se puede arreglar aleatoriamente en un número gigantesco de maneras ($W = 2^{N_A} = 2^{6.02 \times 10^{23}}$).

Según la fórmula de Boltzmann, la entropía del estado con un arreglo aleatorio de moléculas de CO es

$$S = k \ln W = k \ln 2^{N_A} = kN_A \ln 2$$

Como $k = R/N_A$,

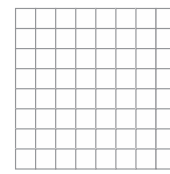
$$S = R \ln 2 = (8.314\ \text{J/K})(0.693) = 5.76\ \text{J/K}$$

Con base en medidas experimentales, la entropía de un mol de monóxido de carbono sólido a una temperatura cercana a 0 K es 5 J/K, aproximadamente, lo cual indica que esas moléculas adoptan un arreglo casi aleatorio. En ocasiones, la entropía asociada con un arreglo aleatorio de moléculas en el espacio se llama entropía posicional o entropía configuracional (de posición o de configuración).

El arreglo casi aleatorio de moléculas de CO en el monóxido de carbono cristalino es excepcional, pero se puede comprender en función de la estructura molecular. Como las moléculas de CO tienen un **momento dipolar** sólo de 0.11 D, las **fuerzas dipolo-dipolo** intermoleculares son excepcionalmente débiles (secciones 10.1 y 10.2); en consecuencia, las moléculas tienen poca preferencia por un arreglo completamente ordenado con energía ligeramente menor. En contraste, el HCl, con un momento dipolar mayor de 1.03 D, forma un sólido cristalino ordenado, por lo que la entropía de un mol de HCl sólido a 0 K es de 0 J/K.

La fórmula de Boltzmann también explica por qué un gas se expande hacia un recipiente al vacío. Si los dos bulbos de la figura 16.1 tienen volúmenes iguales, cada molécula tiene la misma probabilidad de estar en el bulbo A (cara, en nuestro ejemplo con monedas) que en el bulbo B (cruz) cuando se abre la llave. Es extremadamente improbable que todas las moléculas de un mol de gas estén en el bulbo A, porque ese estado sólo se puede obtener de una sola manera. El estado en el que el número de Avogadro de moléculas está distribuido aleatoriamente entre los bulbos A y B se puede obtener de $2^{6.02 \times 10^{23}}$ maneras, y la entropía de ese estado es mayor, en consecuencia, que la del estado ordenado, en la cantidad ya conocida, $R \ln 2 = 5.76$ J/K. Entonces, un gas se expande espontáneamente porque el estado de mayor volumen es más probable.

Se puede deducir una ecuación general del cambio de entropía que se presenta en la expansión de un gas ideal a temperatura constante, imaginando la distribución de N moléculas en B cajas o celdas hipotéticas, cada una con un volumen v igual.



Recuerde...

El **momento dipolar (μ)** es la medida de la polaridad neta de una molécula; se define como $\mu = Q \times r$, donde Q es la magnitud de la carga en cualquiera de los extremos del dipolo molecular y r la distancia entre las cargas. (Sección 10.1)

Las **fuerzas dipolo–dipolo** se deben a interacciones eléctricas entre moléculas polares vecinas. (Sección 10.2)

Como la **energía de un gas ideal** sólo depende de la temperatura (sección 9.6), ΔE para la expansión de un gas ideal a temperatura constante es cero. Para calcular el cambio de entropía $\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$ usando la ecuación de Boltzmann, sólo se debe calcular el número de formas en que se pueden distribuir N moléculas entre las B cajas.

Una sola molécula puede ir a cualquiera de las cajas, por lo que es posible asignar a B cajas en B maneras. Dos moléculas pueden ocupar las cajas en $B \times B = B^2$ maneras; tres moléculas pueden llenar las cajas en $B \times B \times B = B^3$ maneras, etcétera. El número de formas en que N moléculas pueden ocupar B cajas es $W = B^N$.

Ahora supongamos que el volumen inicial contiene B_{inicial} cajas y que el volumen final contiene B_{final} cajas:

$$V_{\text{inicial}} = B_{\text{inicial}}\, v \qquad \text{y} \qquad V_{\text{final}} = B_{\text{final}}\, v$$

Así, las probabilidades de los estados inicial y final, que es la cantidad de maneras en que se pueden obtener, son:

$$W_{\text{inicial}} = (B_{\text{inicial}})^N \qquad \text{y} \qquad W_{\text{final}} = (B_{\text{final}})^N$$

De acuerdo con la ecuación de Boltzmann, el cambio de entropía debido a un cambio de volumen es

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}} = k \ln W_{\text{final}} - k \ln W_{\text{inicial}} = k \ln \frac{W_{\text{final}}}{W_{\text{inicial}}}$$

$$= k \ln \left(\frac{B_{\text{final}}}{B_{\text{inicial}}} \right)^N = kN \ln \frac{B_{\text{final}}}{B_{\text{inicial}}}$$

Como $V_{\text{inicial}} = B_{\text{inicial}}\, v$ y $V_{\text{final}} = B_{\text{final}}\, v$,

$$\Delta S = kN \ln \left(\frac{V_{\text{final}}/v}{V_{\text{inicial}}/v} \right) = kN \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{inicial}}}$$

Por último, como $k = R/N_A$, y el número de partículas es igual a los moles multiplicado por el número de Avogadro ($N = nN_A$), entonces

$$kN = nR$$

Así, el cambio de entropía para la expansión (o compresión) de n moles de un gas ideal a temperatura constante es

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{inicial}}}$$

Para una expansión de un mol de gas ideal a temperatura constante, a un volumen doble, $\Delta S = R \ln 2$, el mismo resultado que habíamos obtenido.

Como la presión y el volumen de un gas ideal tienen una relación inversa ($P = nRT/V$), se puede escribir

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_{\text{inicial}}}{P_{\text{final}}}$$

Así, la entropía de un gas *aumenta* al *disminuir* su presión a temperatura constante, pero *disminuye* cuando *se incrementa* su presión. El sentido común indica que cuanto más se comprime el gas, menos espacio tienen las moléculas, por lo que disminuye la aleatoriedad.

▸ PROBLEMA 16.4 ¿Cuál estado tiene la mayor entropía? Explique en términos de probabilidad.

a) Un cristal perfectamente ordenado de óxido nitroso sólido (N≡N–O) o un cristal desordenado en el que las moléculas estén orientadas al azar

b) El vidrio de cuarzo (sección 10.10) o un cristal de cuarzo

c) 1 mol de N_2 gaseoso en condiciones TPE o 1 mol de N_2 gaseoso a 273 K en un volumen de 11.2 L

d) 1 mol de N_2 gaseoso en condiciones TPE o 1 mol de N_2 gaseoso a 273 K y 0.25 atm

Recuerde...

De acuerdo con la teoría cinético-molecular, **la energía cinética** de un mol de un **gas ideal** es igual a $3RT/2$, y es independiente de la presión y el volumen.

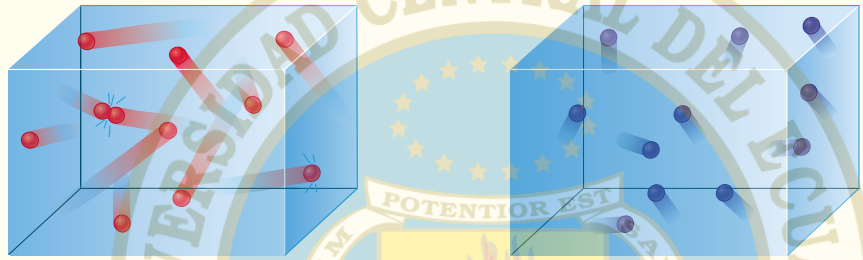
(Sección 9.6)

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR · POTENTIOR EST SAPIENTIA · FUNDADA EN 1826 · QUITO

16.4 ENTROPÍA Y TEMPERATURA

Hasta ahora se ha visto que la entropía está relacionada con la orientación y la distribución de las moléculas en el espacio. Los cristales desordenados tienen mayor entropía que los ordenados, en tanto que los gases expandidos cuentan con mayor entropía que los gases comprimidos.

Además, la entropía se asocia con el movimiento molecular. A medida que aumenta la temperatura de una sustancia, se incrementa el movimiento molecular aleatorio y hay un crecimiento correspondiente de la energía cinética promedio de las moléculas. Pero no todas las moléculas tienen la misma energía. Como vimos en la sección 9.6, hay una distribución de velocidades moleculares en un gas, distribución que se ensancha y desplaza a mayores velocidades al aumentar la temperatura (figura 9.12). En sólidos, líquidos y gases, la energía total de una sustancia se puede distribuir entre las moléculas individuales de varias maneras, que aumentan a medida que la energía total lo hace. De acuerdo con la fórmula de Boltzmann, cuanto mayor sea el número de maneras en que se logre distribuir la energía, mayor será la aleatoriedad del estado y también su entropía. Por consiguiente, la entropía de una sustancia aumenta cuando la temperatura se incrementa (figura 16.7).



Mayor temperatura:
- Mayor movimiento molecular
- Distribución más amplia de energías moleculares individuales
- Mayor aleatoriedad
- Mayor entropía

Menor temperatura:
- Menos movimiento molecular
- Distribución más angosta de las energías moleculares individuales
- Menor aleatoriedad
- Menor entropía

FIGURA 16.7
Una sustancia a mayor temperatura tiene mayor entropía que la misma sustancia a menor temperatura.

En la figura 16.8 se ve una gráfica típica de entropía en función de la temperatura. En el cero absoluto, toda sustancia es sólida, y sus partículas están firmemente unidas en una estructura cristalina. Si no hay desorden residual de orientación, como en el monóxido de carbono (figura 16.6b), la entropía de la sustancia a 0 K será cero, que es un resultado general que se resume en la **tercera ley de la termodinámica**:

TERCERA LEY DE LA TERMODINÁMICA La entropía de una sustancia cristalina perfectamente ordenada, a 0 K, es cero.

(La primera ley de la termodinámica se describió en la sección 8.3. La repasaremos y también describiremos la segunda ley en la sección 16.6.)

A medida que aumenta la temperatura de un sólido, la energía agregada incrementa el movimiento vibratorio de las moléculas respecto de sus posiciones de equilibrio en el cristal. El número de maneras en que se puede distribuir la energía de vibración se incrementa cuando la temperatura aumenta, por lo que continuamente crece la entropía del sólido al aumentar la temperatura.

En el punto de fusión hay un salto discontinuo en la entropía, porque habrá muchas más maneras de arreglar las moléculas en el líquido que en el sólido. Además, en el líquido las moléculas pueden tener movimiento de traslación y rotación, así como de vibración, por lo que hay mucho más maneras de distribuir la energía total en el líquido. (El movimiento de traslación es el movimiento del centro de masa.) A temperaturas todavía mayores se observa un salto de entropía en el punto de ebullición, porque las

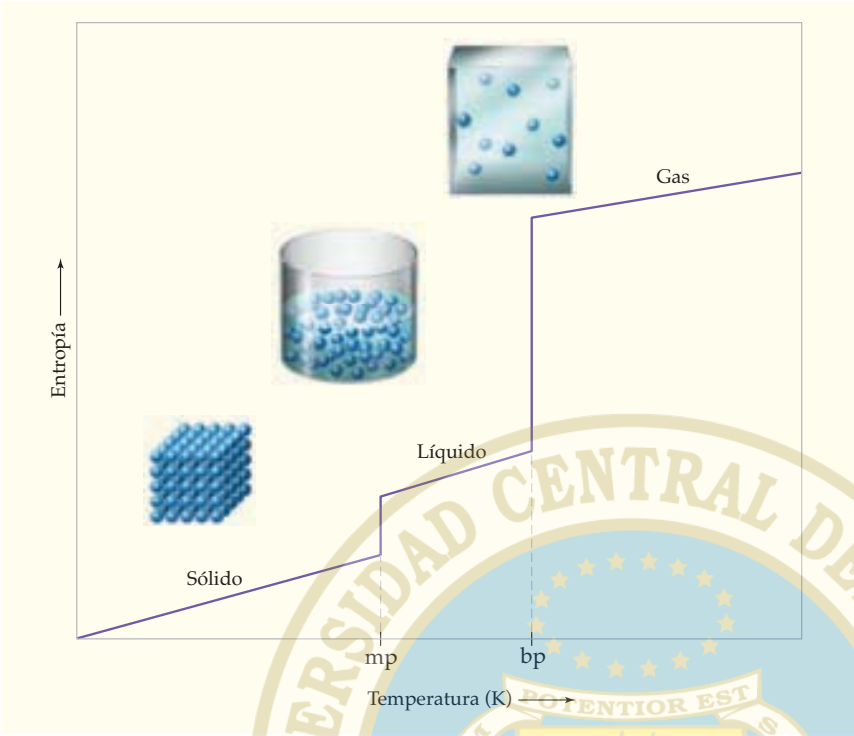


FIGURA 16.8
La entropía de una sustancia pura es igual a cero, a 0 K, pero aumenta continuamente cuando se incrementa la temperatura, con saltos discontinuos de entropía en las temperaturas de las transiciones de fase.

moléculas libres en el gas pueden ocupar un mayor volumen. Entre el punto de fusión y el punto de ebullición, la entropía de un líquido aumenta continuamente a medida que se incrementa el movimiento molecular, lo que aumenta la cantidad de maneras de distribuir la energía total entre las moléculas individuales. Por la misma razón, la entropía de un gas aumenta constantemente a medida que lo hace su temperatura.

16.5 ENTROPÍAS MOLARES ESTÁNDAR Y ENTROPÍAS ESTÁNDAR DE REACCIÓN

No describiremos cómo se determina la entropía de una sustancia; sin embargo, mencionaremos dos de los métodos disponibles: **1.** cálculos basados en la fórmula de Boltzmann y **2.** mediciones experimentales de las **capacidades caloríficas** (sección 8.8) a muy bajas temperaturas. Baste decir que las *entropías molares estándar* se representan por $S°$ y se conocen para muchas sustancias.

Recuerde...
La **capacidad calorífica** molar es el calor necesario para elevar 1 °C la temperatura de un mol de una sustancia. (Sección 8.8)

ENTROPÍA MOLAR ESTÁNDAR, $S°$ Es la entropía de un mol de la sustancia pura a 1 atm de presión y a una temperatura específica, que suele ser de 25 °C.

En la tabla 16.1 se ven valores de $S°$ para algunas sustancias comunes a 25 °C; de igual forma, otros valores se encuentran en el apéndice B. Observe que las unidades de $S°$ son *joules* (no kilojoules) por kelvin mol ([J/(K · mol)]. Con frecuencia, a las entropías molares estándar se les llama *entropías absolutas*, porque se miden con respecto a un punto de referencia absoluto: la entropía de la sustancia cristalina perfectamente ordenada a 0 K [$S° = 0$ J/(K·mol) a $T = 0$ K].

Con las entropías molares estándar se pueden comparar las entropías de diferentes sustancias en las mismas condiciones de temperatura y presión. De la tabla 16.1 es evidente que, por ejemplo, las entropías de las sustancias gaseosas tienden a ser mayores

TABLA 16.1 Entropías molares estándar de algunas sustancias comunes, a 25 °C

Sustancia	Fórmula	$S°$ [J/(K · mol)]	Sustancia	Fórmula	$S°$ [J/(K · mol)]
Gases			**Líquidos**		
Acetileno	C_2H_2	200.8	Ácido acético	CH_3CO_2H	160
Amoniaco	NH_3	192.3	Etanol	CH_3CH_2OH	161
Dióxido de carbono	CO_2	213.6	Metanol	CH_3OH	127
Monóxido de carbono	CO	197.6	Agua	H_2O	69.9
Etileno	C_2H_4	219.5	**Sólidos**		
Hidrógeno	H_2	130.6	Carbonato de calcio	$CaCO_3$	92.9
Metano	CH_4	186.2	Óxido de calcio	CaO	39.7
Nitrógeno	N_2	191.5	Diamante	C	2.4
Dióxido de nitrógeno	NO_2	240.0	Grafito	C	5.7
Tetraóxido de dinitrógeno	N_2O_4	304.2	Hierro	Fe	27.3
Oxígeno	O_2	205.0	Óxido de hierro(III)	Fe_2O_3	87.4

que las de los líquidos, y las entropías de los líquidos, a la vez, tienden a ser mayores que las de los sólidos. La tabla 16.1 muestra también que los valores de $S°$ se incrementan cuando aumenta la complejidad molecular. Por ejemplo, compare las entropías del CH_3OH, que es $S° = 127\ J/(K \cdot mol)$, con la del CH_3CH_2OH, que es $S° = 161\ J/(K \cdot mol)$.

Una vez que se tienen los valores de entropías molares estándar, es fácil calcular el cambio de entropía para una reacción química. La **entropía estándar de reacción, $\Delta S°$**, se puede obtener tan sólo con restar las entropías molares estándar de todos los reactivos, de las entropías molares estándar de todos los productos:

$$\Delta S° = S°(\text{productos}) - S°(\text{reactivos})$$

Puesto que los valores de $S°$ están referidos a un mol, el valor de $S°$ para cada sustancia debe multiplicarse por el coeficiente estequiométrico correspondiente en la ecuación química balanceada. Así, para la reacción general

$$a\,A + b\,B \longrightarrow c\,C + d\,D$$

la entropía estándar de reacción es

$$\Delta S° = [c\,S°(C) + d\,S°(D)] - [a\,S°(A) + b\,S°(B)]$$

donde las unidades de los coeficientes se expresan en moles, las de $S°$ son $J/(K \cdot mol)$ y las unidades de $\Delta S°$ son J/K.

Por ejemplo, se quiere calcular el cambio de entropía estándar para la reacción

$$N_2O_4(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$

Al sustituir los valores adecuados de $S°$, obtenidos de la tabla 16.1, se ve que $\Delta S° = 175.8\ J/K$:

$$\begin{aligned}\Delta S° &= 2\,S°(NO_2) - S°(N_2O_4)\\ &= (2\text{ moles})\left(240.0\,\frac{J}{K \cdot mol}\right) - (1\text{ mol})\left(304.2\,\frac{J}{K \cdot mol}\right)\\ &= 175.8\ J/K\end{aligned}$$

Aunque la entropía molar estándar del N_2O_4 es mayor que la del NO_2, como era de esperarse para una molécula más compleja, $\Delta S°$ para la reacción es positiva, porque 1 mol de N_2O_4 se convierte en 2 moles de NO_2. Como ya se dijo, se espera un aumento de entropía siempre que una molécula se rompa en dos o más moléculas más simples.

EJEMPLO RESUELTO 16.3

CÁLCULO DE LA ENTROPÍA ESTÁNDAR DE REACCIÓN

Calcule la entropía estándar de reacción a 25 °C para la síntesis Haber del amoniaco:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$

ESTRATEGIA

Para calcular la $\Delta S°$ de reacción, hay que restar las entropías molares estándar de todos los reactivos, de las entropías molares estándar de todos los productos. Busque los valores de $S°$ en la tabla 16.1 o el apéndice B; luego, recuerde que se debe multiplicar el valor de $S°$ de cada sustancia por su coeficiente en la ecuación química balanceada.

SOLUCIÓN

$$\Delta S° = 2\,S°(NH_3) - [S°(N_2) + 3\,S°(H_2)]$$

$$= (2\text{ moles})\left(192.3\,\frac{J}{K\cdot mol}\right) - \left[(1\text{ mol})\left(191.5\,\frac{J}{K\cdot mol}\right) + (3\text{ moles})\left(130.6\,\frac{J}{K\cdot mol}\right)\right]$$

$$= -198.7\text{ J/K}$$

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Como se dijo en el ejemplo resuelto 16.1c, $\Delta S°$ debe ser negativa, porque en la reacción el número de moléculas del gas disminuye de cuatro moles a dos moles.

▸ **PROBLEMA 16.5** Calcule la entropía estándar de reacción a 25 °C para la descomposición del carbonato de calcio:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

16.6 LA ENTROPÍA Y LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Hasta ahora se ha visto que los sistemas moleculares tienden a pasar espontáneamente a un estado de mínima entalpía y máxima entropía. Sin embargo, en cualquier reacción en particular, la entalpía del sistema puede aumentar o disminuir. De igual modo, la entropía del sistema puede aumentar o disminuir. Entonces, ¿cómo se sabe si una reacción ocurre espontáneamente? En la sección 8.14 se dijo que el valor del *cambio de energía libre*, ΔG, es el criterio de la espontaneidad, donde $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Si $\Delta G < 0$, la reacción es espontánea; si $\Delta G > 0$, la reacción no es espontánea y si $\Delta G = 0$, la reacción está en equilibrio. En la presente sección y en las próximas se explicará cómo se llegó a esa conclusión. Comenzaremos por revisar la primera y segunda leyes de la termodinámica:

PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA En todo proceso, espontáneo o no espontáneo, la energía total de un sistema y sus alrededores es constante.

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA En todo proceso *espontáneo*, la entropía total de un sistema y sus alrededores siempre aumenta.

La primera ley sólo es un enunciado de la conservación de la energía (sección 8.3). Dice que la energía (o la entalpía) puede pasar entre un sistema y sus alrededores, pero que la energía total del sistema, más los alrededores, siempre permanece constante. En una reacción exotérmica, el sistema pierde entalpía a los alrededores; en una reacción endotérmica, el sistema gana entalpía de los alrededores. Como la energía se conserva en *todos* los procesos químicos, espontáneos o no espontáneos, la primera ley ayuda a cuantificar el flujo de energía entre el sistema y los alrededores, pero no indica si determinada reacción será espontánea o no espontánea.

Sin embargo, la segunda ley sí proporciona un criterio claro de la espontaneidad. Dice que la dirección del cambio espontáneo siempre se determina con el signo del cambio de entropía total:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}}$$

En forma específica,

Si $\Delta S_{\text{total}} > 0$, la reacción es espontánea.
Si $\Delta S_{\text{total}} < 0$, la reacción no es espont anea.
Si $\Delta S_{\text{total}} = 0$, la mezcla de reacción está en equilibrio.

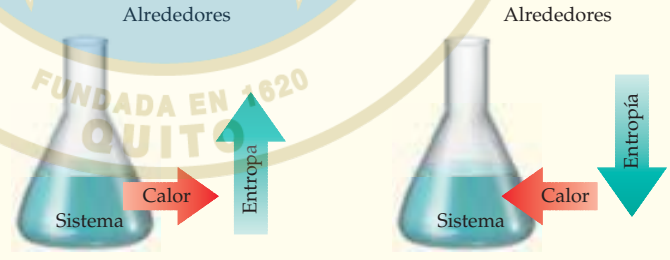
Todas las reacciones proceden espontáneamente en la dirección que aumente la entropía del sistema más la de los alrededores. Una reacción que no sea espontánea en el sentido directo es espontánea en la dirección inversa, porque el ΔS_{total} de la reacción inversa es igual a $-\Delta S_{\text{total}}$ para la reacción directa. Si ΔS_{total} es cero, la reacción no avanza espontáneamente en ninguna dirección, por lo que la mezcla de reacción está en equilibrio.

Para determinar el valor de ΔS_{total} se necesita tener valores de los cambios de entropía en el sistema y los alrededores. El cambio de entropía en el sistema, ΔS_{sis}, es justo la entropía de reacción, que se puede calcular a partir de las entropías molares estándar (tabla 16.1), como se describió en la sección 16.5. Para una reacción que ocurre a presión constante, el cambio de entropía en los alrededores es directamente proporcional al cambio de entalpía para la reacción (ΔH) e inversamente proporcional a la temperatura absoluta (T) de los alrededores, de acuerdo con la ecuación

$$\Delta S_{\text{alr}} = \frac{-\Delta H}{T}$$

Aunque no se deducirá aquí esta ecuación de cálculo de ΔS_{alr}, sí se puede justificar su forma. Para ver por qué ΔS_{alr} es proporcional a $-\Delta H$, recuerde que para una reacción exotérmica ($\Delta H < 0$), el sistema desprende calor hacia los alrededores (figura 16.9a). El resultado es que el movimiento aleatorio de las moléculas en los alrededores aumenta, al igual que la entropía de los alrededores ($\Delta S_{\text{alr}} > 0$). Por el contrario, para una reacción endotérmica ($\Delta H > 0$), el sistema absorbe calor de los alrededores (figura 16.9b); en consecuencia, disminuye la entropía de los alrededores ($\Delta S_{\text{alr}} < 0$). Como ΔS_{alr} es positivo, cuando ΔH es negativo y viceversa, ΔS_{alr} es proporcional a $-\Delta H$:

$$\Delta S_{\text{alr}} \propto -\Delta H$$



a) Cuando se efectúa una reacción exotérmica en el sistema ($\Delta H < 0$), los alrededores ganan energía en forma de calor y aumentan su entropía ($\Delta S_{\text{alr}} > 0$).

b) Cuando se efectúa una reacción endotérmica en el sistema ($\Delta H > 0$), los alrededores pierden calor y disminuyen su entropía ($\Delta S_{\text{alr}} < 0$).

FIGURA 16.9
Relación entre el cambio de entalpía en el sistema (ΔH) y el cambio de entropía en los alrededores (ΔS_{alr}).

La razón por la que ΔS_{alr} es inversamente proporcional a la temperatura absoluta T es más sutil. Podemos imaginar que los alrededores son un baño de temperatura constante infinitamente grande, al cual puede agregarse energía calorífica sin cambiar su temperatura. Si los alrededores tienen baja temperatura, su aleatoriedad es pequeña; en ese caso, el hecho de agregar determinada cantidad de energía en forma de calor causa un aumento apreciable de aleatoriedad (un valor relativamente grande de ΔS_{alr}). Si los alrededores

tienen alta temperatura, ya poseen un alto grado de aleatoriedad, por lo que la adición de la misma cantidad de energía calorífica sólo produce un aumento marginal en la aleatoriedad (un valor relativamente pequeño de ΔS_{alr}). Así, ΔS_{alr} varía en proporción inversa a la temperatura.

$$\Delta S_{alr} \propto \frac{1}{T}$$

Agregar energía en forma de calor a los alrededores es algo parecido a lanzar una piedra en un lago. Si el lago tiene poco movimiento (superficie tranquila y lisa), el impacto de la piedra produce un movimiento considerable, que es evidente en la formación de ondas circulares. Si el lago ya posee un movimiento apreciable (superficie agitada), el movimiento adicional producido cuando la piedra choca con el agua apenas se puede notar.



▲ Agregar energía en forma de calor a alrededores fríos es similar a lanzar una piedra a aguas tranquilas. Ambos procesos producen un considerable aumento en el movimiento y, en consecuencia, un incremento relativamente grande de entropía.



▲ Agregar energía en forma de calor a alrededores calientes es similar a lanzar una piedra en aguas agitadas. Ambos procesos producen un aumento relativamente pequeño de movimiento y, en consecuencia, un aumento relativamente pequeño de entropía.

EJEMPLO RESUELTO 16.4

CÓMO DETERMINAR SI UNA REACCIÓN ES ESPONTÁNEA

La oxidación del hierro metálico se representa con la siguiente ecuación:

$$4\ Fe(s) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ Fe_2O_3(s)$$

Determine el signo de ΔS_{total} e indique si la reacción es espontánea a 25 °C.

ESTRATEGIA

Para determinar el signo de $\Delta S_{total} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{alr}$, se deben calcular los valores de ΔS_{sis} y ΔS_{alr}. El cambio de entropía en el sistema es igual a la entropía estándar de reacción, por lo que puede calcularse usando las entropías molares estándar de la tabla 16.1. Para obtener $\Delta S_{alr} = -\Delta H°/T$, calcule $\Delta H°$ para la reacción con las entalpías de formación estándar (sección 8.10).

SOLUCIÓN

$$\Delta S_{sis} = \Delta S° = 2\ S°(Fe_2O_3) - [4\ S°(Fe) + 3\ S°(O_2)]$$

$$= (2\ \text{moles})\left(87.4\ \frac{J}{K \cdot mol}\right) - \left[(4\ \text{moles})\left(27.3\ \frac{J}{K \cdot mol}\right) + (3\ \text{moles})\left(205.0\ \frac{J}{K \cdot mol}\right)\right]$$

$$= -549.5\ J/K$$

$$\Delta H° = 2\ \Delta H°_f(Fe_2O_3) - [4\ \Delta H°_f(Fe) + 3\ \Delta H°_f(O_2)]$$

Como $\Delta H°_f = 0$ para los elementos y $\Delta H°_f = -824.2$ kJ/mol para el Fe_2O_3 (apéndice B), $\Delta H°$ para la reacción es

$$\Delta H° = 2\ \Delta H°_f(Fe_2O_3) = (2\ \text{moles})(-824.2\ kJ/mol) = -1648.4\ kJ$$

Así, a 25 °C = 298.15 K,

$$\Delta S_{alr} = \frac{-\Delta H°}{T} = \frac{-(-1{,}648{,}400\ J)}{298.15\ K} = 5529\ J/K$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{alr} = -549.5\ J/K + 5529\ J/K = 4980\ J/K$$

Puesto que el cambio total de entropía es positivo, la reacción es espontánea en las condiciones estándar a 25 °C.

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

En vista de que la reacción consume tres moles de gas, ΔS_{sis} es negativo. Como la oxidación (combustión) del hierro metálico es muy exotérmica, $\Delta S_{alr} = -\Delta H°/T$ es positivo y muy grande. El valor de ΔS_{alr} es mayor que el valor absoluto de ΔS_{sis}, por lo que ΔS_{total} es positivo, lo que concuerda con la solución.

PROBLEMA 16.6 Determine el signo de ΔS_{total} para demostrar si la descomposición del carbonato de calcio es espontánea en condiciones de estado estándar a 25 °C.

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR QUITO FUNDADA EN 1620

16.7 ENERGÍA LIBRE

En química suele interesar más el sistema (la mezcla de reacción) que los alrededores; en consecuencia, conviene replantear la segunda ley en términos de las propiedades termodinámicas del sistema, sin fijarse en los alrededores. Para esa finalidad se usa la propiedad termodinámica llamada **energía libre** representada por G, en honor de J. Willard Gibbs (1839-1903), físico matemático estadounidense que estableció las bases de la termodinámica química. Como se vio en la sección 8.14, la energía libre G de un sistema se define como

ENERGÍA LIBRE $G = H - TS$

donde H es la entalpía, T la temperatura en kelvin y S la entropía. Como es de esperarse por el nombre, las unidades de la energía libre son unidades de energía (J o kJ).

Como la entalpía, la entropía y la temperatura son funciones de estado, la energía libre también es una función de estado y el cambio de energía libre, ΔG, para un proceso es independiente del camino. Para una reacción a temperatura constante, ΔG es igual al cambio de entalpía menos el producto de la temperatura por el cambio de entropía:

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

Para comprender qué tiene que ver esta ecuación de cambio de energía libre con la espontaneidad, regresemos a la relación

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{alr}} = \Delta S + \Delta S_{\text{alr}}$$

donde se elimina el subíndice "sis". (En general, se entiende que los símbolos sin subíndice se refieren al sistema, no a los alrededores.) Como $\Delta S_{\text{alr}} = -\Delta H/T$, donde ΔH es el calor ganado por el sistema a presión constante, también se puede escribir

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T}$$

Se multiplican ambos lados por $-T$, por lo que queda

$$-T\Delta S_{\text{total}} = \Delta H - T\Delta S$$

El lado derecho de esta ecuación es justamente ΔG, el cambio de energía libre del sistema a temperatura y presión constantes. Entonces,

$$-T\Delta S_{\text{total}} = \Delta G$$

Observe que ΔG y ΔS_{total} tienen signos opuestos, porque la temperatura absoluta T siempre es positiva.

De acuerdo con la segunda ley de la termodinámica, una reacción es espontánea si ΔS_{total} es positivo; no es espontánea si ΔS_{total} es negativo, y está en equilibrio si ΔS_{total} es cero. Como $-T\Delta S_{\text{total}} = \Delta G$, y ΔG y ΔS_{total} tienen signos opuestos, se puede replantear el criterio termodinámico de espontaneidad de una reacción, realizada a temperatura y presión constantes, de la siguiente manera:

Si $\Delta G < 0$, la reacción es espontánea.
Si $\Delta G > 0$, la reacción no es espontánea.
Si $\Delta G = 0$, la mezcla está en equilibrio.

En otras palabras, *en todo proceso espontáneo a temperatura y presión constantes, siempre disminuye la energía libre del sistema.*

Como se indicó en la sección 8.14, la temperatura T actúa como un factor de peso que determina la importancia relativa de las aportaciones de entalpía y entropía a ΔG, en la ecuación de energía libre $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Si ΔH y ΔS son ambos negativos o ambos positivos, el signo de ΔG (y por consiguiente, la espontaneidad de la reacción) depende de la temperatura (tabla 16.2). Si tanto ΔH como ΔS son negativos, la reacción será espontánea sólo si el valor absoluto de ΔH es mayor que el valor absoluto de $T\Delta S$. Eso es lo más

probable a bajas temperaturas, donde el factor T en $T\Delta S$ es pequeño. Si ΔH y ΔS son ambos positivos, la reacción será espontánea sólo si $T\Delta S$ es mayor que ΔH, lo cual es más probable a alta temperatura. Ya se explicó cómo esas consideraciones se aplican a los **cambios de fase** (sección 10.4).

Recuerde...

La **fusión** del hielo, por ejemplo, es espontánea arriba de 0 °C, donde $T\Delta S$ supera a ΔH, y ΔG es negativo, pero no es espontánea abajo de 0 °C, cuando ΔH supera a $T\Delta S$ y ΔG es positivo. (Sección 10.4)

TABLA 16.2 Signos de los cambios de entalpía, entropía y energía libre, así como de espontaneidad de reacciones a temperatura y presión constantes

ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Espontaneidad de la reacción	Ejemplo
−	+	−	Espontánea a todas las temperaturas	$2\,NO_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2\,O_2(g)$
−	−	− o +	Espontánea a bajas temperaturas, donde ΔH supera a $T\Delta S$	$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g)$
			No espontánea a altas temperaturas, donde $T\Delta S$ supera a ΔH	
+	−	+	No espontánea a todas las temperaturas	$3\,O_2(g) \rightarrow 2\,O_3(g)$
+	+	− o +	Espontánea a altas temperaturas, donde $T\Delta S$ supera a ΔH	$2\,HgO(s) \rightarrow 2\,Hg(l) + O_2(g)$
			No espontánea a bajas temperaturas, donde ΔH supera a $T\Delta S$	

EJEMPLO RESUELTO 16.5

DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA A LA CUAL UNA REACCIÓN SE VUELVE ESPONTÁNEA

El hierro metálico se puede formar reduciendo óxido de hierro(III) con hidrógeno

$$Fe_2O_3(s) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,Fe(s) + 3\,H_2O(g) \qquad \Delta H^\circ = +98.8\ kJ;\ \Delta S^\circ = +141.5\ J/K$$

a) ¿Es espontánea esta reacción en condiciones estándar a 25 °C?

b) ¿A qué temperatura se volverá espontánea la reacción?

ESTRATEGIA Y SOLUCIÓN

a) Para determinar si la reacción es espontánea a 25 °C, se debe determinar el signo de $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. A 25 °C (298 K), el ΔG de la reacción es

$$\begin{aligned}\Delta G = \Delta H - T\Delta S &= (98.8\ kJ) - (298\ K)(0.1415\ kJ/K)\\ &= (98.8\ kJ) - (42.2\ kJ)\\ &= 56.6\ kJ\end{aligned}$$

Como el término positivo, ΔH, es mayor que el término positivo $T\Delta S$, ΔG es positivo y la reacción no es espontánea a 298 K.

b) A temperaturas suficientemente altas, $T\Delta S$ se vuelve mayor que ΔH, ΔG se vuelve negativo y la reacción se convierte en espontánea. Se puede estimar la temperatura a la cual ΔG cambia de positivo a negativo igualando $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$. Al despejar T se ve que la reacción se vuelve espontánea a 698 K:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{98.8\ kJ}{0.1415\ kJ/K} = 698\ K$$

En este cálculo se supone que los valores de ΔH y ΔS no cambian al ir de 298 K a 698 K. En general, las entalpías y las entropías, tanto de reactivos como de productos, aumentan cuando se eleva la temperatura, pero tales incrementos en los productos tienden a anular a los incrementos en los reactivos. El resultado es que los valores de ΔH y ΔS para una reacción son relativamente independientes de la temperatura, al menos dentro de un intervalo relativamente pequeño de temperatura. En este ejemplo, el intervalo de temperatura es bastante grande (400 K), por lo que el valor calculado de T sólo es una estimación.

continúa en la siguiente página

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

a) Usaremos valores redondeados de ΔH (100 kJ), de T (300 K) y de ΔS (0.14 kJ/K) para estimar los valores relativos de ΔH y $T\Delta S$. Como $T\Delta S = 300\ \text{K} \times 0.14\ \text{kJ/K} = 42\ \text{kJ}$ es menor que ΔH (100 kJ), $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ es positivo y la reacción no es espontánea a 300 K. La estimación concuerda con el resultado.

b) La temperatura a la que la reacción se vuelve espontánea es, aproximadamente, (100 kJ)/(0.14 kJ/K) ≈ 700 K, en concordancia con el resultado.

PROBLEMA 16.7 La ecuación de descomposición del N_2O_4 es:

$$N_2O_4(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g) \qquad \Delta H° = +57.1\ \text{kJ};\ \Delta S° = +175.8\ \text{J/K}$$

a) Esta reacción, ¿es espontánea en condiciones estándar a 25 °C?

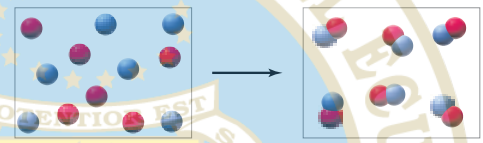
b) Estime la temperatura a la que la reacción se vuelve espontánea.

PROBLEMA 16.8 Los siguientes datos se aplican a la vaporización del mercurio: ΔH_{vap} = 58.5 kJ/mol; ΔS_{vap} = 92.9 kJ/(K·mol).

a) ¿Hierve el mercurio a 325 °C y 1 atm de presión?

b) ¿Cuál es el punto de ebullición normal del mercurio?

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 16.9 ¿Cuáles son los signos (+, − o 0) de ΔH, ΔS y ΔG para la siguiente reacción espontánea de átomos de A (esferas rojas) con átomos de B (esferas azules)?



16.8 CAMBIOS DE ENERGÍA LIBRE ESTÁNDAR EN REACCIONES

La energía libre de una sustancia —al igual que su entalpía y entropía— depende de su temperatura, presión y estado físico (sólido, líquido o gas), así como de su concentración (en el caso de las disoluciones). El resultado es que se deben comparar los cambios de energía libre en reacciones químicas en un conjunto bien definido de condiciones estándar:

CONDICIONES DEL ESTADO ESTÁNDAR
- Sólidos, líquidos y gases puros a 1 atm de presión
- Solutos a la concentración 1 M
- Una temperatura específica, normalmente 25 °C

El **cambio de energía libre estándar, $\Delta G°$**, para una reacción es el cambio de energía libre que sucede cuando los reactivos en sus estados estándar se convierten en productos en sus estados estándar. Como en el caso de $\Delta H°$ (sección 8.10), el valor de $\Delta G°$ es una propiedad extensiva que se refiere a los moles indicados en la ecuación química balanceada. Por ejemplo, el $\Delta G°$ a 25 °C para la reacción

$$2\ Na(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow H_2(g) + 2\ Na^+(ac) + 2\ OH^-(ac)$$

es el cambio de energía libre que se presenta cuando dos moles de sodio sólido reaccionan por completo con dos moles de agua líquida para formar 1 mol de hidrógeno gaseoso a 1 atm de presión y una disolución acuosa, que contiene dos moles de iones Na^+ y 2 moles de iones OH^- en concentraciones 1 M, con todos los reactivos y los productos a 25 °C de temperatura. Para esta reacción, $\Delta G° = -364$ kJ.

Como el cambio de energía libre para cualquier proceso, a temperatura y presión constantes, es $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, se puede calcular el cambio de energía libre estándar $\Delta G°$ para una reacción a partir del cambio de entalpía estándar, $\Delta H°$, y el cambio de entropía estándar $\Delta S°$. Veamos de nuevo la síntesis Haber del amoniaco:

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g) \qquad \Delta H° = -92.2\ \text{kJ};\ \Delta S° = -198.7\ \text{J/K}$$

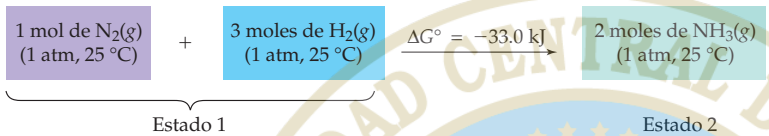
El cambio de energía libre estándar a 25 °C (298 K) es

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ &= (-92.2 \times 10^3\ \text{J}) - (298\ \text{K})(-198.7\ \text{J/K}) \\ &= (-92.2 \times 10^3\ \text{J}) - (-59.2 \times 10^3\ \text{J}) \\ &= -33.0 \times 10^3\ \text{J} \quad \text{o} \quad -33.0\ \text{kJ}\end{aligned}$$

Como el término ΔH° negativo es mayor que el término $T\Delta S^\circ$ negativo a 25 °C, ΔG° es negativo y la reacción es espontánea en condiciones estándar.

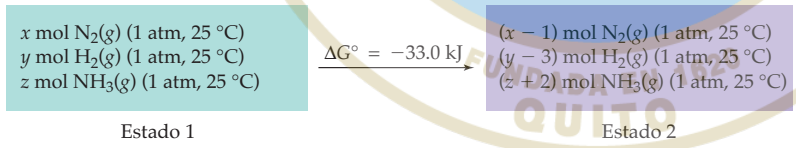
Es importante observar que un cambio de energía libre estándar se aplica a un proceso *hipotético*, no a un proceso real. En un proceso hipotético, los reactivos separados en sus estados estándar se convierten por completo en productos separados en sus estados estándar. Sin embargo, en los procesos reales, los reactivos y los productos se mezclan entre sí, por lo que tal vez la reacción no llegue a completarse.

Por ejemplo, en la síntesis Haber el proceso hipotético es



donde $\Delta G^\circ = -33.0$ kJ es el cambio de energía libre del sistema al pasar del estado 1 al estado 2. Sin embargo, en la síntesis real del amoniaco, los reactivos N_2 y H_2 no están separados, sino mezclados. Además, la reacción no llega a terminarse; alcanza un estado de equilibrio en el que tanto reactivos como productos están juntos.

Entonces, ¿cuál es el significado de ΔG° en el contexto de una reacción real? Una forma sería suponer que se tiene una mezcla de N_2, H_2 y NH_3, en la que cada sustancia presenta una presión parcial de 1 atm. Supongamos además que la mezcla se comporta como un gas ideal, por lo que la energía libre de cada componente de la mezcla es igual a la energía libre de la sustancia pura. Por último, supongamos que los moles de cada componente, por ejemplo x, y y z, son un número muy grande y que las presiones parciales no cambian en forma apreciable cuando 1 mol de N_2 y 3 moles de H_2 se convierten en 2 moles de NH_3. En otras palabras, imaginemos el siguiente proceso real:



Para este proceso, el cambio de energía libre es el cambio de energía libre estándar, ΔG°, porque cada reactivo y cada producto están presentes a 1 atm de presión. Si ΔG° es negativo, la reacción procederá espontáneamente para formar más productos. Si ΔG° es positivo, la reacción avanzará en dirección inversa, para formar más reactivos. Como siempre, el valor de ΔG° sólo indica si la reacción es espontánea, es decir, no da información sobre su velocidad.

EJEMPLO RESUELTO 16.6

CÁLCULO DE ΔG° PARA UNA REACCIÓN A PARTIR DE ΔH° Y ΔS°

El hierro metálico se produce industrialmente reduciendo el óxido de hierro(III) con monóxido de carbono:

$$Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \longrightarrow 2\,Fe(s) + 3\,CO_2(g)$$

continúa en la siguiente página

a) Calcule el cambio de energía libre estándar para esta reacción a 25 °C.
b) ¿Es espontánea la reacción en condiciones estándar a 25 °C?
c) ¿Se vuelve espontánea la reacción inversa a temperaturas más altas? Explique por qué.

ESTRATEGIA

a) Calcule el cambio de energía libre estándar con la ecuación $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$; primero hay que obtener $\Delta H°$ y $\Delta S°$ a partir de entalpías estándar de formación ($\Delta H°_f$) y entropías molares estándar ($S°$).
b) La reacción es espontánea en condiciones estándar si $\Delta G°$ es negativo.
c) La espontaneidad de la reacción a mayores temperaturas depende de los signos y las magnitudes de $\Delta H°$ y $\Delta S°$.

SOLUCIÓN

a) Se encontraron los siguientes valores de $\Delta H°_f$ y $S°$ en el apéndice B:

	$Fe_2O_3(s)$	$CO(g)$	$Fe(s)$	$CO_2(g)$
$\Delta H°_f$ (kJ/mol)	−824.2	−110.5	0	−393.5
$S°$ [J/(K · mol)]	87.4	197.6	27.3	213.6

Así, obtenemos

$$\Delta H° = [2\ \Delta H°_f(Fe) + 3\ \Delta H°_f(CO_2)] - [\Delta H°_f(Fe_2O_3) + 3\ \Delta H°_f(CO)]$$
$$= [(2\text{ moles})(0\text{ kJ/mol}) + (3\text{ moles})(-393.5\text{ kJ/mol})]$$
$$-[(1\text{ mol})(-824.2\text{ kJ/mol}) + (3\text{ moles})(-110.5\text{ kJ/mol})]$$
$$\Delta H° = -24.8\text{ kJ}$$

y

$$\Delta S° = [2\ S°(Fe) + 3\ S°(CO_2)] - [S°(Fe_2O_3) + 3\ S°(CO)]$$
$$= \left[(2\text{ moles})\left(27.3\ \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right) + (3\text{ moles})\left(213.6\ \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right)\right]$$
$$-\left[(1\text{ mol})\left(87.4\ \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right) + (3\text{ moles})\left(197.6\ \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right)\right]$$
$$\Delta S° = +15.0\text{ J/K} \quad \text{o} \quad 0.0150\text{ kJ/K}$$

Por consiguiente,

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$
$$= (-24.8\text{ kJ}) - (298\text{ K})(0.0150\text{ kJ/K})$$
$$\Delta G° = -29.3\text{ kJ}$$

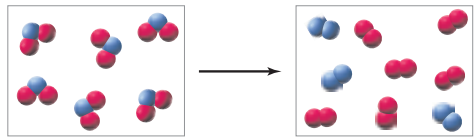
b) Como $\Delta G°$ es negativo, la reacción es espontánea a 25 °C. Eso significa que una mezcla de $Fe_2O_3(s)$, $CO(g)$, $Fe(s)$ y $CO_2(g)$, con cada gas a una presión parcial de 1 atm, reaccionará a 25 °C para producir más hierro metálico.
c) Como $\Delta H°$ es negativo y $\Delta S°$ es positivo, $\Delta G°$ será negativo a todas las temperaturas. Entonces, la reacción directa es espontánea a cualquier temperatura y la reacción inversa no se convierte en espontánea a temperaturas elevadas.

PROBLEMA 16.10 Para la descomposición térmica del carbonato de calcio:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

a) Use los datos del apéndice B para calcular el cambio de energía libre estándar para esta reacción a 25 °C.
b) Una mezcla de $CaCO_3$ sólido, CaO sólido y CO_2 gaseoso a 1 atm de presión, ¿reaccionará espontáneamente a 25 °C para producir más CaO y CO_2?
c) Suponiendo que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ sean independientes de la temperatura, estime la temperatura a la que la reacción se vuelve espontánea.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 16.11 Examine la siguiente descomposición endotérmica de moléculas de AB_2:



a) ¿Cuál es el signo (+, − o 0) de $\Delta S°$ para la reacción?

b) ¿Será más probable que la reacción sea espontánea a alta temperatura o a baja temperatura? Explique su respuesta.

16.9 ENERGÍAS LIBRES ESTÁNDAR DE FORMACIÓN

La **energía libre estándar de formación, $\Delta G°_f$**, de una sustancia es el cambio de energía libre para la formación de un mol de la sustancia en su estado estándar a partir de la forma más estable de sus elementos constituyentes en sus estados estándar. Por ejemplo, en la sección 16.8 se encontró que el cambio de energía libre estándar, $\Delta G°$, para la síntesis de 2 moles de NH_3, a partir de los elementos que lo forman, es −33.0 kJ:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g) \qquad \Delta G° = -33.0\ \text{kJ}$$

Por consiguiente, $\Delta G°_f$ para el amoniaco es de −33.0 kJ/2 moles, o −16.5 kJ/mol.

En la tabla 16.3 se presenta una lista de valores de $\Delta G°$ a 25 °C, y en el apéndice B se encuentran más valores. Observe que $\Delta G°_f$ para un elemento en su forma más estable a 25 °C es cero. Entonces, el grafito sólido tiene $\Delta G°_f = 0$ kJ/mol, pero el diamante, que es una forma menos estable del carbono a 25 °C, tiene $\Delta G°_f = 2.9$ kJ/mol.

TABLA 16.3 Energías libres estándar de formación para algunas sustancias comunes a 25 °C

Sustancia	Fórmula	$\Delta G°_f$ (kJ/mol)	Sustancia	Fórmula	$\Delta G°_f$ (kJ/mol)
Gases			**Líquidos**		
Acetileno	C_2H_2	209.2	Ácido acético	CH_3CO_2H	−390
Amoniaco	NH_3	−16.5	Etanol	C_2H_5OH	−174.9
Dióxido de carbono	CO_2	−394.4	Metanol	CH_3OH	−166.4
Monóxido de carbono	CO	−137.2	Agua	H_2O	−237.2
Etileno	C_2H_4	68.1	**Sólidos**		
Hidrógeno	H_2	0	Carbonato de calcio	$CaCO_3$	−1128.8
Metano	CH_4	−50.8	Óxido de calcio	CaO	−604.0
Nitrógeno	N_2	0	Diamante	C	2.9
Dióxido de nitrógeno	NO_2	51.3	Grafito C	0	
Tetraóxido de dinitrógeno	N_2O_4	97.8	Óxido de hierro(III)	Fe_2O_3	−742.2

Como en el caso de las entalpías de formación estándar $\Delta H°_f$, un valor cero de $\Delta G°_f$ para los elementos en su forma más estable constituye un punto de referencia termodinámico con respecto al cual se miden las energías libres estándar de otras sustancias. No se puede medir el valor absoluto de la energía libre de una sustancia (como se puede medir la entropía), pero eso no constituye un problema porque sólo interesan *diferencias* de energía libre entre reactivos y productos.

Con la energía libre estándar de formación de una sustancia, se mide su estabilidad termodinámica respecto de los elementos que la forman. Las sustancias con un valor negativo de $\Delta G°_f$, como el dióxido de carbono y el agua, son estables y no se descomponen en los elementos que las forman en condiciones estándar. Las sustancias que tienen un valor positivo de $\Delta G°_f$, como el etileno y el dióxido de nitrógeno, son termodinámicamente

inestables con respecto a sus elementos constituyentes y en principio se pueden descomponer. Sin embargo, en realidad esas sustancias pueden existir durante largo tiempo si la velocidad de su descomposición es lenta.

No tiene sentido tratar de sintetizar una sustancia a partir de sus elementos, en condiciones estándar, si la sustancia posee un valor positivo de $\Delta G°_f$. Esa sustancia se debería preparar a otras temperaturas y/o presiones, o a partir de materias primas alternativas, usando una reacción con un cambio negativo de energía libre. Es así como el conocimiento de la termodinámica llega a ahorrar mucho tiempo en las síntesis químicas.

En la sección 16.8 se calcularon cambios de energía libre para reacciones con la ecuación $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$, usando valores reportados en tablas de $\Delta H°_f$ y $S°$ para determinar $\Delta H°$ y $\Delta S°$. En forma alternativa, se puede calcular $\Delta G°$ directamente restando de las energías libres estándar de formación de todos los productos, las energías libres estándar de formación de todos los reactivos:

$$\Delta G° = \Delta G°_f(\text{productos}) - \Delta G°_f(\text{reactivos})$$

Para la reacción general

$$a\,A + b\,B \longrightarrow c\,C + d\,D$$

el cambio de energía libre estándar es

$$\Delta G° = [c\,\Delta G°_f(C) + d\,\Delta G°_f(D)] - [a\,\Delta G°_f(A) + b\,\Delta G°_f(B)]$$

A manera de ejemplo, se calculará el cambio de energía libre estándar para la reacción del ejemplo resuelto 16.6: la reducción del óxido de hierro(III) con monóxido de carbono:

$$Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \longrightarrow 2\,Fe(s) + 3\,CO_2(g)$$

Usando los valores de $\Delta G°_f$ de la tabla 16.3, obtenemos

$$\begin{aligned}\Delta G° &= [2\,\Delta G°_f(Fe) + 3\,\Delta G°_f(CO_2)] - [\Delta G°_f(Fe_2O_3) + 3\,\Delta G°_f(CO)]\\ &= [(2\text{ moles})(0\text{ kJ/mol}) + (3\text{ moles})(-394.4\text{ kJ/mol})]\\ &\quad - [(1\text{ mol})(-742.2\text{ kJ/mol}) + (3\text{ moles})(-137.2\text{ kJ/mol})]\\ \Delta G° &= -29.4\text{ kJ}\end{aligned}$$

Este resultado concuerda con el valor de −29.3 kJ calculado con $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$ en el ejemplo resuelto 16.6.

EJEMPLO RESUELTO 16.7

CÁLCULO DE $\Delta G°$ PARA UNA REACCIÓN A PARTIR DE VALORES DE $\Delta G°_f$

a) Calcule el cambio de energía libre estándar para la oxidación del amoniaco que produce óxido nítrico (NO) y agua. ¿Vale la pena tratar de encontrar un catalizador para esta reacción en condiciones estándar a 25 °C?

$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 4\,NO(g) + 6\,H_2O(l)$$

b) ¿Vale la pena tratar de encontrar un catalizador para la síntesis de NO a partir de N_2 y O_2 gaseosos en condiciones estándar a 25 °C?

ESTRATEGIA

Podemos calcular $\Delta G°$ más fácilmente usando valores de energías libres estándar de formación (apéndice B). Vale la pena tratar de encontrar un catalizador para una reacción sólo si la reacción tiene un cambio negativo de energía libre.

SOLUCIÓN

a)
$$\begin{aligned}\Delta G° &= [4\,\Delta G°_f(NO) + 6\,\Delta G°_f(H_2O)] - [4\,\Delta G°_f(NH_3) + 5\,\Delta G°_f(O_2)]\\ &= [(4\text{ moles})(86.6\text{ kJ/mol}) + (6\text{ moles})(-237.2\text{ kJ/mol})]\\ &\quad - [(4\text{ moles})(-16.5\text{ kJ/mol}) + (5\text{ moles})(0\text{ kJ/mol})]\\ \Delta G° &= -1010.8\text{ kJ}\end{aligned}$$

continúa en la siguiente página

Sí vale la pena buscar un catalizador, porque el valor negativo de $\Delta G°$ indica que la reacción es espontánea en condiciones estándar. (Esta reacción es el primer paso en el proceso Ostwald para la producción del ácido nítrico. En la industria se efectúa la reacción usando un catalizador de platino-rodio.)

b) No vale la pena buscar un catalizador para la reacción $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO(g)$, porque la energía libre estándar de formación del NO es positiva ($\Delta G°_f = 86.6$ kJ/mol). Lo anterior significa que el NO es inestable con respecto a la descomposición en N_2 y O_2 en condiciones estándar a 25 °C. Un catalizador sólo podría aumentar la velocidad de descomposición. No logra afectar la composición de la mezcla en equilibrio (sección 13.10), por lo que no afecta la dirección de la reacción.

PROBLEMA 16.12

a) Use valores de $\Delta G°_f$ del apéndice B para calcular el cambio de energía libre estándar de la reacción del carburo de calcio (CaC_2) con agua. ¿Se podría usar esta reacción para sintetizar acetileno ($HC \equiv CH$ o C_2H_2)?

$$CaC_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow C_2H_2(g) + Ca(OH)_2(s)$$

b) ¿Es posible sintetizar acetileno a partir de grafito sólido y H_2 gaseoso a 25 °C y 1 atm de presión?

16.10 CAMBIOS DE ENERGÍA LIBRE Y COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA DE REACCIÓN

El signo del cambio de energía libre, $\Delta G°$, indica la dirección de la reacción espontánea cuando reactivos y productos están presentes en condiciones estándar. Sin embargo, en las reacciones reales la composición de la mezcla reaccionante casi nunca corresponde a presiones ni concentraciones estándar. Además, las presiones parciales y las concentraciones cambian a medida que avanza la reacción. Entonces, ¿cómo calcular el cambio de energía libre ΔG para una reacción cuando reactivos y productos están presentes a presiones y concentraciones no estándar?

La respuesta está dada por la ecuación

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$$

donde ΔG es el cambio de energía libre en condiciones no estándar, $\Delta G°$ es el cambio de energía libre en condiciones estándar, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta en kelvin y Q es el cociente de reacción (Q_p para reacciones con gases, porque el estado estándar para los gases es 1 atm de presión, o Q_c, para reacciones con solutos en disolución, porque el estado estándar para solutos es la concentración 1 M). Recuerde que, como vimos en la sección 13.5, el cociente de reacción Q_c es una expresión con la misma forma que la expresión de la constante de equilibrio K_c, pero las concentraciones no necesariamente tienen valores de equilibrio. Igualmente, Q_p posee la misma forma que K_p, pero las presiones parciales pueden contar con valores arbitrarios. Por ejemplo, para la síntesis Haber del amoniaco:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g) \qquad Q_p = \frac{(P_{NH_3})^2}{(P_{N_2})(P_{H_2})^3}$$

Para reacciones donde intervienen gases y solutos en disolución, al mismo tiempo, el cociente de reacción Q contiene presiones parciales de gases y concentraciones molares de solutos.

No se deducirá la ecuación para determinar ΔG en condiciones distintas a las del estado estándar. Sin embargo, casi no sorprende que ΔG y Q estén relacionados, porque ambos indican la dirección de una reacción. El ejemplo resuelto 16.8 muestra cómo usar esa ecuación.

EJEMPLO RESUELTO 16.8

CÁLCULO DE ΔG PARA UNA REACCIÓN EN CONDICIONES DISTINTAS A LAS DEL ESTADO ESTÁNDAR

Calcule el cambio de energía libre para la síntesis de amoniaco a 25 °C (298 K), para los siguientes conjuntos de presiones parciales:

a) N_2 a 1 atm, H_2 a 3 atm y NH_3 a 0.020 atm

b) N_2 a 0.010 atm, H_2 a 0.030 atm y NH_3 a 2.0 atm

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g) \qquad \Delta G^\circ = -33.0\ \text{kJ}$$

ESTRATEGIA

Calcule ΔG con la relación $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$, donde Q es Q_p para la reacción $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$.

SOLUCIÓN

a) El valor de Q_p es

$$Q_p = \frac{(P_{NH_3})^2}{(P_{N_2})(P_{H_2})^3} = \frac{(0.020)^2}{(1.0)(3.0)^3} = 1.5 \times 10^{-5}$$

Este valor de Q_p se sustituye en la ecuación para ΔG, de lo cual se obtiene

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q \\ &= (-33.0 \times 10^3\ \text{J/mol}) + [8.314\ \text{J/(K·mol)}](298\ \text{K})(\ln 1.5 \times 10^{-5}) \\ &= (-33.0 \times 10^3\ \text{J/mol}) + (-27.5 \times 10^3\ \text{J/mol}) \\ \Delta G &= -60.5\ \text{kJ/mol}\end{aligned}$$

Para mantener la consistencia de unidades en este cálculo, se han expresado ΔG y ΔG° en unidades de J/mol, porque las unidades de R son J/(K·mol). En este contexto, "por mol" entenderemos cantidades molares de reactivos y productos indicadas por los coeficientes en la ecuación balanceada. Así, el cambio de energía libre es de −60.5 kJ cuando 1 mol de N_2 y 3 moles de H_2 se convierten en 2 moles de NH_3 en las condiciones especificadas.

ΔG es más negativo que ΔG°, porque Q_p es menor que 1 y $\ln Q_p$ es, por lo tanto, un número negativo. Así, la reacción tiene mayor tendencia termodinámica a llevarse a cabo en las condiciones indicadas que en las condiciones estándar. Cuando cada reactivo y cada producto están presentes a una presión parcial de 1 atm, $Q_p = 1$, $\ln Q_p = 0$ y $\Delta G = \Delta G^\circ$.

b) El valor de Q_p es

$$Q_p = \frac{(P_{NH_3})^2}{(P_{N_2})(P_{H_2})^3} = \frac{(2.0)^2}{(0.010)(0.030)^3} = 1.5 \times 10^7$$

El valor correspondiente de ΔG es

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q_p \\ &= (-33.0 \times 10^3\ \text{J/mol}) + [8.314\ \text{J/(K·mol)}](298\ \text{K})(\ln 1.5 \times 10^7) \\ &= (-33.0 \times 10^3\ \text{J/mol}) + (40.9 \times 10^3\ \text{J/mol}) \\ \Delta G &= 7.9\ \text{kJ/mol}\end{aligned}$$

Como Q_p es suficientemente grande para dar un valor positivo a ΔG, la reacción no es espontánea en sentido directo, pero sí lo es en sentido inverso. Así, como vimos en la sección 13.5, la dirección hacia donde avance una reacción en forma espontánea depende de la composición de la mezcla de reacción.

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

a) Con base en el principio de Le Châtelier (sección 13.6), cabe esperar que la reacción tenga mayor tendencia a efectuarse en las condiciones citadas que en las condiciones

continúa en la siguiente página

estándar, porque una de las presiones parciales de los reactivos es mayor que 1 atm y la presión parcial del producto es menor que 1 atm. En consecuencia, se espera que Q_p sea menor que 1, por lo que ΔG será más negativo que $\Delta G°$, en concordancia con el resultado.

b) En este caso, la mezcla de reacción es abundante en el producto y deficiente en los reactivos. Entonces, es de esperar que Q_p sea mayor que 1 y ΔG debe ser más positivo que $\Delta G°$, en concordancia con el resultado.

PROBLEMA 16.13 Calcule ΔG para la formación del etileno ($H_2C{=}CH_2$ o C_2H_4) a partir de carbono e hidrógeno a 25 °C, cuando las presiones parciales son H_2 a 100 atm y C_2H_4 a 0.10 atm.

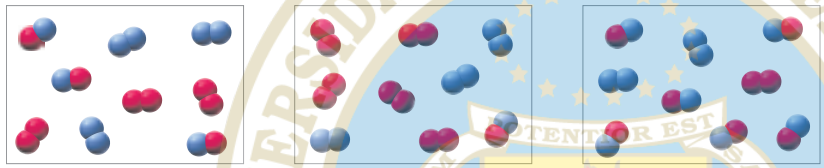
$$2\,C(s) + 2\,H_2(g) \longrightarrow C_2H_4(g) \qquad \Delta G° = 68.1\ kJ$$

Esta reacción ¿es espontánea en sentido directo o en sentido inverso?

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 16.14 Para la siguiente reacción en fase gaseosa de moléculas de A_2 (esferas rojas) y de B_2 (esferas azules):

$$A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2\,AB \qquad \Delta G° = 15\ kJ$$

a) ¿Cuál de las siguientes mezclas de reacción tiene el máximo valor de ΔG de reacción y cuál el mínimo?



1) **2)** **3)**

b) Si la presión parcial de cada reactivo y cada producto en la mezcla de reacción 1) es igual a 1 atm, ¿cuál es el valor de ΔG para la reacción en la mezcla 1)?

16.11 ENERGÍA LIBRE Y EQUILIBRIO QUÍMICO

Ahora que ya se explicó cómo el ΔG para una reacción depende de la composición, se podrá comprender cómo cambia la energía libre total de una reacción cuando avanza hacia el equilibrio. Veamos de nuevo la ecuación para calcular ΔG:

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$$

Si la mezcla de reacción contiene principalmente reactivos y casi nada de productos, Q será mucho menor que 1, y $RT \ln Q$ será un número negativo muy grande (menos infinito cuando $Q = 0$). En consecuencia, sin importar cuál sea el valor de $\Delta G°$ (positivo o negativo), el término negativo $RT \ln Q$ dominará al término $\Delta G°$ y ΔG será negativo. Eso quiere decir que la reacción directa siempre es espontánea cuando la concentración de productos es muy pequeña. Por el contrario, si la mezcla de reacción contiene principalmente productos, y casi nada de reactivos, Q será mucho mayor que 1 y $RT \ln Q$ será un número positivo muy grande (más infinito cuando no haya reactivos). En consecuencia, el término positivo $RT \ln Q$ dominará al término $\Delta G°$ y ΔG será positivo. Entonces, la reacción inversa siempre es espontánea cuando la concentración de reactivos es muy pequeña. Esas condiciones se resumen como sigue:

- Cuando la mezcla de reacción contiene principalmente reactivos:

  $Q \ll 1 \qquad RT \ln Q \ll 0 \qquad \Delta G < 0$

  La energía libre total decrece al avanzar la reacción espontáneamente en sentido directo (hacia la derecha).

- Cuando la mezcla de reacción contiene principalmente productos:

$$Q \gg 1 \qquad RT \ln Q \gg 0 \qquad \Delta G > 0$$

La energía libre total decrece al avanzar la reacción espontáneamente en el sentido inverso.

La figura 16.10 muestra la forma en que la energía libre total de una mezcla de reacción cambia al avanzar la reacción. Como la energía libre decrece a medida que los reactivos forman productos y también cuando los productos forman reactivos, la curva de energía libre debe pasar por un mínimo en algún punto entre los reactivos puros y los productos puros. En esa composición con energía libre mínima, el sistema está en equilibrio, porque la conversión de reactivos en productos, o de productos en reactivos, implicaría un aumento de energía libre. La composición de equilibrio persiste en forma indefinida a menos que el sistema sea perturbado por una influencia externa.

El signo de ΔG para la reacción es el mismo que el de la pendiente de la curva de energía libre (figura 16.10). A la izquierda de la composición de equilibrio, ΔG y la pendiente de la curva son negativos, en tanto la energía libre decrece a medida que los reactivos se convierten en productos. A la derecha de la composición de equilibrio, ΔG y la pendiente de la curva son positivos. Exactamente en la composición de equilibrio, ΔG y la pendiente de la curva son cero, pero no se produce reacción neta.

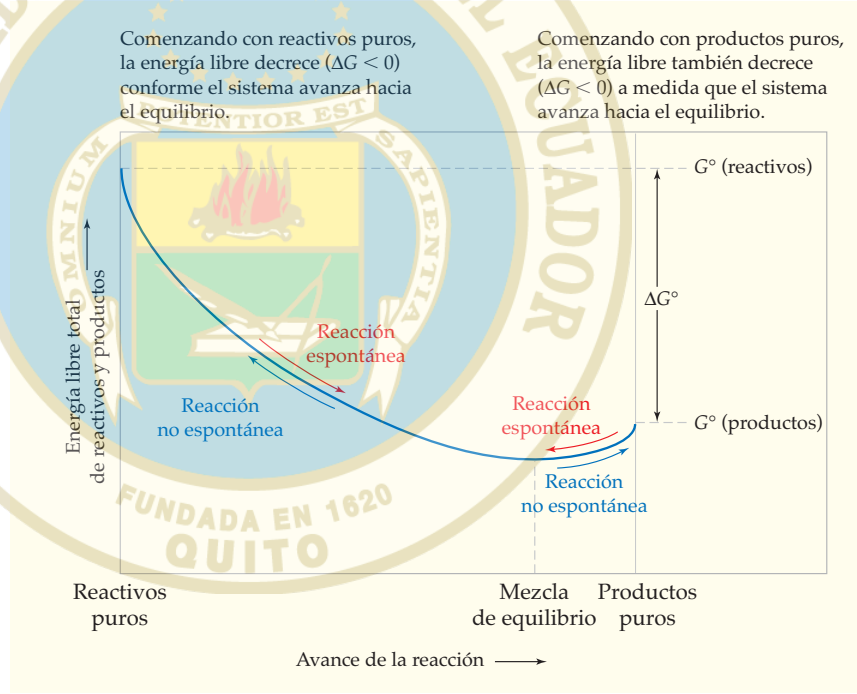


FIGURA 16.10
La energía libre total de una mezcla de reacción, en función del avance de la reacción. Se trazó la gráfica suponiendo que los reactivos puros y los productos puros están en su estado estándar, y que el $\Delta G°$ de la reacción es negativo, de manera que la composición de equilibrio es abundante en productos.

Ya podemos deducir una relación entre la energía libre y la constante de equilibrio. En el equilibrio, ΔG para una reacción es cero y el cociente de reacción Q es igual a la constante de equilibrio K. Al sustituir $\Delta G = 0$ y $Q = K$ en la ecuación

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$$

se obtiene

$$0 = \Delta G° + RT \ln K$$

es decir,

$$\Delta G° = -RT \ln K$$

En esta ecuación, K es K_p para reacciones donde intervengan gases y es K_c para reacciones donde intervengan solutos en disolución. Para reacciones donde intervengan tanto gases

como solutos en disolución, la expresión de la constante de equilibrio contiene presiones parciales de los gases y concentraciones molares de los solutos.

La ecuación $\Delta G° = -RT \ln K$ *es una de las relaciones más importantes de la termodinámica química, porque permite calcular la constante de equilibrio para una reacción a partir del cambio de energía libre estándar, o viceversa*. Esta relación tiene utilidad especial cuando es difícil medir K. Imagine una reacción tan lenta que tarde para llegar al equilibrio más que la vida de un investigador, o una reacción que se termine de tal modo que las concentraciones de equilibrio de reactivos sean extremadamente pequeñas y difíciles de medir. En esos casos no es posible medir K en forma directa, aunque su valor se llega a calcular a partir de $\Delta G°$.

La relación entre $\Delta G°$ y la constante de equilibrio K se resume en la tabla 16.4. Una reacción con valor negativo de $\Delta G°$ tiene una constante de equilibrio mayor que 1, que corresponde a un mínimo en la curva de energía libre de la figura 16.10, cuando la composición es abundante en productos. Por el contrario, una reacción con un valor positivo de $\Delta G°$ tiene una constante de equilibrio menor que 1 y un mínimo en la curva de equilibrio a una composición abundante en reactivos. Trate de volver a dibujar la figura 16.10 para el caso en que $\Delta G° > 0$.

TABLA 16.4 Relación entre el cambio de energía libre estándar y la constante de equilibrio para una reacción: $\Delta G° = -RT \ln K$

$\Delta G°$	$\ln K$	K	Comentario
$\Delta G° < 0$	$\ln K > 0$	$K > 1$	La mezcla de equilibrio contiene principalmente productos.
$\Delta G° > 0$	$\ln K < 0$	$K < 1$	La mezcla de equilibrio contiene principalmente reactivos.
$\Delta G° = 0$	$\ln K = 0$	$K = 1$	La mezcla de equilibrio contiene cantidades comparables de reactivos y productos ($K = 1$ para concentraciones 1 M y presiones parciales 1 atm).

Ya se ha contestado la pregunta fundamental enunciada al inicio del capítulo: ¿Qué determina el valor de la constante de equilibrio? Dicho de otra forma, ¿cuáles propiedades de la naturaleza determinan la dirección y el avance de determinada reacción química? La respuesta es que el valor de la constante de equilibrio está determinado por el cambio de energía libre estándar ($\Delta G°$) para la reacción, que a la vez depende de los calores estándar de formación, así como de las entropías molares estándar de los reactivos y los productos.

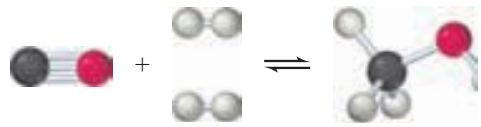
EJEMPLO RESUELTO 16.9

CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA LA REACCIÓN A PARTIR DE $\Delta G°$

El metanol (CH_3OH) es un alcohol importante que se usa en la fabricación de adhesivos, fibras y plásticos, y se sintetiza industrialmente mediante la reacción

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$$

Use los datos termodinámicos del apéndice B para calcular la constante de equilibrio para esta reacción a 25 °C.



Monóxido de carbono Hidrógeno Metanol

continúa en la siguiente página

ESTRATEGIA

Primero hay que calcular $\Delta G°$ para la reacción, con los valores tabulados de $\Delta G°_f$, para reactivos y productos. Después, se emplea la ecuación $\Delta G = -RT \ln K$ para calcular el valor de la constante de equilibrio.

SOLUCIÓN

$$\Delta G° = \Delta G°_f(CH_3OH) - [\Delta G°_f(CO) + 2\,\Delta G°_f(H_2)]$$
$$= (1\text{ mol})(-161.9\text{ kJ/mol}) - [(1\text{ mol})(-137.2\text{ kJ/mol}) + (2\text{ moles})(0\text{ kJ/mol})]$$
$$\Delta G° = -24.7\text{ kJ}$$

De la ecuación $\Delta G° = -RT \ln K$

se despeja ln K, de lo que resulta $\ln K = \dfrac{-\Delta G°}{RT} = \dfrac{-(-24.7 \times 10^3\text{ J/mol})}{[8.314\text{ J/(K·mol)}](298\text{ K})} = 9.97$

Por consiguiente, $K = K_p = \text{antiln } 9.97 = e^{9.97} = 2.1 \times 10^4$

La constante de equilibrio obtenida con este procedimiento es K_p, porque los reactivos y los productos son gases, en tanto que sus estados estándares se definen en términos de presión. Si se desea conocer el valor de K_c, se debe calcular a partir de la relación $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$ (sección 13.3), donde R debe estar en las unidades adecuadas [$R = 0.082\,06$ (L·atm)/(K·mol)].

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

$\Delta G°$ es negativo, así que la mezcla de equilibrio debe ser principalmente de productos ($K > 1$), en concordancia con el resultado.

EJEMPLO RESUELTO 16.10

CÁLCULO DE UNA PRESIÓN DE VAPOR A PARTIR DE $\Delta G°$

El valor de $\Delta G°_f$ a 25 °C, para mercurio gaseoso, es 31.85 kJ/mol. ¿Cuál es la presión de vapor del mercurio a 25 °C?



▲ El mercurio tiene una presión de vapor apreciable a temperatura ambiente, aunque su manejo requiere una ventilación adecuada.

ESTRATEGIA

La presión de vapor (en atm) es igual a K_p para la reacción

$$Hg(l) \rightleftharpoons Hg(g) \qquad K_p = P_{Hg}$$

De la expresión de la constante de equilibrio se omite Hg(l), por ser un líquido puro. Como el estado estándar del mercurio elemental es el líquido puro, $\Delta G°_f = 0$ para Hg(l), y $\Delta G°$ para la reacción de vaporización simplemente es igual a $\Delta G°_f$ para Hg(g) (31.85 kJ/mol). Se calculará K_p con la ecuación $\Delta G° = -RT \ln K_p$, como en el ejemplo resuelto 16.9.

SOLUCIÓN

$$\ln K_p = \frac{-\Delta G°}{RT} = \frac{-(31.85 \times 10^3\text{ J/mol})}{[8.314\text{ J/(K·mol)}](298\text{ K})} = -12.86$$
$$K_p = \text{antiln}\,(-12.86) = e^{-12.86} = 2.6 \times 10^{-6}$$

Como K_p se define en atmósferas, la presión de vapor del mercurio a 25 °C es 2.6×10^{-6} atm (0.0020 mm Hg). Puesto que esa presión de vapor es apreciable y el mercurio es tóxico en los pulmones, no debe manejarse sin una ventilación adecuada.

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

$\Delta G°$ es positivo, de manera que la reacción de vaporización no debe avanzar mucho para llegar al equilibrio. Así, K_p tiene que ser menor que 1, en concordancia con el resultado.

EJEMPLO RESUELTO 16.11

CÁLCULO DE $\Delta G°$ A PARTIR DE K_{ps}

A 25 °C, K_{ps} para el $PbCrO_4$ es 2.8×10^{-13}. Calcule el cambio de energía libre estándar a 25 °C para la reacción $PbCrO_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(ac) + CrO_4^{2-}(ac)$.

ESTRATEGIA Y SOLUCIÓN

Calcule $\Delta G°$ directamente a partir de la constante de equilibrio K_{ps}:

$$\Delta G° = -RT \ln K_{ps} = -[8.314\ \text{J/(K·mol)}](298\ \text{K})(\ln 2.8 \times 10^{-13})$$

$$= 71.6 \times 10^3\ \text{J/mol} = 71.6\ \text{kJ/mol}$$

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

El valor de K_{ps} es mucho menor que 1, así que $\Delta G°$ debe ser un número positivo grande, en concordancia con el resultado.

PROBLEMA 16.15 Con los datos del apéndice B, calcule K_p a 25 °C para la reacción $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$.

PROBLEMA 16.16 Use los datos del apéndice B para calcular la presión de vapor del agua a 25 °C.

PROBLEMA 16.17 A 25 °C, K_w para la disociación del agua es 1.0×10^{-14}. Calcule $\Delta G°$ para la reacción $2\ H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OH^-(ac)$.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Algunas ideas sobre la entropía



▲ Dentro de algún tiempo lejano, cuando todo sea desorden, debe terminar el universo tal como lo conocemos.

La idea de la entropía ha intrigado a los pensadores durante más de un siglo. Poetas, filósofos, físicos y biólogos han tratado de comprender las consecuencias de la entropía.

Poetas y filósofos han hablado de la entropía como "la flecha del tiempo", una metáfora que surge de la segunda ley de la termodinámica. Según esa ley, todos los procesos espontáneos se acompañan con un aumento en la entropía del universo. Dentro de algún tiempo muy lejano, cuando toda la materia y la energía estén distribuidas aleatoriamente y no haya quedado energía disponible, debe terminar el universo tal como lo conocemos.

En física se habla de la entropía como aquello que da direccionalidad al tiempo. Hay una simetría en las leyes físicas básicas, que las hace igualmente válidas cuando se invierten los signos de las cantidades. La atracción entre un protón con carga positiva y un electrón con carga negativa, por ejemplo, es exactamente igual que la atracción entre un protón con carga negativa (llamado *antiprotón*) y un electrón con carga positiva (un *positrón*). Sin embargo, el tiempo no puede invertirse por la entropía. Todo proceso que suceda espontáneamente en el tiempo debe aumentar la entropía del universo. El proceso inverso, que debería regresar a través del tiempo, no puede ocurrir porque disminuiría la entropía del universo. Por ello hay una naturaleza unidireccional del tiempo que no comparten otras cantidades físicas.

También los biólogos se han sentido intrigados por la entropía y sus consecuencias. El problema para ellos es que si la aleatoriedad del universo está siempre en aumento, ¿cómo es posible que puedan evolucionar formas de vida cada vez más complejas? Después de todo, cuanto más complejo es un organismo, hay menos aleatoriedad y la entropía es *menor*. La respuesta a la pregunta de los biólogos está de nuevo en la segunda ley de la termodinámica: Todos los procesos espontáneos aumentan la aleatoriedad del universo, esto es, la aleatoriedad total del sistema y también de sus alrededores. Sin embargo, es perfectamente posible que la aleatoriedad de algún *sistema* disminuya en forma espontánea, siempre que la aleatoriedad de los *alrededores* aumente una cantidad mayor.

La energía que activa a los organismos vivos proviene de la luz solar, que en última instancia se debe a reacciones nucleares en el Sol. En las plantas, las células fotosintéticas usan la energía solar para producir glucosa, la cual aprovechan los animales como su fuente primaria de energía. La energía que un animal obtiene de la glucosa se utiliza entonces para formar y organizar moléculas complejas, lo que causa una disminución en la entropía del animal. Sin embargo, al mismo tiempo, la entropía de los alrededores *aumenta*



▲ Las plantas capturan la energía solar y la convierten en energía potencial química, usándola para producir moléculas ricas en energía, como las de la glucosa. Los animales capturan esa energía al comer las plantas (o a otros animales que hayan comido plantas) y la usan para formar estructuras moleculares todavía más complejas. Esos procesos disminuyen localmente la entropía, pero producen un aumento neto en la entropía del universo.

cuando el animal desprende productos simples de desecho, como el CO_2 y el H_2O. Además, el animal desprende energía calorífica, que incrementa más la entropía de los alrededores. Así, un organismo "paga" la disminución de su entropía acrecentando la entropía del resto del universo.

PROBLEMA 16.18 El crecimiento de un adulto humano a partir de una sola célula, ¿es un proceso que viola la segunda ley de la termodinámica? Explique por qué.

PROBLEMA 16.19 Si usted ve una película que se proyecta en reversa, ¿esperaría ver violaciones a la segunda ley? Explique por qué.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

RESUMEN

La **termodinámica** tiene que ver con la interconversión de energía calorífica y otras formas de energía; además, permite determinar la dirección y el grado en el que se efectúan las reacciones químicas y otros procesos espontáneos. Un **proceso espontáneo** procede por sí mismo, sin influencia externa. Todas las reacciones espontáneas tienden al equilibrio.

La **entropía**, representada por S, es una función de estado que mide la aleatoriedad molecular. La entropía de un sistema (reactivos y productos) aumenta (ΔS es positivo) para los siguientes procesos: transiciones de fase que convierten un sólido en líquido o un líquido en gas; reacciones que aumentan el número de moléculas gaseosas; disolución de sólidos moleculares y de ciertas sales en agua; elevación de la temperatura de una sustancia y expansión de un gas a temperatura constante. Para un cambio de volumen de n moles de un gas ideal, a temperatura constante, $\Delta S = nR \ln (V_{\text{final}}/V_{\text{inicial}})$.

Se puede alcanzar un estado de un sistema con distribución aleatoria de moléculas y energías moleculares (estado de alta entropía) en más formas (W) que un estado ordenado; en consecuencia, es más probable. La entropía de un estado se puede calcular con la fórmula de Boltzmann, $S = k \ln W$. De acuerdo con la **tercera ley de la termodinámica**, la entropía de una sustancia cristalina pura y perfectamente ordenada, a 0 K, es cero.

La **entropía molar estándar, $S°$,** de una sustancia, es la entropía absoluta de 1 mol de la sustancia pura a 1 atm de presión y a una temperatura específica, que suele ser de 25 °C. La **entropía estándar de reacción, $\Delta S°$,** se puede calcular a partir de la relación $\Delta S° = S°(\text{productos}) - S°(\text{reactivos})$.

La **primera ley de la termodinámica** establece que en cualquier proceso la energía total de un sistema y sus alrededores permanece constante. La **segunda ley de la termodinámica** dice que, en cualquier proceso *espontáneo*, la entropía total de un sistema y sus alrededores ($\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{alr}}$) siempre aumenta. Una reacción química es espontánea si $\Delta S_{\text{total}} > 0$; no es espontánea si $\Delta S_{\text{total}} < 0$, y está en equilibrio si $\Delta S_{\text{total}} = 0$. Las reacciones que no son espontáneas en una dirección, son espontáneas en dirección inversa. Para una reacción a presión constante, $\Delta S_{\text{alr}} = -\Delta H/T$ y ΔS_{sis} es la $\Delta S°$ de la reacción.

La **energía libre**, $G = H - TS$, es una función de estado que indica si una reacción es espontánea o no lo es. Una reacción a temperatura y presión constantes es espontánea si $\Delta G < 0$, no es espontánea si $\Delta G > 0$ y está en equilibrio si $\Delta G = 0$. En la ecuación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, la temperatura es un factor que determina la importancia relativa de las contribuciones de la entalpía y la entropía a ΔG.

El **cambio de energía libre estándar**, $\Delta G°$, para una reacción, es la variación de energía libre que sucede cuando los reactivos en sus estados estándar se convierten totalmente en productos en sus estados estándar. La **energía libre estándar de formación,** $\Delta G°_f$, de una sustancia es el cambio de energía libre para la formación de un mol de la sustancia en su estado estándar, a partir de la forma más estable de los elementos constitutivos en sus estados estándar. Las sustancias con un valor negativo de $\Delta G°_f$ son termodinámicamente estables con respecto a los elementos constituyentes. Se puede calcular $\Delta G°$ para una reacción de dos maneras: **1.** $\Delta G° = \Delta G°_f(\text{productos}) - \Delta G°_f(\text{reactivos})$ o **2.** $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$.

El cambio de energía libre, ΔG, para una reacción en condiciones no estándar es $\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$, donde Q es el cociente de reacción. En el equilibrio, $\Delta G = 0$ y $Q = K$. Como resultado, $\Delta G° = -RT \ln K$, que permite calcular la constante de equilibrio a partir de $\Delta G°$ y viceversa.

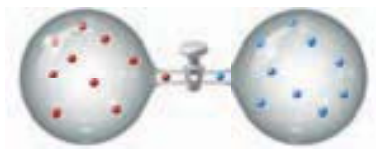
TÉRMINOS CLAVE

cambio de energía libre estándar ($\Delta G°$) *664*
condiciones de estado estándar *664*
energía libre (G) *662*
energía libre estándar de formación ($\Delta G°_f$) *667*
entropía (S) *650*
entropía estándar de reacción ($\Delta S°$) *658*
entropía molar estándar ($S°$) *657*
primera ley de la termodinámica *659*
proceso espontáneo *647*
segunda ley de la termodinámica *659*
tercera ley de la termodinámica *656*
termodinámica *647*

PROBLEMAS DE CONCEPTOS CLAVE

Los problemas 16.1 a 16.19 están en el capítulo.

16.20 Los gases ideales A (esferas rojas) y B (esferas azules) ocupan dos bulbos separados. Los contenidos de ambos bulbos son el estado inicial de un sistema aislado. Considere el proceso que sucede cuando se abre la llave.



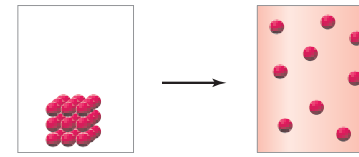
a) Dibuje el estado final (de equilibrio) del sistema.

b) ¿Cuál es el signo (+, − o 0) de ΔH, ΔS y ΔG para el proceso? Explique por qué.

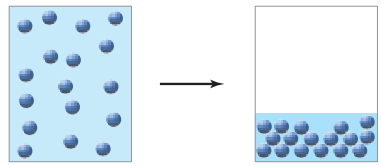
c) ¿Cómo ilustra este proceso la segunda ley de la termodinámica?

d) El proceso inverso, ¿es espontáneo o es no espontáneo? Explique por qué.

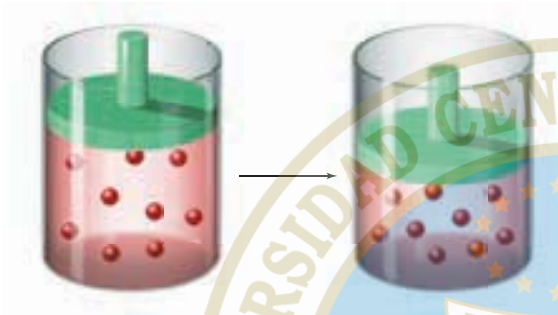
16.21 ¿Cuál es el signo (+, − o 0) de ΔH, ΔS y ΔG para la sublimación espontánea de un sólido cristalino? Explique por qué.



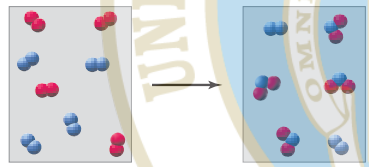
16.22 ¿Cuál es el signo (+, − o 0) de ΔH, ΔS y ΔG para la condensación espontánea de un vapor en un líquido? Explique por qué.



16.23 Un gas ideal se comprime a temperatura constante. ¿Cuál es el signo (+, − o 0) de ΔH, ΔS y ΔG para el proceso? Explique por qué.



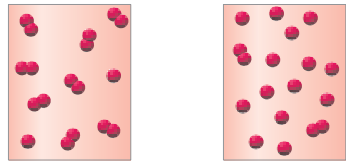
16.24 Considere la siguiente reacción espontánea de moléculas de A_2 (esferas rojas) y de B_2 (esferas azules):



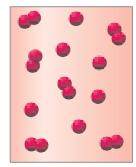
a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción.

b) ¿Cuál es el signo (+, − o 0) de ΔH, ΔS y ΔG para la reacción? Explique por qué.

16.25 Las siguientes figuras representan dos estados iniciales posibles y el estado de equilibrio del sistema para la reacción $A_2(g) \rightleftharpoons 2\,A(g)$.



Estado inicial 1 Estado inicial 2



Estado de equilibrio

a) El cociente de reacción Q_p para el estado inicial 1, ¿es mayor que, menor que o igual a la constante de equilibrio K_p? Q_p para el estado inicial 2, ¿es mayor que, menor que o igual a K_p?

b) ¿Cuál es el signo (+, − o 0) de ΔH, ΔS y ΔG cuando el sistema va del estado inicial 1 al estado de equilibrio? Explique por qué. ¿Es un proceso espontáneo?

c) ¿Cuál es el signo (+, − o 0) de ΔH, ΔS y ΔG cuando el sistema pasa del estado inicial 2 al estado de equilibrio? Explique por qué. ¿Es un proceso espontáneo?

d) Describa lo que observa en la gráfica de la figura 16.10.

16.26 Para la reacción de disociación $A_2(g) \rightleftharpoons 2\,A(g)$ del problema 16.25:

a) ¿Cuál es el signo (+, − o 0) del cambio de entalpía estándar, $\Delta H°$, y el cambio de entropía estándar, $\Delta S°$, para la reacción directa?

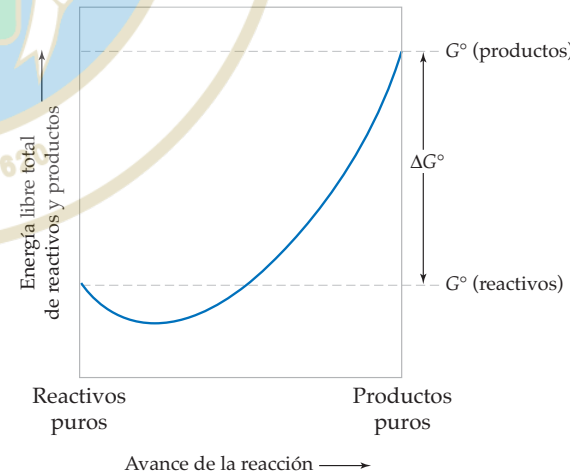
b) Indique la diferencia entre el significado de $\Delta S°$ para la reacción de disociación y de ΔS para el proceso en el que el sistema pasa del estado inicial 1 al estado de equilibrio (figura en el problema 16.25).

c) ¿Se puede decir algo acerca del signo de $\Delta G°$ para la reacción de disociación? ¿Cómo depende $\Delta G°$ de la temperatura? Cuando la temperatura aumenta, ¿$\Delta G°$ se incrementa, disminuye o permanece igual?

d) ¿La constante de equilibrio K_p aumenta, disminuye o queda igual si aumenta la temperatura? ¿Cómo cambia la figura del estado de equilibrio (problema 16.25) si se incrementa la temperatura?

e) ¿Cuál es el valor de ΔG para la reacción de disociación cuando el sistema está en equilibrio?

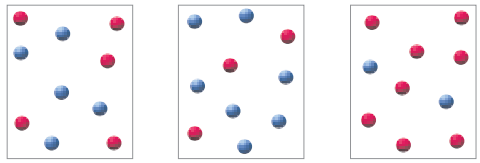
16.27 Examine la siguiente gráfica de la energía libre total de reactivos y productos en función del avance de la reacción para una reacción general: reactivos → productos:



a) Tome en cuenta la forma de la curva e identifique el punto en el que $\Delta G = 0$. ¿Cuál es la importancia de ese punto?

b) ¿Por qué el mínimo de la gráfica está en el lado izquierdo?

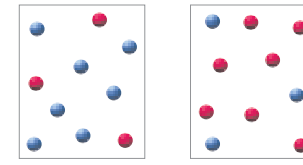
16.28 Las siguientes figuras representan mezclas al equilibrio para la interconversión de moléculas de A (esferas rojas) y moléculas de X, Y o Z (esferas azules):



1) A ⇌ X **2)** A ⇌ Y **3)** A ⇌ Z

¿Cuál es el signo de $\Delta G°$ para cada una de las tres reacciones?

16.29 Las siguientes figuras representan la composición de la mezcla de equilibrio a 25 °C y 45 °C para la reacción A ⇌ B; las moléculas de A se representan con esferas rojas y las moléculas de B con esferas azules.



T = 25° C T = 45° C

¿Cuáles son los signos de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para la reacción directa A → B? Explique por qué. (Puede suponer que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura.)

PROBLEMAS POR SECCIONES

Procesos espontáneos (sección 16.1)

16.30 Describa la diferencia entre un proceso espontáneo y un proceso no espontáneo y dé un ejemplo de cada uno.

16.31 La descomposición del peróxido de hidrógeno para formar O_2 gaseoso y agua es un proceso espontáneo, pero el H_2O_2 es estable durante largo tiempo. Explique por qué.

16.32 ¿Cuáles de los siguientes procesos son espontáneos y cuáles no lo son?
- **a)** Congelación del agua a 2 °C
- **b)** Corrosión del hierro metálico
- **c)** Expansión de un gas para llenar el volumen disponible
- **d)** Separación de una disolución acuosa no saturada de cloruro de potasio en KCl sólido y agua líquida.

16.33 Indique si los siguientes procesos son espontáneos o no lo son:
- **a)** Disolver azúcar en café caliente
- **b)** Descomposición del NaCl en sodio sólido y cloro gaseoso a 25 °C y 1 atm de presión
- **c)** Mezclado uniforme de vapor de bromo y nitrógeno gaseoso
- **d)** Ebullición de gasolina a 25 °C y 1 atm de presión

16.34 Suponiendo que los reactivos y los productos gaseosos estén a 1 atm de presión parcial, ¿cuál de las siguientes reacciones son espontáneas en sentido directo (formación de productos)?
- **a)** $N_2(g) + 2\,H_2(g) \rightarrow N_2H_4(l)$; $K_p = 7 \times 10^{-27}$
- **b)** $2\,Mg(s) + O_2(g) \rightarrow 2\,MgO(s)$; $K_p = 2 \times 10^{198}$
- **c)** $MgCO_3(s) \rightarrow MgO(s) + CO_2(g)$; $K_p = 9 \times 10^{-10}$
- **d)** $2\,CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g)$; $K_p = 1 \times 10^{90}$

16.35 Suponiendo que los reactivos y los productos estén presentes en concentraciones 1 M, ¿cuáles de las siguientes reacciones son no espontáneas en sentido directo?
- **a)** $HCN(ac) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(ac) + CN^-(ac)$; $K = 4.9 \times 10^{-10}$
- **b)** $H_3O^+(ac) + OH^-(ac) \rightarrow 2\,H_2O(l)$; $K = 1.0 \times 10^{14}$
- **c)** $Ba^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac) \rightarrow BaCO_3(s)$; $K = 3.8 \times 10^{8}$
- **d)** $AgCl(s) \rightarrow Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$; $K = 1.8 \times 10^{-10}$

Entropía (secciones 16.2–16.4)

16.36 Defina la entropía y describa un ejemplo de un proceso en el que aumente la entropía de un sistema.

16.37 Comente la siguiente afirmación: Las reacciones exotérmicas son espontáneas, pero las reacciones endotérmicas son no espontáneas.

16.38 Indique el signo del cambio de entropía en el sistema para cada uno de los siguientes procesos:
- **a)** Un sólido que se sublima
- **b)** Un líquido que se congela
- **c)** Precipita AgI de una disolución que contiene iones Ag^+ y I^-
- **d)** Salen burbujas de CO_2 de una bebida carbonatada

16.39 Indique el signo de ΔS en el sistema para cada una de las siguientes reacciones:
- **a)** $PCl_5(s) \rightarrow PCl_3(l) + Cl_2(g)$
- **b)** $CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l)$
- **c)** $2\,H_3O^+(ac) + CO_3^{2-}(ac) \rightarrow CO_2(g) + 3\,H_2O(l)$
- **d)** $Mg(s) + Cl_2(g) \rightarrow MgCl_2(s)$

16.40 Indique el signo de ΔS para cada uno de los procesos del problema 16.32.

16.41 Indique el signo de ΔS para cada uno de los procesos del problema 16.33.

16.42 Tenemos un cristal desordenado de monodeuteriometano, en el que cada molécula tetraédrica de $CH_3\Delta$ está orientada al azar en una de cuatro formas posibles. Use la fórmula de Boltzmann para calcular la entropía del estado desordenado del cristal, si el cristal contiene:
- **a)** 12 moléculas
- **b)** 120 moléculas
- **c)** 1 mol de moléculas

¿Cuál es la entropía del cristal si el enlace C–D de cada una de las moléculas de CH_3D apunta en la misma dirección?

16.43 Considere la distribución de las moléculas de un gas ideal entre tres bulbos (A, B y C) de igual volumen. Para cada uno de los siguientes estados, determine el número de for-

mas (W) en que se puede alcanzar ese estado; luego, use la fórmula de Boltzmann para calcular la entropía del estado:
a) 2 moléculas en el bulbo A
b) 2 moléculas distribuidas aleatoriamente entre los bulbos A, B y C
c) 3 moléculas en el bulbo A
d) 3 moléculas distribuidas aleatoriamente entre los bulbos A, B y C
e) 1 mol de moléculas en el bulbo A
f) 1 mol de moléculas distribuidas aleatoriamente entre los bulbos A, B y C
¿Cuál es el ΔS al pasar del estado *e*) al estado *f*)? Compare su resultado con el cálculo del ΔS a partir de la ecuación $\Delta S = nR \ln(V_{final}/V_{inicial})$.

16.44 ¿Cuál estado, de cada uno de los siguientes pares, tiene la mayor entropía por mol de sustancia?
a) H_2 a 25 °C en un volumen de 10 L o H_2 a 25 °C en un volumen de 50 L
b) O_2 a 25 °C y 1 atm u O_2 a 25 °C y 10 atm
c) H_2 a 25 °C y 1 atm o H_2 a 100 °C y 1 atm
d) CO_2 en condiciones TPE o CO_2 a 100 °C y 0.1 atm

16.45 ¿Cuál estado de cada uno de los siguientes pares tiene la mayor entropía por mol de sustancia?
a) Hielo a −40 °C o hielo a 0 °C
b) N_2 en condiciones TPE o N_2 a 0 °C y 10 atm
c) N_2 en condiciones TPE o N_2 a 0 °C en un volumen de 50 L
d) Vapor de agua a 150 °C y 1 atm o vapor de agua a 100 °C y 2 atm

16.46 ¿Cuál es el cambio de entropía cuando el volumen de 1.6 g de O_2 aumenta de 2.5 L a 3.5 L, a temperatura constante de 75 °C? Suponga que el O_2 se comporta como un gas ideal.

16.47 ¿Cuál es el valor de ΔS cuando 2.4 g de CH_4 se comprime de 30.0 L a 20.0 L a una temperatura constante de 100 °C? Suponga que el CH_4 se comporta como un gas ideal.

Entropías molares estándar y entropías estándar de reacción (sección 16.5)

16.48 ¿Qué se quiere decir con entropía molar estándar de una sustancia? ¿Cómo se usan las entropías molares estándar para calcular entropías estándar de reacción?

16.49 ¿Cuáles son las unidades de *a*) entropías molares estándar, y *b*) entropías estándar de reacción? ¿Por qué a veces se llama entropías absolutas a las entropías molares estándar?

16.50 ¿Cuál sustancia, de cada uno de los siguientes pares, cree usted que tenga la mayor entropía molar estándar? Explique por qué.
a) $C_2H_2(g)$ o $C_2H_6(g)$
b) $CO_2(g)$ o $CO(g)$
c) $I_2(s)$ o $I_2(g)$
d) $CH_3OH(g)$ o $CH_3OH(l)$

16.51 ¿Cuál sustancia, de cada uno de los siguientes pares, cree usted que tenga la mayor entropía molar estándar? Explique por qué.
a) $NO(g)$ o $NO_2(g)$
b) $CH_3CO_2H(l)$ o $HCO_2H(l)$
c) $Br_2(l)$ o $Br_2(s)$
d) $S(s)$ o $SO_3(g)$

16.52 Use las entropías molares estándar del apéndice B para calcular $\Delta S°$ a 25 °C para cada una de las siguientes reacciones. En cada caso, tome en cuenta el signo del cambio de entropía.
a) $2\,H_2O_2(l) \rightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$
b) $2\,Na(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2\,NaCl(s)$
c) $2\,O_3(g) \rightarrow 3\,O_2(g)$
d) $4\,Al(s) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,Al_2O_3(s)$

16.53 Use los valores de $S°$ del apéndice B para calcular $\Delta S°$ a 25 °C para cada una de las siguientes reacciones. Sugiera una razón para el signo de $\Delta S°$ en cada caso.
a) $2\,S(s) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,SO_3(g)$
b) $SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(ac)$
c) $AgCl(s) \rightarrow Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$
d) $NH_4NO_3(s) \rightarrow N_2O(g) + 2\,H_2O(g)$

Entropía y la segunda ley de la termodinámica (sección 16.6)

16.54 Enuncie la segunda ley de la termodinámica.

16.55 Un sistema aislado es uno que no intercambia materia ni energía con los alrededores. ¿Cuál es el criterio de entropía para un cambio espontáneo en un sistema aislado? Describa un ejemplo de un proceso espontáneo en un sistema aislado.

16.56 Enuncie una ecuación que relacione el cambio de entropía en los alrededores con el cambio de entalpía en el sistema. ¿Cuál es el signo de ΔS_{alr} para los siguientes casos?
a) Una reacción exotérmica
b) Una reacción endotérmica

16.57 Cuando se agrega energía calorífica a los alrededores, la entropía de los alrededores aumenta. ¿De qué manera depende ΔS_{alr} de la temperatura de los alrededores? Explique por qué.

16.58 Use los datos del apéndice B para calcular ΔS_{sis}, ΔS_{alr} y ΔS_{total} a 25 °C para la reacción:

$$N_2(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g)$$

Esta reacción ¿es espontánea en condiciones estándar a 25 °C?

16.59 El cobre metálico se obtiene fundiendo minerales de sulfuro de cobre(I):

$$Cu_2S(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,Cu(s) + SO_2(g)$$

Con los datos del apéndice B, calcule ΔS_{sis}, ΔS_{alr} y ΔS_{total} a 25 °C para esta reacción. ¿Es espontánea la reacción en condiciones estándar a 25 °C?

16.60 Para la evaporación del benceno, $\Delta H_{vap} = 30.7$ kJ/mol y $\Delta S_{vap} = 87.0$ J/(K·mol). Calcule el ΔS_{alr} y el ΔS_{total} a
a) 70 °C
b) 80 °C
c) 90 °C
¿Hierve el benceno a 70 °C y 1 atm de presión? Calcule el punto de ebullición normal del benceno.

16.61 Para la fusión del cloruro de sodio, $\Delta H_{fusión} = 30.2$ kJ/mol y $\Delta S_{fusión} = 28.1$ J/(K·mol). Calcule el ΔS_{alr} y el ΔS_{total} a
a) 1050 K **b)** 1075 K
c) 1100 K
¿Funde el NaCl a 1100 K? Calcule el punto de fusión del NaCl.

Energía libre (sección 16.7)

16.62 Describa la forma en que los signos de ΔH y ΔS determinan si una reacción es espontánea o no espontánea a temperatura y presión constantes.

16.63 ¿Qué determina la dirección de una reacción espontánea, cuando tanto ΔH como ΔS son positivos o negativos? Explique por qué.

16.64 El punto de fusión del benceno es 5.5 °C. Prediga los signos de ΔH, ΔS y ΔG para la fusión del benceno a
a) 0 °C **b)** 15 °C

16.65 Considere que un mol de gas ideal se expande al doble de volumen a 25 °C en el sistema aislado que muestra la figura 16.1 de la página 648.
a) ¿Cuáles son los valores de ΔH, ΔS y ΔG para el proceso?
b) ¿Por qué este proceso ilustra la segunda ley de la termodinámica?

16.66 Con los datos del problema 16.60, calcule ΔG para la evaporación del benceno a:
a) 70 °C **b)** 80 °C **c)** 90 °C
Indique si el benceno puede hervir a cada una de esas temperaturas y 1 atm de presión.

16.67 Con los datos del problema 16.61, calcule ΔG para la fusión del cloruro de sodio a:
a) 1050 K **b)** 1075 K **c)** 1100 K
Indique si el NaCl se fundirá a cada una de esas temperaturas y 1 atm de presión.

16.68 Calcule el punto de fusión del ácido benzoico ($C_6H_5CO_2H$) con los siguientes datos: $\Delta H_{\text{fusión}} = 17.3$ kJ/mol y $\Delta S_{\text{fusión}} = 43.8$ J/(K·mol).



Ácido benzoico

16.69 Calcule la entalpía de fusión del naftaleno ($C_{10}H_8$), si su punto de fusión es 128 °C y su entropía de fusión es 47.7 J/(K·mol).



Naftaleno

Cambios de energía libre estándar y energías libres estándar de formación (secciones 16.8 y 16.9)

16.70 Defina *a*) el cambio de energía libre estándar, $\Delta G°$, para una reacción, y *b*) la energía libre estándar de formación, $\Delta G°_f$ de una sustancia.

16.71 ¿Qué quiere decir estado estándar de una sustancia?

16.72 Use los datos del apéndice B para calcular $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para cada una de las siguientes reacciones. Con los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$, calcule $\Delta G°$ a 25 °C e indique si cada reacción es espontánea en condiciones estándar.
a) $N_2(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow 2\,NO_2(g)$
b) $2\,KClO_3(s) \rightarrow 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$
c) $CH_3CH_2OH(l) + O_2(g) \rightarrow CH_3CO_2H(l) + H_2O(l)$

16.73 Use los datos del apéndice B para calcular $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para cada una de las siguientes reacciones. Con los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ calcule $\Delta G°$ a 25 °C e indique si cada reacción es espontánea en condiciones estándar.
a) $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,SO_3(g)$
b) $N_2(g) + 2\,H_2(g) \rightarrow N_2H_4(l)$
c) $CH_3OH(l) + O_2(g) \rightarrow HCO_2H(l) + H_2O(l)$

16.74 Use las energías libres estándar de formación del apéndice B para calcular $\Delta G°$ a 25 °C para cada reacción del problema 16.72.

16.75 Use las energías libres estándar de formación del apéndice B para calcular $\Delta G°$ a 25 °C para cada reacción del problema 16.73.

16.76 Use los datos del apéndice B para indicar cuáles de los siguientes compuestos son termodinámicamente estables respecto de los elementos que los forman a 25 °C:
a) $BaCO_3(s)$
b) $HBr(g)$
c) $N_2O(g)$
d) $C_2H_4(g)$

16.77 Use los datos del apéndice B para decidir si es termodinámicamente factible la síntesis de los siguientes compuestos a partir de los elementos que los forman, a 25 °C.
a) $C_6H_6(l)$
b) $NO(g)$
c) $PH_3(g)$
d) $FeO(s)$

16.78 En la industria, el etanol se fabrica por hidratación del etileno:

$$CH_2{=}CH_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow CH_3CH_2OH(l)$$



Etileno



Etanol

Con los datos del apéndice B, calcule $\Delta G°$ y demuestre que esta reacción es espontánea a 25 °C. ¿Por qué esta reacción se vuelve no espontánea a mayores temperaturas? Estime la temperatura a la cual la reacción se vuelve no espontánea.

16.79 El dióxido de azufre en los gases efluentes de las centrales termoeléctricas es una de las causas principales de la lluvia ácida. Un método para reducir las emisiones de SO_2 consiste en la reducción parcial del SO_2 a H_2S, seguida por la conversión catalítica del H_2S y del SO_2 restante en azufre elemental:

$$2\,H_2S(g) + SO_2(g) \longrightarrow 3\,S(s) + 2\,H_2O(g)$$

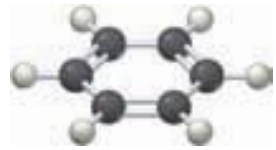
Use los datos del apéndice B para calcular $\Delta G°$ y demuestre que esta reacción es espontánea a 25 °C. ¿Por qué esta reacción se vuelve no espontánea a altas temperaturas? Estime la temperatura a la cual la reacción se vuelve no espontánea.

16.80 Para la conversión del acetileno en benceno:

$$3\,C_2H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(l)$$



Acetileno



Benceno

¿Es posible efectuar la reacción con un catalizador? ¿Es posible sintetizar benceno a partir de grafito y H_2 gaseoso a 25 °C y 1 atm de presión?

16.81 Considere la conversión del 1,2-dicloroetano en cloruro de vinilo, la materia prima para la fabricación de plásticos de cloruro de polivinilo (PVC):

$$CH_2ClCH_2Cl(l) \longrightarrow CH_2{=}CHCl(g) + HCl(g)$$



1,2-Dicloroetano



Cloruro de vinilo

¿Es espontánea esta reacción en condiciones estándar? ¿Ayudaría efectuar la reacción en presencia de una base para eliminar el HCl? Explique por qué. ¿Es posible sintetizar cloruro de vinilo a partir de grafito, H_2 gaseoso y Cl_2 gaseoso a 25 °C y 1 atm de presión?

Energía libre, composición y equilibrio químico (secciones 16.10 y 16.11)

16.82 ¿Cuál es la relación entre el cambio de energía libre en condiciones no estándar, ΔG, el cambio de energía libre en condiciones estándar, $\Delta G°$, y el cociente de reacción Q?

16.83 Compare los valores de ΔG y $\Delta G°$ cuando:

a) $Q < 1$
b) $Q = 1$
c) $Q > 1$

La tendencia termodinámica para que se efectúe la reacción ¿se incrementa o disminuye cuando Q aumenta?

16.84 El ácido sulfúrico se produce en cantidades más grandes, en términos de peso, que cualquier otra sustancia química. Se usa para fabricar fertilizantes, refinar petróleo y en cientos de otros procesos. Una etapa intermedia en el proceso de la síntesis industrial del H_2SO_4 es la oxidación catalítica del dióxido de azufre:

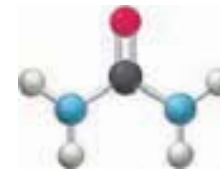
$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g) \qquad \Delta G° = -141.8\ kJ$$

Calcule ΔG a 25 °C con los siguientes conjuntos de presiones parciales:

a) SO_2 a 100 atm, O_2 a 100 atm y SO_3 a 1.0 atm
b) SO_2 a 2.0 atm, O_2 a 1.0 atm, SO_3 a 10 atm
c) Cada reactivo y cada producto a una presión parcial de 1.0 atm

16.85 La urea (NH_2CONH_2), un fertilizante nitrogenado importante, se produce en la industria mediante la reacción:

$$2\,NH_3(g) + CO_2(g) \longrightarrow NH_2CONH_2(ac) + H_2O(l)$$



Urea

Si $\Delta G° = -13.6$ kJ, calcule ΔG a 25 °C para los siguientes conjuntos de condiciones:

a) NH_3 a 10 atm, CO_2 a 10 atm, NH_2CONH_2 a 1.0 M
b) NH_3 a 0.10 atm, CO_2 a 0.10 atm y NH_2CONH_2 a 1.0 M

La reacción ¿es espontánea en las condiciones del inciso *a*) y/o del inciso *b*)?

16.86 ¿Cuál es la relación entre el cambio de energía libre estándar, $\Delta G°$, para una reacción y la constante de equilibrio K? ¿Cuál es el signo de $\Delta G°$ cuando

a) $K > 1$
b) $K = 1$
c) $K < 1$

16.87 ¿Espera usted que la constante de equilibrio para los siguientes valores de $\Delta G°$ tenga un valor grande o uno pequeño?

a) $\Delta G°$ es positivo
b) $\Delta G°$ es negativo

16.88 Calcule la constante de equilibrio K_p a 25 °C para la reacción del problema 16.84.

16.89 Calcule la constante de equilibrio a 25 °C para la reacción del problema 16.85.

16.90 Dados los valores de $\Delta G°_f$ a 25°C para el etanol líquido (−174.9 kJ/mol) y para el etanol gaseoso (−168.6 kJ/mol), calcule la presión de vapor del etanol a 25 °C.

16.91 A 25 °C, K_a para la disociación ácida de la aspirina ($C_9H_8O_4$) es 3.0×10^{-4}. Calcule $\Delta G°$ para la reacción $H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + C_9H_7O_4^-(ac)$.

16.92 El óxido de etileno, C_2H_4O, se usa para fabricar anticongelante (etilenglicol, $HOCH_2CH_2OH$), el cual se produce industrialmente mediante la oxidación catalizada del etileno con aire:

$$2\,CH_2{=}CH_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,\underset{\diagdown\,\diagup}{\overset{\overset{O}{}}{CH_2{-}CH_2}}(g)$$

Óxido de etileno

Use los datos del apéndice B para calcular $\Delta G°$ y K_p para esta reacción a 25 °C.

16.93 El primer paso en la producción comercial de titanio metálico es la reacción del rutilo (TiO_2) con cloro y grafito:

$$TiO_2(s) + 2\,Cl_2(g) + 2\,C(s) \longrightarrow TiCl_4(l) + 2\,CO(g)$$

Use los datos del apéndice B para calcular $\Delta G°$ y la constante de equilibrio para esta reacción a 25 °C.

PROBLEMAS DEL CAPÍTULO

16.94 ¿Cuál es el cambio de entropía cuando se comprimen 1.32 g de propano (C_3H_8) a 0.100 atm de presión, en un factor de cinco, a una temperatura constante de 20 °C? Suponga que el propano se comporta como un gas ideal.

16.95 Indique si los siguientes procesos son espontáneos o no espontáneos:
- **a)** Transferencia de calor de un trozo de hielo a una habitación conservada a 25 °C
- **b)** Evaporación de agua de un recipiente abierto
- **c)** Conversión de óxido de hierro(III) en hierro metálico y oxígeno
- **d)** Ascenso de un automóvil a una colina

16.96 ¿Está usted de acuerdo con las siguientes afirmaciones? Si no lo está, explique por qué.
- **a)** Las reacciones espontáneas siempre son rápidas.
- **b)** En cualquier proceso espontáneo siempre aumenta la entropía del sistema.
- **c)** Una reacción endotérmica siempre es no espontánea.
- **d)** Una reacción que no es espontánea en sentido directo siempre es espontánea en sentido inverso.

16.97 Cuando se tira un par de dados, hay dos maneras de obtener 3 en total (1 + 2, 2 + 1), pero sólo una de obtener un total de 2 (1 + 1). ¿Cuántas formas hay de obtener totales de 4 a 12? ¿Cuál es el resultado más probable?

16.98 Dibuje una gráfica cualitativa aproximada de la entropía molar estándar en función de la temperatura, para el metano, de 0 K a 298 K. Incorpore en ella los siguientes datos: pf = −182 °C, p eb = −164 °C, $S°$ = 186.2 J/(K·mol) a 25 °C.

16.99 El cambio de energía libre estándar a 25 °C, para la disociación del agua, es 79.9 kJ:

$$2\,H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OH^-(ac) \qquad \Delta G° = 79.9\ kJ$$

Para cada uno de los siguientes conjuntos de concentraciones, calcule ΔG a 25 °C e indique si la reacción es espontánea en sentido directo o en sentido inverso.
- **a)** $[H_3O^+] = [OH^-] = 1.0\ M$
- **b)** $[H_3O^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}\ M$
- **c)** $[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-7}\ M$, $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-10}\ M$

¿Son consistentes sus resultados con el principio de Le Châtelier? Use los datos termodinámicos para calcular la constante de equilibrio para la reacción.

16.100 Calcule el punto de ebullición normal del etanol (CH_3CH_2OH) si su entalpía de evaporación es de 38.6 kJ/mol y su entropía de evaporación es 110 J/(K·mol).

16.101 El cloroformo ($CHCl_3$) tiene un punto de ebullición normal de 61 °C y una entalpía de evaporación de 29.24 kJ/mol. ¿Cuáles son los valores de su ΔG_{vap} y ΔS_{vap} a 61 °C?

16.102 El cambio de entropía para cierta reacción no espontánea a 50 °C es 104 J/K.
- **a)** ¿La reacción es endotérmica o exotérmica?
- **b)** ¿Cuál es el valor mínimo de ΔH (en kJ) para la reacción?

16.103 El nitrato de amonio es peligroso porque se descompone (a veces con explosión) cuando se calienta:

$$NH_4NO_3(s) \longrightarrow N_2O(g) + 2\,H_2O(g)$$

- **a)** Use los datos del apéndice B para demostrar que la reacción es espontánea a 25 °C.
- **b)** ¿Cómo varía $\Delta G°$ para la reacción cuando aumenta la temperatura?
- **c)** Calcule la constante de equilibrio K_p a 25 °C.
- **d)** Calcule ΔG para la reacción cuando la presión parcial de cada gas es 30 atm.

16.104 Use los datos del apéndice B para calcular $\Delta H°$, $\Delta S°$ y $\Delta G°$ a 25 °C para cada una de las siguientes reacciones:
- **a)** $2\,Mg(s) + O_2(g) \rightarrow 2\,MgO(s)$
- **b)** $MgCO_3(s) \rightarrow MgO(s) + CO_2(g)$
- **c)** $Fe_2O_3(s) + 2\,Al(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + 2\,Fe(s)$
- **d)** $2\,NaHCO_3(s) \rightarrow Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$

¿Son espontáneas o no espontáneas esas reacciones a 25 °C y 1 atm de presión? ¿Cómo varía $\Delta G°$ cuando se eleva la temperatura?

16.105 La *regla de Trouton* indica que la relación entre el calor molar de evaporación de un líquido y su punto de ebullición normal (en kelvin) es aproximadamente igual para todos los líquidos: $\Delta H_{vap}/T_{p\,eb} \approx 88$ J/(K·mol).
- **a)** Compruebe la fiabilidad de la regla de Trouton para los líquidos de la siguiente tabla.
- **b)** Explique por qué los líquidos tienden a tener el mismo valor de $\Delta H_{vap}/T_{p\,eb}$.
- **c)** ¿Cuál o cuáles líquidos de la tabla se desvían de la regla de Trouton? Explique por qué.

Líquido	bp (°C)	ΔH_{vap} (kJ/mol)
Amoniaco	−77.7	23.4
Benceno	80.1	30.8
Tetracloruro de carbono	76.8	29.8
Cloroformo	61.1	29.2
Mercurio	356.6	56.9

16.106 Así como se pueden definir una entalpía estándar de formación ($\Delta H°_f$) y una energía libre estándar de formación ($\Delta G°_f$), también es posible definir una entropía estándar de formación ($\Delta S°_f$) como el cambio de entropía para la formación de una sustancia en su estado estándar a partir de sus elementos constitutivos en sus estados estándar. Use las entropías molares estándar del apéndice B para calcular $\Delta S°_f$ para las siguientes sustancias:
- **a)** Benceno, $C_6H_6(l)$
- **b)** $CaSO_4(s)$
- **c)** Etanol, $C_2H_5OH(l)$

Compruebe sus respuestas calculando $\Delta S°_f$ con los valores de $\Delta H°_f$ y $\Delta G°_f$ del apéndice B.

16.107 Use los datos del apéndice B para calcular la presión de equilibrio del CO_2 en un recipiente cerrado de 1 L que contiene cada una de las siguientes muestras:
- **a)** 15 g de $MgCO_3$ y 1.0 g de MgO a 25 °C
- **b)** 15 g de $MgCO_3$ y 1.0 g de MgO a 280 °C
- **c)** 30 g de $MgCO_3$ y 1.0 g de MgO a 280 °C

Puede usted suponer que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura.

16.108 La constante de equilibrio K_b para la disociación del amoniaco acuoso es 1.710×10^{-5} a 20 °C y 1.892×10^{-5} a 50 °C. ¿Cuáles son los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para la reacción?

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$

16.109 Considere que la síntesis Haber del NH_3 gaseoso ($\Delta H°_f = -46.1$ kJ/mol, $\Delta G°_f = -16.5$ kJ/mol) procede de acuerdo con la ecuación:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$

a) Sólo con estos datos, calcule $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para la reacción a 25 °C.
b) Explique el signo de $\Delta S°$.
c) ¿Es espontánea la reacción en condiciones estándar a 25 °C? Explique por qué.
d) ¿Cuáles son las constantes de equilibrio K_p y K_c para la reacción a 350 K? Puede suponer que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura.

16.110 La disolución del AgBr en agua a 25 °C es:

$$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Br^-(ac)$$

a) Use los calores estándar de formación y las entropías molares estándar del apéndice B para calcular $\Delta G°$ para la reacción a 25 °C.
b) Calcule K_{ps} para el AgBr a 25 °C.
c) Calcule ΔG para la disolución del AgBr a 25 °C cuando $[Ag^+] = [Br^-] = 1.00 \times 10^{-5}$ M. ¿Es consistente su resultado con los valores relativos de Q y K_{ps}?

16.111 La dependencia de la constante de equilibrio respecto de la temperatura está dada por la ecuación:

$$\ln K = \frac{-\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S°}{R}$$

donde $\Delta H°$ y $\Delta S°$ se suponen independientes de la temperatura.
a) Deduzca esta ecuación a partir de ecuaciones que aparezcan en este capítulo.
b) Explique cómo se puede usar esta ecuación para determinar valores experimentales de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ a partir de valores de K a diferentes temperaturas.
c) Use esta ecuación para predecir el signo de $\Delta H°$ para una reacción cuya constante de equilibrio aumenta al incrementar la temperatura. La reacción ¿es endotérmica o exotérmica? ¿Su predicción está de acuerdo con el principio de Le Châtelier?

16.112 El punto de ebullición normal del bromo es 58.8 °C y las entropías estándar del líquido y el vapor son: $S°[Br_2(l)] = 152.2$ J/(K · mol); $S°[Br_2(g)] = 245.4$ J/(K · mol). ¿A qué temperatura tiene el bromo una presión de vapor de 227 mm Hg?

16.113 La solubilidad molar del yoduro de plomo es 1.45×10^{-3} M a 20 °C y 6.85×10^{-3} M a 80 °C. ¿Cuáles son los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para la disolución del PbI_2?

$$PbI_2(s) \longrightarrow Pb^{2+}(ac) + 2\,I^-(ac)$$

Puede suponer que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura.

16.114 Use los datos del apéndice B para calcular la constante de equilibrio K para la siguiente reacción a 80 °C:

$$2\,Br^-(ac) + Cl_2(g) \longrightarrow Br_2(l) + 2\,Cl^-(ac)$$

Puede suponer que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura.

16.115 Use los datos del apéndice B para calcular el punto de ebullición normal del disulfuro de carbono (CS_2).

16.116 Un "sensor de humedad" consiste en una pieza cuadrada de cartón que tiene color azul en clima seco y color rojo en clima húmedo. El cambio de color se debe a la reacción:

$$\underset{\text{Azul}}{CoCl_2(s)} + 6\,H_2O(g) \rightleftharpoons \underset{\text{Rojo}}{[Co(H_2O)_6]Cl_2(s)}$$

Para esta reacción a 25 °C, $\Delta H° = -352$ kJ/mol y $\Delta S° = -899$ J/(K·mol). Suponiendo que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ sean independientes de la temperatura, ¿cuál es la presión de vapor del agua (en mm Hg) en equilibrio para la reacción a 35 °C en un día caluroso de verano?

16.117 La siguiente reacción se usa a veces en el laboratorio para generar pequeñas cantidades de oxígeno gaseoso; su $\Delta G° = -225.8$ kJ/mol a 25 °C.

$$2\,KClO_3(s) \longrightarrow 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$$

Use los datos siguientes adicionales, a 25 °C, para calcular la entropía molar estándar, $S°$, del O_2 a 25 °C: $\Delta H°_f(KClO_3) = -397.7$ kJ/mol, $\Delta H°_f(KCl) = -436.7$ kJ/mol, $S°(KClO_3) = 143$ J/(K·mol) y $S°(KCl) = 82.6$ J/(K·mol).

16.118 Para el equilibrio $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$.
a) Use los datos termodinámicos del apéndice B para determinar la temperatura a la cual una mezcla de equilibrio con una presión total de 1.00 atm contendrá el doble de NO_2 que de N_2O_4. Puede usted suponer que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura.
b) ¿A qué temperatura una mezcla en equilibrio con una presión total de 1.00 atm contendrá cantidades iguales de NO_2 y N_2O_4?

PROBLEMAS DE CONCEPTOS MÚLTIPLES

16.119 El sorbitol ($C_6H_{14}O_6$) es una sustancia edulcorante que se usa en alimentos; se prepara mediante la reacción de la glucosa con hidrógeno en presencia de un catalizador:

$$C_6H_{12}O_6(ac) + H_2(g) \longrightarrow C_6H_{14}O_6(ac)$$

¿Cuáles de los siguientes parámetros se afectan por el catalizador?
a) Velocidad de la reacción en sentido directo
b) Velocidad de la reacción inversa
c) Espontaneidad de la reacción
d) $\Delta H°$
e) $\Delta S°$
f) $\Delta G°$
g) Constante de equilibrio
h) Tiempo necesario para alcanzar el equilibrio

16.120 Una mezcla de 14.0 g de N_2 y 3.024 g de H_2 en un recipiente de 5.00 L se calienta a 400 °C. Con los datos del apéndice B, calcule las concentraciones molares de N_2, H_2 y NH_3 en el equilibrio. Suponga que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura; recuerde que el estado estándar de un gas se define en términos de la presión.

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

16.121 Un paso de la síntesis industrial del ácido sulfúrico es la oxidación catalítica del dióxido de azufre:

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$$

a) Una mezcla de 192 g de SO_2, 48.0 g de O_2 y V_2O_5 como catalizador se calienta a 800 K en un recipiente de 15.0 L. Use los datos del apéndice B para calcular las presiones parciales de SO_3, SO_2 y O_2 en el equilibrio. Puede suponer que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura.

b) ¿Aumenta o disminuye el rendimiento del SO_3 al elevar la temperatura de 800 K a 1000 K? Explique por qué.

c) ¿Aumenta o disminuye la presión total al elevar la temperatura de 800 K a 1000 K? Calcule la presión total (en atm) a 1000 K.

16.122 En el acumulador de plomo se usa la reacción:

$$Pb(s) + PbO_2(s) + 2\,H^+(ac) + 2\,HSO_4^-(ac) \longrightarrow 2\,PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l)$$

a) Use los datos del apéndice B para calcular $\Delta G°$ para esta reacción.

b) Calcule ΔG para esta reacción en un día frío de invierno (10 °F) en un acumulador que "se descargó" hasta el punto en que la concentración de ácido sulfúrico sólo es de 0.100 M.

16.123 ¿Cuál es la solubilidad molar del $CaCO_3$ a 50 °C en una disolución que se prepara disolviendo 1.000 L de CO_2 gaseoso (a 20 °C y 731 mm Hg) y 3.335 g de $Ca(OH)_2$ sólido en el agua suficiente para obtener 500.0 mL de disolución a 50 °C? ¿La solubilidad del $CaCO_3$ a 50 °C es mayor o menor que a 25 °C? Explique por qué. Puede suponer que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura.

16.124 Un volumen de 1.00 L de amoniaco gaseoso a 25.0 °C y 744 mm Hg se disolvió en el agua suficiente para obtener 500.0 mL de amoniaco acuoso a 2.0 °C. ¿Cuánto vale K_b para el NH_3 a 2.0 °C y cuál es el pH de la disolución? Puede suponer que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura.

16.125 Considere la siguiente ecuación no balanceada: $I_2(s) \rightarrow I^-(ac) + IO_3^-(ac)$.

a) Balancee la ecuación de esta reacción en disolución básica.

b) Con los datos del apéndice B, y $\Delta G°_f$ para $IO_3^-(ac) = -128.0$ kJ/mol, calcule $\Delta G°$ para la reacción a 25 °C.

c) ¿Esta reacción es espontánea o no espontánea en condiciones estándar?

d) ¿Qué pH se requiere para que la reacción esté en equilibrio a 25 °C cuando $[I^-] = 0.10$ M y $[IO_3^-] = 0.50$ M?

16.126 Se deja reaccionar una mezcla de NO_2 y N_2O_4, cada uno a una presión parcial inicial de 1.00 atm y a una temperatura de 100 °C. Use los datos del apéndice B para calcular la presión parcial de cada gas en el equilibrio. Puede suponer que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura.

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$$

CAPÍTULO

17

Electroquímica



▲ Uno de los principales focos de investigación en el campo de la electroquímica se centra en el desarrollo de celdas de combustible. Este autobús eléctrico no contamina el ambiente, ya que trabaja con hidrógeno comprimido. El único gas que emite es agua.

CONTENIDO

17.1 Celdas galvánicas
17.2 Notación abreviada para celdas galvánicas
17.3 Potenciales de celda y cambios de energía libre para reacciones de celda
17.4 Potenciales estándar de reducción
17.5 Uso de los potenciales estándar de reducción
17.6 Potenciales de celda y composición de la mezcla de reacción: la ecuación de Nernst
17.7 Determinación electroquímica del pH
17.8 Potenciales estándar de celda y constantes de equilibrio
17.9 Baterías
17.10 Celdas de combustible
17.11 Corrosión
17.12 Electrólisis y celdas electrolíticas
17.13 Aplicaciones comerciales de la electrólisis
17.14 Aspectos cuantitativos de la electrólisis
■ *Interludio:* Arte electroquímico

Suministran la corriente eléctrica para que arranquen los automóviles y hacen funcionar una multitud de dispositivos como relojes y cámaras digitales, calculadoras electrónicas, computadoras portátiles, marcapasos cardiacos, radios y teléfonos celulares. Una batería es una *pila electroquímica*, o *celda electroquímica*, un aparato que sirve para convertir la energía química en energía eléctrica, y viceversa. Una batería toma la energía que se desprende de una reacción química espontánea y la utiliza para producir electricidad.

La **electroquímica** es el área de la química que se ocupa de la interconversión de energía química en eléctrica; tiene una importancia enorme en la ciencia y la tecnología modernas, no sólo por las baterías, sino también porque hace posible la fabricación de sustancias y materiales químicos industriales esenciales. Por ejemplo, el hidróxido de sodio, que se usa en la fabricación de papel, textiles, jabones y detergentes, se produce haciendo pasar una corriente eléctrica por una disolución acuosa de cloruro de sodio. El cloro, tan indispensable para la fabricación de plásticos como el cloruro de polivinilo (PVC, por las siglas de poly-vinyl chloride) se obtiene en el mismo proceso. También el aluminio metálico se produce mediante un proceso electroquímico, al igual que el cobre puro que se utiliza en los cables eléctricos.

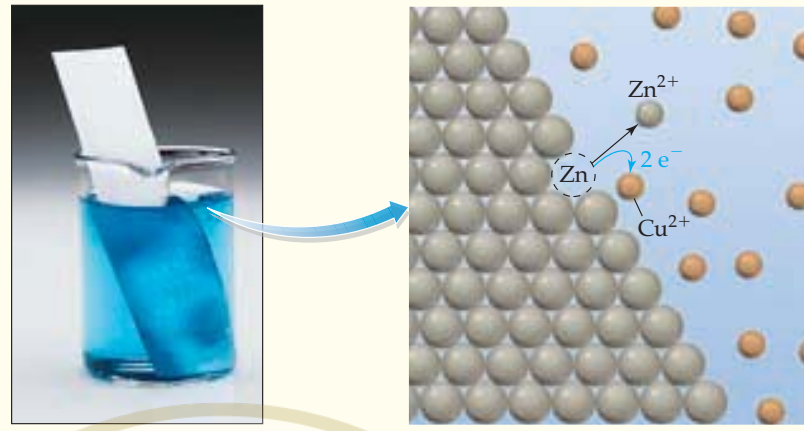
En este capítulo presentaremos los principios que intervienen en el diseño y el funcionamiento de las celdas electroquímicas. Además, exploraremos algunas relaciones importantes entre la electroquímica y la termodinámica.

17.1 CELDAS GALVÁNICAS

Las **celdas electroquímicas** son de dos tipos básicos: las **celdas galvánicas** (llamadas también **celdas voltaicas** mejor conocidas como baterías) y las **celdas electrolíticas** o **cubas electrolíticas**. Los nombres "galvánico" y "voltaico" son en honor de los científicos italianos Luigi Galvani (1737-1798) y Alessandro Volta (1745-1827), quienes efectuaron el trabajo precursor en el campo de la electroquímica. En una celda galvánica, una reacción química espontánea genera una corriente eléctrica. En una celda electrolítica, una corriente eléctrica produce una reacción no espontánea. En consecuencia, los dos tipos son inversos entre sí. En esta sección se explicarán las celdas galvánicas y después se examinarán las celdas electrolíticas. Sin embargo, primero se repasarán algunas de las bases de las reacciones de oxidación-reducción, o redox, que se describieron por primera vez en la sección 4.6.

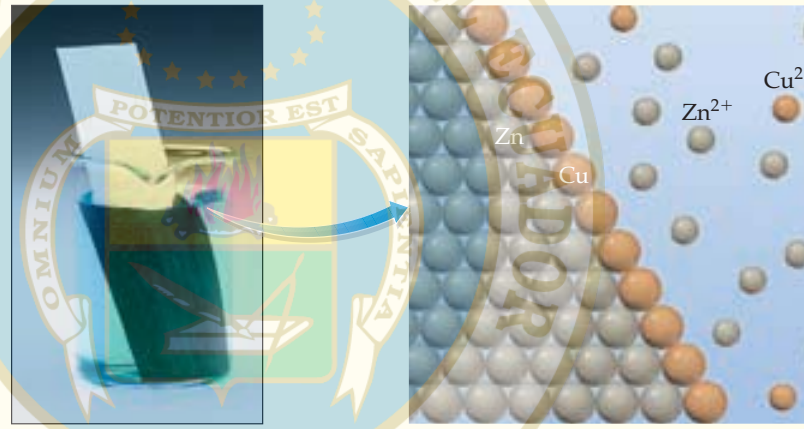
Si se sumerge una placa de cinc (o zinc) metálico en una disolución acuosa de sulfato de cobre, se encontrará que se deposita un sólido de color oscuro en la superficie del cinc y que, en la disolución, lentamente desaparece el color azul característico del ion Cu^{2+} (figura 17.1). Con análisis químicos, se demuestra que

FIGURA 17.1
Reacción redox de cinc metálico con iones Cu^{2+} en disolución acuosa.



En una disolución acuosa de sulfato de cobre, se sumerge una placa de cinc metálico.

Se efectúa la reacción redox en la interfase metal-disolución y se transfieren directamente dos electrones de los átomos de Zn a los iones Cu^{2+}, lo cual produce cobre metálico.



Con el paso del tiempo, aparece un depósito de color oscuro, de cobre metálico, sobre el cinc, y el color azul de la disolución de $Cu^{2+}(ac)$ se desvanece.

el depósito oscuro es cobre metálico finamente dividido y la disolución contiene iones cinc. Por lo tanto, la reacción es

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$$

Es una reacción redox, en la que el Zn se oxida a Zn^{2+} y el Cu^{2+} se reduce a Cu. Recuerde que una *oxidación* es la pérdida de electrones (lo que implica un aumento del número de oxidación) y una *reducción* es la ganancia de electrones (una disminución del número de oxidación).

Se pueden representar los procesos de oxidación y reducción en la reacción separando el proceso total en **medias reacciones**, una que representa la reacción de oxidación, y la otra, la de reducción:

Media reacción de oxidación: $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2\,e^-$

Media reacción de reducción: $Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$

Se dice que el Cu^{2+} es el *agente oxidante* porque, para ganar electrones del Zn, provoca la oxidación de Zn a Zn^{2+}. De igual modo, se dice que el Zn es el *agente reductor* porque, al perder electrones que van al Cu^{2+}, ocasiona la reducción del Cu^{2+} a Cu.

Si la reacción se realiza como muestra la figura 17.1, los electrones se transfieren en forma directa del Zn al Cu^{2+} y la entalpía de la reacción se libera a los alrededores, en forma de calor. Sin embargo, si la reacción se efectúa usando la celda electroquímica representada en la figura 17.2, algo de la energía química liberada por la reacción se convierte en energía eléctrica, que puede utilizarse para encender un foco o hacer trabajar un motor eléctrico.

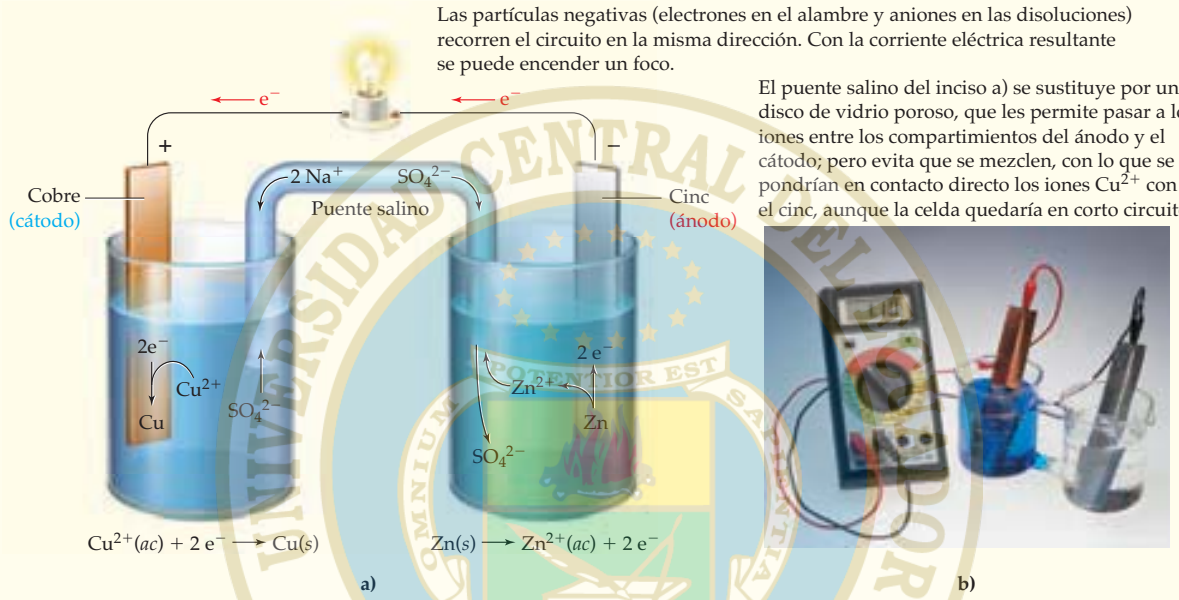


FIGURA 17.2
a) Una celda galvánica que usa la oxidación de cinc metálico a iones Zn^{2+} y la reducción de iones Cu^{2+} a cobre metálico. **b)** Una pila Daniell funcionando. El foco del inciso a) se sustituyó por un voltímetro digital (más explicaciones en la sección 17.3).

El aparato que muestra la figura 17.2 es un tipo de celda galvánica llamada *pila de Daniell*, por John Frederick Daniell, químico inglés que la inventó en 1836. Consiste en dos *medias celdas* separadas: un vaso que contiene una placa de cinc sumergida en una disolución acuosa de sulfato de cinc y un segundo vaso con una placa de cobre que se sumerge en sulfato de cobre acuoso. A las placas de cinc y cobre se les llama **electrodos** y se conectan con un alambre eléctrico. Además, las dos disoluciones se conectan por un **puente salino**, que es un tubo en U que contiene un gel que permite el paso de una disolución de un electrolito inerte, como Na_2SO_4. Los iones del electrolito inerte no reaccionan con los demás iones en las disoluciones, ni se oxidan ni se reducen en los electrodos.

La reacción que se efectúa en una pila de Daniell es la misma que ocurre cuando el Zn reacciona directamente con Cu^{2+}, pero ahora, como el Zn metálico y los iones Cu^{2+} están en compartimientos separados, los electrones se transfieren del Zn al Cu^{2+} a través del alambre. En consecuencia, las medias reacciones de oxidación y reducción se llevan a cabo en electrodos separados, mientras que una corriente eléctrica pasa por el alambre. Los electrones no se transfieren por la disolución, porque el alambre metálico es mucho mejor conductor de electrones que el agua.

El electrodo donde se realiza la oxidación se llama **ánodo** (en este ejemplo, la placa de cinc) y el electrodo donde se efectúa la reducción, **cátodo** (la placa de cobre). Se suman las

medias reacciones, la del ánodo y la del cátodo, para obtener la reacción total o global en la celda:

Media reacción en el ánodo (oxidación):	$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2\,e^-$
Media reacción en el cátodo (reducción):	$Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$
Reacción global en la celda:	$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$

Es necesario el puente salino para completar el circuito eléctrico. Sin éste, la disolución en el compartimiento del ánodo se cargaría positivamente, al aparecer en ella iones de Zn^{2+}, y la disolución en el compartimiento del cátodo se cargaría negativamente, al eliminar de ella los iones Cu^{2+}. Debido a un desbalance de cargas, las reacciones en los electrodos rápidamente se detendrían, lo mismo que el flujo de electrones por el alambre.

Con el puente salino en su lugar, se mantiene la neutralidad eléctrica en ambos compartimientos gracias al flujo de iones. Los aniones (en este caso, SO_4^{2-}) atraviesan el puente salino del compartimiento del cátodo al del ánodo; en tanto que los cationes se dirigen por el puente salino del compartimiento del ánodo al del cátodo. Para la celda que muestra la figura 17.2, los iones Na^+ salen del puente salino y entran al compartimiento del cátodo; mientras que los iones Zn^{2+} van al puente salino desde el compartimiento del ánodo. El ánodo y el cátodo deben sus nombres a la dirección de flujo de iones entre los dos compartimientos: los *aniones* van hacia el *ánodo*, y los *cationes* van hacia el *cátodo*.

En general, los electrodos de las celdas galvánicas comerciales se identifican con los signos más (+) y menos (−), aunque la magnitud de la carga real en los electrodos es infinitesimalmente pequeña y el signo de la carga asociada con cada electrodo depende del punto de vista. Desde la perspectiva del alambre, el ánodo se ve negativo, porque sale de él una corriente de electrones con carga negativa. Sin embargo, desde la perspectiva de la disolución, el ánodo parece positivo, porque sale de él una corriente de iones Zn^{2+} con carga positiva. Como las celdas galvánicas se usan para suministrar corriente eléctrica a un circuito externo, tiene sentido adoptar la perspectiva del alambre. En consecuencia, se considerará que el ánodo es el electrodo negativo (−) y que el cátodo es el electrodo positivo (+). Así, los electrones atraviesan el circuito externo desde el electrodo negativo, donde se producen por la media reacción anódica, hacia el electrodo positivo, donde se consumen por la media reacción catódica.

Ánodo:
- Es donde ocurre la oxidación
- Es donde se producen los electrones
- Es hacia donde se dirigen los aniones
- Tiene un signo negativo

Cátodo:
- Es donde sucede la reducción
- Es donde se consumen los electrones
- Es hacia donde se dirigen los cationes
- Tiene un signo positivo



¿Por qué los aniones se mueven hacia el ánodo? ¿No deberían ser repelidos los iones negativos por la carga negativa del ánodo? La respuesta es que la carga negativa del ánodo está blindada por los cationes Zn^{2+} que lo rodean, los cuales entran a la disolución desde la superficie del electrodo cuando se oxida el cinc. Desde la perspectiva de los

aniones, la disolución en torno al ánodo "parece" positiva, por lo que los aniones se mueven hacia el ánodo para neutralizar la carga positiva de los cationes Zn^{2+} (figura 17.3).

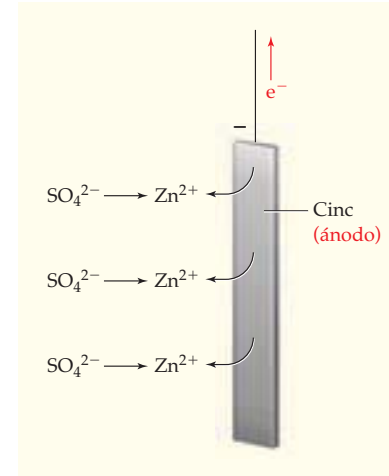


FIGURA 17.3
Los aniones se mueven hacia el ánodo para neutralizar la carga positiva de los cationes producidos en la disolución al oxidarse el cinc metálico.

EJEMPLO RESUELTO 17.1

DISEÑO DE UNA CELDA GALVÁNICA

Diseñar una celda galvánica que use la reacción redox

$$Fe(s) + 2\,Fe^{3+}(ac) \longrightarrow 3\,Fe^{2+}(ac)$$

Identificar las medias reacciones anódica y catódica, luego hacer un esquema del experimento. Identificar, asimismo, al ánodo y al cátodo, indicar la dirección de flujo de electrones y del flujo de iones, así como identificar el signo de cada electrodo.

ESTRATEGIA

Primero, hay que separar la reacción global de la celda en medias reacciones anódica (oxidación) y catódica (reducción). Después, montar dos medias celdas que usen esas medias reacciones y conectarlas con un alambre y un puente salino.

SOLUCIÓN

En la reacción global de la celda, el hierro metálico se oxida a iones hierro(II) y los iones de hierro(III) se reducen a iones de hierro(II). Por consiguiente, las reacciones de media celda son

Ánodo (oxidación): $Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + 2\,e^-$

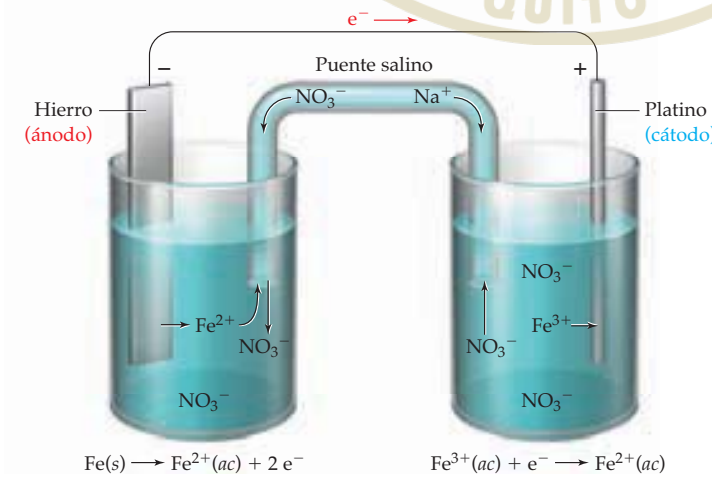
Cátodo (reducción): $2 \times [Fe^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(ac)]$

Reacción global de la celda: $Fe(s) + 2\,Fe^{3+}(ac) \longrightarrow 3\,Fe^{2+}(ac)$

La media reacción del cátodo se multiplica por un factor de 2, para que se sumen las dos medias reacciones y resulte la reacción global de la celda. Siempre que se sumen las medias reacciones, deben anularse los electrones. En la reacción global, no deben aparecer electrones, porque todos los que pierde el agente reductor los gana el agente oxidante.

Abajo se muestra un posible experimento. El compartimiento del ánodo consiste en un electrodo de hierro metálico sumergido en una disolución acuosa de $Fe(NO_3)_2$. Sin embargo, observe que se puede usar cualquier electrolito inerte para conducir la corriente en el compartimiento del ánodo; no necesita estar presente el Fe^{2+} al principio, porque no es un reactivo en la media reacción anódica.

Como el Fe^{3+} sí es un reactivo en la media reacción catódica, el $Fe(NO_3)_3$ sería un buen electrolito en el compartimiento del cátodo. El cátodo puede ser cualquier conductor eléctrico que no reaccione con los iones en la disolución. Un electrodo inerte de uso común es un alambre de platino; sin embargo, no se debe usar hierro metálico porque reaccionaría directamente con Fe^{3+}, poniendo la celda en cortocircuito. El puente salino contiene $NaNO_3$, aunque serviría cualquier electrolito inerte. Los electrones pasan por el alambre, del ánodo de hierro (−) al cátodo de platino (+). Los aniones pasan del compartimiento del cátodo hacia el ánodo, mientras que los cationes se dirigen del compartimiento del ánodo hacia el cátodo.



PROBLEMA 17.1 Describa una celda galvánica que use la reacción

$$2\,Ag^+(ac) + Ni(s) \longrightarrow 2\,Ag(s) + Ni^{2+}(ac)$$

Identifique las medias reacciones anódica y catódica, luego dibuje un esquema del experimento. Indique el ánodo y el cátodo, la dirección del flujo de electrones e iones, así como el signo de cada electrodo.

17.2 NOTACIÓN ABREVIADA PARA CELDAS GALVÁNICAS

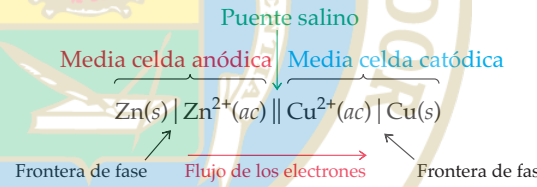
Más que describir una celda galvánica con palabras, conviene usar una notación abreviada para representarla. Para la celda de Daniell de la figura 17.2, que usa la reacción

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$$

se puede escribir la siguiente expresión:

$$Zn(s)|Zn^{2+}(ac)||Cu^{2+}(ac)|Cu(s)$$

En esta notación, una raya vertical única (|) representa una frontera de fase, como la que hay entre un electrodo sólido y una disolución acuosa, mientras que la línea vertical doble (||) indica un puente salino. La notación abreviada para la media celda anódica siempre se escribe al lado izquierdo del símbolo de puente salino, por lo que a la derecha está la notación abreviada para la media celda catódica. Los electrodos se colocan en la extrema izquierda (ánodo) y en la extrema derecha (cátodo); en tanto que los reactivos de cada media celda siempre se anotan primero, seguidos por los productos. Con estas convenciones arbitrarias, los electrones se mueven a través del circuito externo de izquierda a derecha (del ánodo al cátodo). Al leer la notación abreviada, se sugiere la reacción global de la celda: el Zn se oxida a Zn^{2+} y el Cu^{2+} se reduce a Cu.



Para la celda galvánica en el ejemplo resuelto 17.1, basada en la reacción

$$Fe(s) + 2\,Fe^{3+}(ac) \longrightarrow 3\,Fe^{2+}(ac)$$

la notación abreviada es

$$Fe(s)|Fe^{2+}(ac)||Fe^{3+}(ac), Fe^{2+}(ac)|Pt(s)$$

La notación abreviada para la media celda catódica incluye tanto al reactivo (Fe^{3+}) como al producto (Fe^{2+}), pero también al electrodo (Pt). Los dos iones $Fe^{3+}(ac)$ y $Fe^{2+}(ac)$ están separados por una coma, no por una línea vertical, porque están en la misma fase.

La notación para una celda que contenga un gas tiene una línea vertical adicional, porque está presente una fase adicional. Entonces, la notación

$$Cu(s)|Cu^{2+}(ac)||Cl_2(g)|Cl^-(ac)|C(s)$$

especifica una celda donde el cobre se oxida a Cu^{2+}, en un ánodo de cobre, y el Cl_2 gaseoso se reduce a Cl^-, en el cátodo de grafito (carbono). La reacción de la celda es

$$Cu(s) + Cl_2(g) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2\,Cl^-(ac)$$

En una notación más detallada, se debe incluir las concentraciones para los iones y las presiones para los gases, como en la siguiente:

$$Cu(s)|Cu^{2+}(1.0\ M)||Cl_2(1\ atm)|Cl^-(1.0\ M)|C(s)$$

EJEMPLO RESUELTO 17.2

INTERPRETACIÓN DE LA NOTACIÓN ABREVIADA PARA UNA CELDA GALVÁNICA

Dada la siguiente notación abreviada

$$Pt(s)|Sn^{2+}(ac), Sn^{4+}(ac)||Ag^{+}(ac)|Ag(s)$$

escriba una ecuación balanceada para la reacción de celda, luego describa brevemente la celda.

ESTRATEGIA

Las medias reacciones de celda se obtienen simplemente leyendo la notación abreviada. Para establecer la ecuación balanceada de la celda para esa reacción, habrá que sumar las dos medias reacciones, después de multiplicar cada una por un factor adecuado, para que los electrones se anulen. La notación abreviada indica que el ánodo está en la extrema izquierda, el cátodo está en la extrema derecha, y los reactivos en los compartimientos de media celda.

SOLUCIÓN

Como el ánodo aparece siempre en la izquierda, en la notación abreviada, la media reacción anódica (oxidación) es

$$Sn^{2+}(ac) \longrightarrow Sn^{4+}(ac) + 2\,e^{-}$$

El electrodo de platino es inerte, y sólo sirve para conducir electrones. La media reacción catódica (de reducción) es

$$2 \times [Ag^{+}(ac) + e^{-} \longrightarrow Ag(s)]$$

La media reacción catódica se multiplicó por un factor de 2, para que los electrones se anulen al sumar las dos medias reacciones y obtener así la reacción de la celda:

$$Sn^{2+}(ac) + 2\,Ag^{+}(ac) \longrightarrow Sn^{4+}(ac) + 2\,Ag(s)$$

La celda está formada por un ánodo de alambre de platino, sumergido en una disolución de Sn^{2+}; por ejemplo, de $Sn(NO_3)_2(ac)$, y un cátodo de plata sumergido en una disolución de Ag^{+}; por ejemplo, $AgNO_3(ac)$. Como de costumbre, las medias celdas anódica y catódica deben conectarse con un alambre y un puente salino que contenga iones inertes.

Aunque la media celda anódica siempre aparece a la izquierda en la notación abreviada, su ubicación en el esquema de una celda es arbitraria. Eso significa que no es posible inferir cuál electrodo es el ánodo y cuál es el cátodo, sólo por el lugar de los electrodos en el dibujo de una celda. Se deben identificar los electrodos deduciendo cuál es la media reacción de oxidación o la de reducción.

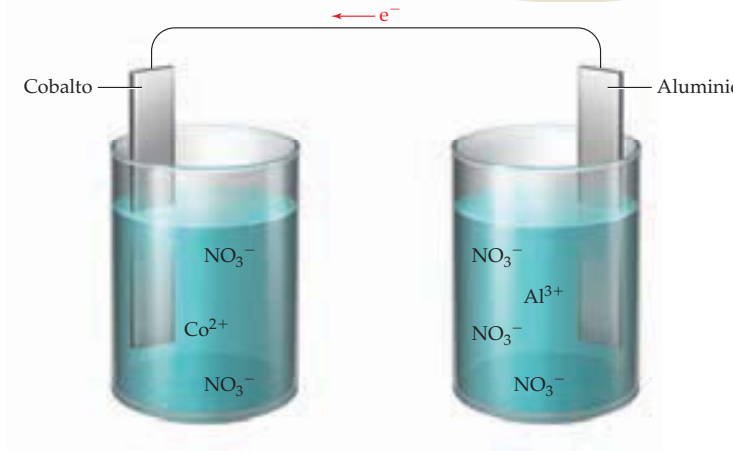
PROBLEMA 17.2 Escriba una ecuación balanceada para la reacción global de celda, luego describa brevemente una celda galvánica representada por la siguiente notación abreviada:

$$Pb(s)|Pb^{2+}(ac)||Br_2(l)|Br^{-}(ac)|Pt(s)$$

PROBLEMA 17.3 Escriba la notación abreviada para una celda galvánica que use la reacción

$$Fe(s) + Sn^{2+}(ac) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + Sn(s)$$

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 17.4 Para la siguiente celda galvánica:



a) Complete la figura agregándole todos los componentes necesarios, para que la celda funcione.
b) Indique cuál es el ánodo y cuál el cátodo, luego la dirección del flujo o movimiento de los iones.
c) Escriba una ecuación balanceada para la reacción de celda.
d) Escriba la notación abreviada para la celda.

17.3 POTENCIALES DE CELDA Y CAMBIOS DE ENERGÍA LIBRE PARA REACCIONES DE CELDA

Regresemos a la celda de Daniell que se muestra en la figura 17.2, para encontrar una medida eléctrica de la tendencia para que ocurra una reacción de celda. Los electrones se mueven por el circuito externo, del ánodo de cinc al cátodo de cobre, porque tienen menor energía cuando están en el cobre que en el cinc. La fuerza que impulsa a los electrones cargados negativamente, alejándolos del ánodo (electrodo −), y atrayéndolos hacia el cátodo (electrodo +), es un potencial eléctrico llamado **fuerza electromotriz (fem)**, que también se conoce como **potencial de celda (*E*)** o **tensión** o **voltaje de celda**. La unidad del SI de potencial eléctrico es el voltio (V), y el potencial de una celda galvánica se define como cantidad positiva.

La relación entre el voltio y las unidades del SI de energía (joule, J) y de carga eléctrica (coulombio, C) se define con la ecuación

$$1\,\text{J} = 1\,\text{C} \times 1\,\text{V}$$

donde 1 C es la carga que se transfiere cuando una corriente de un ampere (A) pasa durante un segundo (s). Como 1 watt es 1 J/s, la corriente que pasa por un foco doméstico de 100 W es de aproximadamente 1 A, lo cual significa que la carga eléctrica de los electrones que pasan por el foco en 1 s es de 1 C. Cuando pasa 1 C de carga entre dos electrodos, cuyo potencial eléctrico difiere en 1 V, se libera en la celda 1 J de energía, que se puede usar para efectuar trabajo eléctrico.

Un potencial de celda se mide con un instrumento llamado *voltímetro* (figura 17.2b), diseñado para indicar una cantidad positiva cuando sus terminales + y − se conectan con los electrodos + (cátodo) y − (ánodo) de la celda, respectivamente. Así, las conexiones entre el voltímetro y la celda necesarias para obtener una indicación positiva son las que determinan cuál electrodo es el ánodo y cuál es el cátodo.

Ya se explicaron dos medidas cuantitativas de la tendencia de una reacción química para llevarse a cabo: el potencial de celda E, que es una cantidad electroquímica, y el **cambio de energía libre ΔG**, que es una cantidad termoquímica (sección 16.7). Los valores de ΔG y E son directamente proporcionales, y se relacionan con la ecuación

$$\Delta G = -nFE$$

donde n son los moles de electrones trasferidos en la reacción y F es el **faraday**, o **constante de Faraday**, que es la carga eléctrica en un mol de electrones (96,485 C/mol e−). En nuestros cálculos, redondearemos el valor de F a tres cifras significativas:

$$F = 96{,}500\ \text{C/mol e}^-$$

El faraday debe su nombre a Michael Faraday (1791-1867), científico inglés del siglo XIX que estableció las bases para la comprensión actual de la electricidad.

Vale la pena destacar dos características de la ecuación $\Delta G = -nFE$: las unidades y el signo menos. Al multiplicar la carga transferida (nF) en coulombios por el potencial de celda (E) en voltios, se obtiene una energía (ΔG) en joules, de acuerdo con la relación 1 J = 1 C × 1 V. Se requiere el signo menos porque E y G son de signos contrarios: la reacción espontánea en una celda galvánica posee potencial de celda positivo, pero una carga negativa de energía libre (sección 16.7).

Más adelante, en este capítulo, veremos, que los potenciales de celdas, y los cambios de energía libre dependen de la composición de la mezcla de reacción. El **potencial estándar de celda $E°$** es el potencial cuando reactivos y productos están en sus estados estándar: los solutos a concentraciones 1 M, los gases a la presión parcial de 1 atm, los sólidos y los

Recuerde...
Si el **cambio de energía libre ΔG** de una reacción es negativo, la reacción es espontánea. Cuanto mayor sea el valor negativo de ΔG, mayor será la tendencia para que suceda la reacción. (Sección 16.7)

líquidos en forma pura, con todos ellos a una temperatura especificada, que suele ser de 25 °C. Por ejemplo, $E°$ para la reacción

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s) \qquad E° = 1.10\ V$$

es el potencial de celda, medido a 25 °C, para una celda que tiene electrodos metálicos de Zn y Cu puros y concentraciones 1 M de Zn^{2+} y Cu^{2+}.

El cambio de energía libre estándar y el potencial estándar de celda se relacionan con la ecuación

$$\Delta G° = -nFE°$$

Como $\Delta G°$ y $E°$ son directamente proporcionales, se considera que un voltímetro es un "medidor de energía libre". Cuando un voltímetro mide $E°$, indirectamente mide también $\Delta G°$.

EJEMPLO RESUELTO 17.3

CÁLCULO DEL CAMBIO DE ENERGÍA LIBRE ESTÁNDAR A PARTIR DE UN POTENCIAL ESTÁNDAR DE CELDA

El potencial estándar de celda a 25 °C es de 1.10 V para la reacción

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$$

Calcule el cambio de energía estándar libre para esta reacción a 25 °C.

ESTRATEGIA

Para calcular $\Delta G°$, usaremos la ecuación $\Delta G° = -nFE°$, donde se infiere n a partir de la ecuación química balanceada, F es 96,500 C/mol de e^- y $E°$ está dado.

SOLUCIÓN

Dos moles de electrones se transfieren del Zn al Cu^{2+} en esta reacción, por lo que $n = 2$ moles de e^-, en tanto el cambio de energía estándar libre es

$$\Delta G° = -nFE° = -(2\ \text{moles e}^-)\left(\frac{96{,}500\ \text{C}}{\text{mol e}^-}\right)(1.10\ \text{V})\left(\frac{1\ \text{J}}{1\ \text{C}\cdot\text{V}}\right)$$
$$= -212{,}000\ \text{J} = -212\ \text{kJ}$$

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

F es aproximadamente 10^5 C/mol e^- y $E°$ es aproximadamente 1 V; entonces, $\Delta G° = -nFE°$ es aproximadamente $-(2\ \text{moles e}-)(10^5\ \text{C/mol e}-)(1\ \text{V}) = -2 \times 10^5$ J, o -200 kJ. La estimación y el resultado obtenido concuerdan. Observe que $\Delta G°$ es negativo, como debe esperarse para una reacción espontánea.

PROBLEMA 17.5 El potencial estándar de celda a 25 °C, para la reacción, es 0.92 V

$$Al(s) + Cr^{3+}(ac) \longrightarrow Al^{3+}(ac) + Cr(s)$$

¿Cuál es el cambio de energía estándar libre para esta reacción a 25 °C?

17.4 POTENCIALES ESTÁNDAR DE REDUCCIÓN

El potencial estándar de cualquier celda galvánica es la suma de los potenciales estándar de media celda, para la oxidación en el ánodo y la reducción en el cátodo:

$$E°_{celda} = E°_{ox} + E°_{red}$$

Por ejemplo, imagine una celda en que el H_2 gaseoso se oxida a iones H^+ en el ánodo y los iones Cu^{2+} se reducen a cobre metálico en el cátodo (figura 17.4):

Ánodo (oxidación): $H_2(g) \longrightarrow 2\,H^+(ac) + 2\,e^-$

Cátodo (reducción): $Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$

Reacción global en la celda: $H_2(g) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow 2\,H^+(ac) + Cu(s)$

[Aquí se representa al protón hidratado por $H^+(ac)$ y no por $H_3O^+(ac)$ porque, en este caso, interesa la transferencia de electrones y no la transferencia de protones, como en el

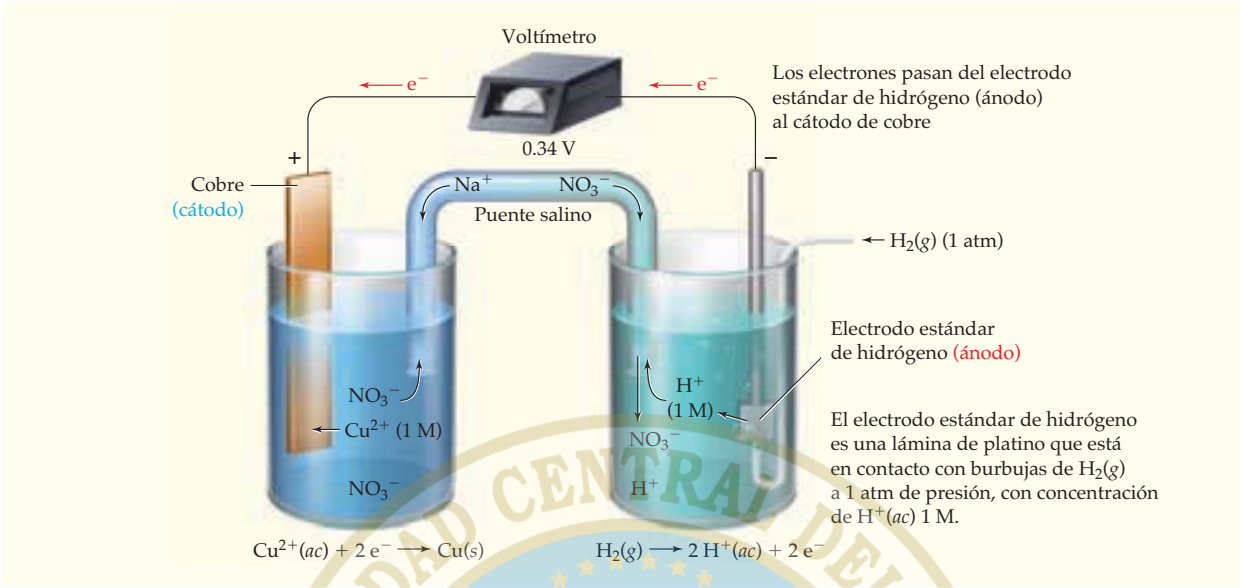


FIGURA 17.4
Una celda galvánica formada por una media celda $Cu^{2+}(1\ M)/Cu$ y un electrodo estándar de hidrógeno (eeh). El potencial de celda medido a 25 °C es de 0.34 V.

capítulo 14.] El potencial estándar de esta celda es de 0.34 V a 25 °C; mide la suma de las tendencias de reacción de las medias celdas de oxidación y reducción.

$$E°_{\text{celda}} = E°_{\text{ox}} + E°_{\text{red}} = E°_{H_2 \rightarrow H^+} + E°_{Cu^{2+} \rightarrow Cu} = 0.34\ \text{V}$$

Si se pudieran determinar los valores de $E°$ para las medias reacciones individuales, se lograrían combinar para obtener los valores de $E°$ para una gran cantidad de reacciones de celda. Desafortunadamente no es posible medir el potencial de un único electrodo; sólo se puede medir una *diferencia* de potencial, con un voltímetro entre *dos* electrodos. Sin embargo, es posible desarrollar un conjunto de potenciales estándar de media celda, lo que se logra seleccionando una media celda estándar arbitraria como punto de referencia, a la que se le asigna un potencial arbitrario para después expresar el potencial de todas las demás medias celdas, en relación con la media celda de referencia. Recuerde que ese mismo método se usó en la sección 8.10 para determinar **entalpías estándar de formación, $\Delta H°_f$**.

Para definir un "nivel del mar" electroquímico, los químicos han seleccionado como referencia una media celda llamada **electrodo estándar de hidrógeno**, que se muestra en la figura 17.4. Está formado por un electrodo de platino en contacto con H_2 gaseoso y iones H^+ acuosos en condiciones de estado estándar [$H_2(g)$ a 1 atm, $H^+(ac)$ 1 M, 25 °C]. La media reacción correspondiente, escrita en ambas direcciones, tiene asignado el potencial arbitrario exactamente igual a 0 V:

$$2\ H^+(ac, 1\ M) + 2\ e^- \longrightarrow H_2(g, 1\ \text{atm}) \qquad E° = 0\ \text{V}$$
$$H_2(g, 1\ \text{atm}) \longrightarrow 2\ H^+(ac, 1\ M) + 2\ e^- \qquad E° = 0\ \text{V}$$

Con esta elección de electrodo estándar de referencia, todo el potencial de la celda

$$Pt(s)|H_2(1\ \text{atm})|H^+(1\ M)||Cu^{2+}(1\ M)|Cu(s)$$

se le puede atribuir a la media celda Cu^{2+}/Cu:

$$E°_{\text{celda}} = E°_{H_2 \rightarrow H^+} + E°_{Cu^{2+} \rightarrow Cu} = 0.34\ \text{V}$$
$$\uparrow \qquad\qquad \uparrow \qquad\qquad \uparrow$$
$$0.34\ \text{V} \qquad 0\ \text{V} \qquad 0.34\ \text{V}$$

Recuerde...

La **entalpía estándar de formación** de una sustancia se expresa en relación con una referencia arbitraria de $\Delta H°_f$ = 0 kJ/mol para los elementos en sus estados estándar.

(Sección 8.10)

Como la media reacción Cu^{2+}/Cu es una reducción, el potencial de media celda correspondiente, $E° = 0.34$ V, se conoce como **potencial estándar de reducción:**

$$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad \text{Potencial estándar de reducción: } E° = 0.34\ V$$

En una celda donde se efectúe esta reacción en dirección contraria, el potencial correspondiente de media celda tiene la misma magnitud, pero signo contrario:

$$Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \qquad E° = -0.34\ V$$

Siempre que se invierte la dirección de una media reacción, también debe invertirse el signo de $E°$. Así, el potencial estándar para una media reacción de oxidación es el negativo del potencial estándar de reducción.

Los potenciales estándar de otras medias celdas se determinan en forma sencilla haciendo celdas galvánicas, en las que cada media celda de interés esté apareada con el electrodo de hidrógeno estándar. Por ejemplo, para determinar el potencial de una media celda formada por un electrodo de cinc, sumergido en una disolución de Zn^{2+} 1 M, se construiría la celda que muestra la figura 17.5. Las conexiones del voltímetro con el electrodo, necesarias para obtener una indicación positiva en el aparato (0.76 V), muestran que el electrodo de cinc es el ánodo y que el electrodo estándar de hidrógeno es el cátodo. Por consiguiente, las reacciones de media celda involucran la oxidación del Zn y la reducción del H^+. De igual manera se podría identificar la dirección de las medias reacciones, viendo que la concentración de H^+ decrece a medida que avanza la reacción de celda.

Ánodo (oxidación) $\qquad Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2\,e^- \qquad E° = ?$

Cátodo (reducción) $\qquad 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) \qquad E° = 0\ V$

Reacción global en la celda: $\qquad Zn(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g) \qquad E° = 0.76\ V$

Como los potenciales de media celda deben sumarse para obtener el potencial total de la celda, el valor de $E°$ para la oxidación de Zn a Zn^{2+} debe ser 0.76 V; el potencial estándar de *reducción* para la media celda Zn^{2+}/Zn es, por consiguiente, −0.76 V.

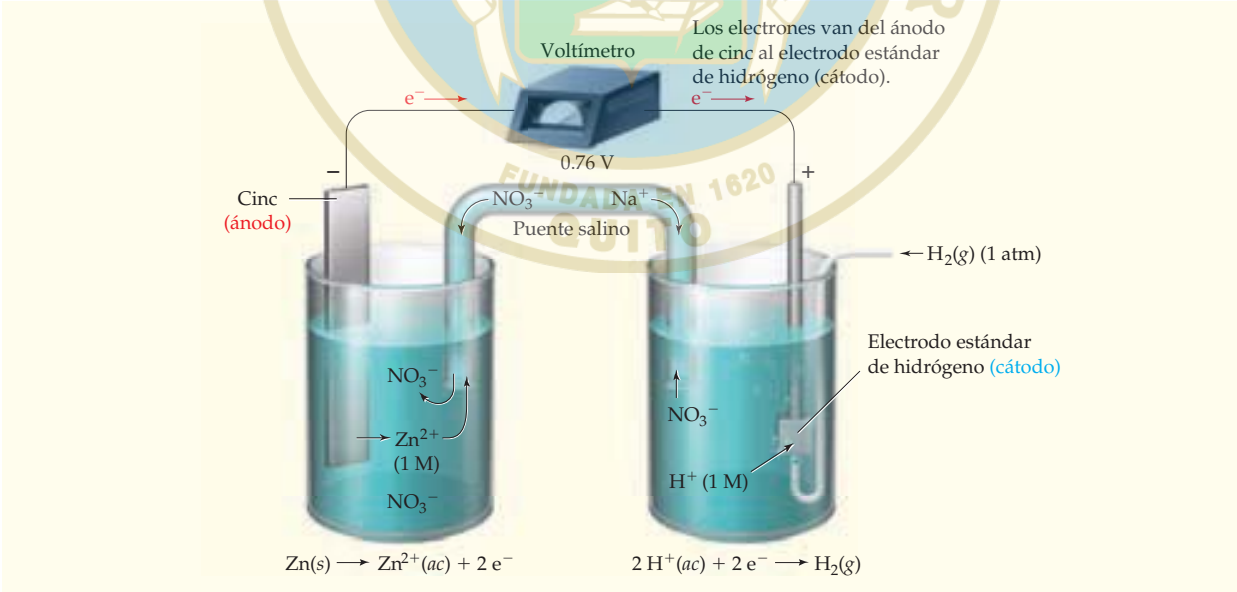


FIGURA 17.5
Celda galvánica formada por una media celda de Zn/Zn^{2+} (1 M) y un electrodo estándar de hidrógeno. El potencial estándar de la celda medido a 25 °C es de 0.76 V.

También se podría haber calculado el potencial estándar para la media celda Zn^{2+}/Zn, a partir del potencial estándar observado de la celda de Daniell (1.10 V) y el potencial estándar de reducción para la media celda Cu^{2+}/Cu (0.34 V):

Ánodo (oxidación):	$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2\,e^-$	$E° = ?$
Cátodo (reducción):	$Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$	$E° = 0.34$ V
Reacción global en la celda:	$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$	$E° = 1.10$ V

Como 1.10 V = 0.76 V + 0.34 V, de nuevo se llegaría a la conclusión de que el valor de $E°$ para la oxidación de Zn a Zn^{2+} es 0.76 V, y que el potencial estándar de reducción para la media celda Zn^{2+}/Zn es, entonces, −0.76 V.

Con experimentos como los que acabamos de describir se han determinado cientos de potenciales de media celda. En la tabla 17.1 se presenta una lista breve, en tanto que en el apéndice D aparece una tabla más completa. Se observan las siguientes convenciones cuando se forma una tabla de potenciales de media celda:

- *Las reacciones de media celda se escriben como reducciones*, no como oxidaciones. Eso equivale a que los agentes oxidantes y los electrones están en el lado izquierdo de cada media reacción; mientras los agentes reductores están en el lado derecho.
- *Los potenciales de media celda de la lista son potenciales de reducción estándar*, que también se llaman **potenciales estándar de electrodo.**
- *Las medias reacciones en la lista están ordenadas en orden decreciente de su potencial estándar de reducción,* es decir, de acuerdo con la tendencia decreciente a efectuarse hacia la derecha y por tendencia creciente a efectuarse en dirección contraria. En consecuencia,

TABLA 17.1 Potenciales de reducción estándar a 25 °C

Media reacción de reducción	$E°$ (V)
Agente oxidante más fuerte	Agente reductor más débil
$F_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,F^-(ac)$	2.87
$H_2O_2(ac) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$	1.78
$MnO_4^-(ac) + 8\,H^+(ac) + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4\,H_2O(l)$	1.51
$Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(ac)$	1.36
$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\,H^+(ac) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 7\,H_2O(l)$	1.33
$O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$	1.23
$Br_2(ac) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Br^-(ac)$	1.09
$Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	0.80
$Fe^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(ac)$	0.77
$O_2(g) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow H_2O_2(ac)$	0.70
$I_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-(ac)$	0.54
$O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(ac)$	0.40
$Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.34
$Sn^{4+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Sn^{2+}(ac)$	0.15
$2\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$	0
$Pb^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$	−0.13
$Ni^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Ni(s)$	−0.26
$Cd^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Cd(s)$	−0.40
$Fe^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s)$	−0.45
$Zn^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s)$	−0.76
$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(ac)$	−0.83
$Al^{3+}(ac) + 3\,e^- \longrightarrow Al(s)$	−1.66
$Mg^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Mg(s)$	−2.37
$Na^+(ac) + e^- \longrightarrow Na(s)$	−2.71
$Li^+(ac) + e^- \longrightarrow Li(s)$	−3.04
Agente oxidante más débil	Agente reductor más fuerte

los agentes oxidantes más fuertes están en la parte superior izquierda de la tabla (F_2, H_2O_2, MnO_4^-, etcétera); mientras que los agentes reductores más fuertes están en la parte inferior derecha de la tabla (Li, Na, Mg, etcétera).

Al seleccionar $E° = 0$ V para el electrodo de hidrógeno estándar, se obtienen los potenciales de reducción estándar, que van desde + 3 V hasta − 3 V.

Observe cómo el orden de las medias reacciones en la tabla 17.1 corresponde a su orden en la serie de actividades de la tabla 4.3 (página 123). Los metales más activos están en la parte superior de la serie de actividades y tienen potenciales de oxidación más positivos, por lo que sus potenciales estándar de reducción son más negativos.

▸ **PROBLEMA 17.6** El potencial estándar para la siguiente celda galvánica es de 0.92 V:

$$Al(s)|Al^{3+}(ac)||Cr^{3+}(ac)|Cr(s)$$

Busque el potencial estándar de reducción para la media celda Al^{3+}/Al en la tabla 17.1 y calcule el potencial estándar de reducción para la media celda Cr^{3+}/Cr.

17.5 USO DE POTENCIALES ESTÁNDAR DE REDUCCIÓN

Una tabla de potenciales estándar de reducción resume una gran cantidad de información química en un espacio muy reducido. Además, permite ordenar agentes oxidantes o reductores por su fuerza creciente, así como determinar la espontaneidad o no espontaneidad de miles de reacciones redox. Por ejemplo, suponga que la tabla sólo contuviera 100 medias reacciones. Cada media reacción de reducción puede asociarse con cualquier media reacción de oxidación, de las 99 restantes, para dar un total de $100 \times 99 = 9900$ reacciones de celda. Al calcular los valores de $E°$ para esas reacciones de celda, se vería que la mitad de ellas son espontáneas y la otra mitad no (¿puede ver usted por qué?).

Para ilustrar el uso de los valores tabulados de $E°$, se calculará $E°$ para la oxidación de $Zn(s)$ por $Ag^+(ac)$:

$$2\,Ag^+(ac) + Zn(s) \longrightarrow 2\,Ag(s) + Zn^{2+}(ac)$$

Primero se encuentran las medias reacciones relevantes en la tabla 17.1 y se escriben en la dirección adecuada para la reducción de Ag^+ y la oxidación de Zn. Después, se suman las medias reacciones para obtener la reacción global. Sin embargo, antes de sumar, hay que multiplicar la media reacción Ag^+/Ag por un factor de 2 para que se anulen los electrones:

Reducción:	$2 \times [Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s)]$	$E° = 0.80$ V
Oxidación:	$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2\,e^-$	$E° = -(-0.76\text{ V})$
Reacción global:	$2\,Ag^+(ac) + Zn(s) \longrightarrow 2\,Ag(s) + Zn^{2+}(ac)$	$E° = 1.56$ V

A continuación se tabulan los valores de $E°$ para las medias reacciones, pero hay que tomar en cuenta que $E°$ para la oxidación del cinc es el negativo del potencial estándar de reducción (−0.76 V). No se multiplica el valor de $E°$ para la reducción de Ag^+ (0.80 V) por el factor de 2, ya que un potencial eléctrico no depende de la cantidad de sustancia.

La razón por la que los valores de $E°$ son independientes de la cantidad de sustancia que reacciona se comprende examinando la ecuación $\Delta G° = -nFE°$. La energía libre es una **propiedad extensiva** (sección 1.4), porque depende de la cantidad de sustancia. Si aumenta al doble la cantidad de Ag^+ reducida, hace lo mismo el cambio de energía libre, $\Delta G°$. Sin embargo, también aumenta la cantidad de electrones n transferidos, de modo que la relación $E° = -\Delta G°/nF$ es constante. Por lo anterior, el potencial eléctrico es una propiedad intensiva que no depende de la cantidad de sustancia.

El valor de $E°$ para la reacción global de $Zn(s)$ con $Ag^+(ac)$ es la suma de los valores de $E°$ para las dos medias reacciones: 0.80 V + 0.76 V = 1.56 V. Como $E°$ es positivo (y $\Delta G°$ es negativo), la oxidación del cinc por Ag^+ es una reacción espontánea bajo condiciones estándar. De la misma forma en la que el ion Ag^+ puede oxidar al Zn, es evidente, de la

Recuerde...

Las **propiedades extensivas**, como masa y volumen, tienen valores que dependen del tamaño de la muestra. Las propiedades intensivas, como la temperatura y el punto de fusión, tienen valores que no dependen del tamaño de la muestra.

(Sección 1.4)

tabla 17.1, que Ag^+ puede oxidar cualquier agente reductor que esté abajo de él en la tabla (Fe^{2+}, H_2O_2, Cu, etcétera). La suma de $E°$ para la reducción Ag^+/Ag (0.80 V) y $-E°$ para cualquier media reacción que esté abajo de la media reacción Ag^+/Ag, siempre da como resultado un valor positivo de $E°$ para la reacción global.

En general, un agente oxidante puede oxidar a cualquier agente reductor que esté abajo de él en la tabla, pero no oxidar a un agente reductor que esté arriba de él en la tabla. Así, Ag^+ no llega a oxidar a Br^-, H_2O, Cr^{3+}, etcétera, porque $E°$ para la reacción global es negativa. Sólo con mirar la ubicación de los agentes oxidantes y reductores en la tabla es posible decir si una reacción es espontánea o no.

EJEMPLO RESUELTO 17.4

ARREGLO DE AGENTES OXIDANTES Y REDUCTORES DE ACUERDO CON SU FUERZA CRECIENTE

a) Ordene los siguientes agentes oxidantes por su fuerza creciente en condiciones estándar: $Br_2(ac)$, $Fe^{3+}(ac)$ y $Cr_2O_7^{2-}(ac)$.

b) Ordene los siguientes agentes reductores por su fuerza creciente en condiciones estándar: Al(*s*), Na(*s*) y Zn(*s*).

ESTRATEGIA

Seleccione en la tabla 17.1 las medias reacciones que contengan los agentes oxidantes o reductores indicados, luego haga la lista de ellos con sus valores de $E°$ en el orden en que están en la tabla. La fuerza de un agente oxidante aumenta al aumentar el valor de $E°$, pero la fuerza de un agente reductor aumenta al disminuir el valor de $E°$.

SOLUCIÓN

a) Se anotan las medias reacciones que contienen Br_2, Fe^{3+} y $Cr_2O_7^{2-}$, en el orden en que aparecen en la tabla 17.1:

$$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\,H^+(ac) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 7\,H_2O(l) \qquad E° = 1.33\ V$$
$$Br_2(ac) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Br^-(ac) \qquad E° = 1.09\ V$$
$$Fe^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(ac) \qquad E° = 0.77\ V$$

Se observa que el $Cr_2O_7^{2-}$ tiene la mayor tendencia a reducirse (mayor $E°$) y que Fe^{3+} tiene la menor tendencia a reducirse (menor $E°$). La especie con la mayor tendencia a reducirse es el agente oxidante más fuerte, por lo que la fuerza oxidante aumenta en el orden $Fe^{3+} < Br_2 < Cr_2O_7^{2-}$. A manera de abreviar, observe sólo que la fuerza de los agentes oxidantes que aparecen en el lado izquierdo de la tabla 17.1 aumenta conforme asciende por la tabla.

b) Se anotan las medias reacciones que contienen Al(s), Na(s) y Zn(*s*), en el orden que están en la tabla 17.1:

$$Zn^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E° = -0.76\ V$$
$$Al^{3+}(ac) + 3\,e^- \longrightarrow Al(s) \qquad E° = -1.66\ V$$
$$Na^+(ac) + e^- \longrightarrow Na(s) \qquad E° = -2.71\ V$$

La última media reacción tiene la menor tendencia a efectuarse en dirección hacia la derecha ($E°$ más negativa) y la máxima tendencia a efectuarse en dirección contraria. Por consiguiente, el Na es el agente reductor más fuerte y la fuerza reductora aumenta en el orden Zn < Al < Na. Resumiendo, observe que la fuerza de los agentes reductores, que aparecen en el lado derecho de la tabla 17.1, se incrementa al descender por la tabla.

EJEMPLO RESUELTO 17.5

PREDECIR SI UNA REACCIÓN REDOX SERÁ ESPONTÁNEA

Indique, de acuerdo con la tabla 17.1, si el $Pb^{2+}(ac)$ puede oxidar al Al(*s*) o al Cu(*s*) en condiciones estándar. Calcule $E°$ para cada reacción a 25 °C.

ESTRATEGIA

Para saber si una reacción redox es espontánea, recuerde que un agente oxidante puede oxidar cualquier agente reductor que esté abajo de él en la tabla, pero no a uno que esté arriba

continúa en la siguiente página

de él. Para calcular $E°$ para una reacción redox, sume los valores de $E°$ para las medias reacciones de reducción y oxidación.

SOLUCIÓN

$Pb^{2+}(ac)$ está arriba de Al(*s*) en la tabla, pero abajo de Cu(*s*). Entonces, $Pb^{2+}(ac)$ puede oxidar al Al(*s*), pero no al Cu(*s*). Para confirmar tales predicciones, se calculan los valores de $E°$ para las reacciones totales.

Para la oxidación de Al por Pb^{2+}, $E°$ es positiva (1.53 V); entonces la reacción es espontánea:

$$\begin{array}{rll} 3 \times [Pb^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Pb(s)] & E° = & -0.13\ V \\ 2 \times [Al(s) \longrightarrow Al^{3+}(ac) + 3\,e^-] & E° = & 1.66\ V \\ \hline 3\,Pb^{2+}(ac) + 2\,Al(s) \longrightarrow 3\,Pb(s) + 2\,Al^{3+}(ac) & E° = & 1.53\ V \end{array}$$

Note que se han multiplicado la media reacción Pb^{2+}/Pb por un factor de 3, y la media reacción Al/Al^{3+} por un factor de 2 para simplificar los electrones; sin embargo, no se han multiplicado los valores de $E°$ por esos factores, ya que el potencial eléctrico es una propiedad intensiva.

Para la oxidación del Cu por Pb^{2+}, $E°$ es negativa (−0.47 V); por lo tanto, la reacción no es espontánea:

$$\begin{array}{rll} Pb^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Pb(s) & E° = & -0.13\ V \\ Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- & E° = & -0.34\ V \\ \hline Pb^{2+}(ac) + Cu(s) \longrightarrow Pb(s) + Cu^{2+}(ac) & E° = & -0.47\ V \end{array}$$

PROBLEMA 17.7 ¿Cuál es el agente oxidante más fuerte, $Cl_2(g)$ o $Ag^+(ac)$? ¿Cuál es el agente reductor más fuerte, Fe(*s*) o Mg(*s*)?

PROBLEMA 17.8 De acuerdo con la tabla 17.1, indique si puede efectuarse cada una de las siguientes reacciones en condiciones estándar:

a) $2\,Fe^{3+}(ac) + 2\,I^-(ac) \rightarrow 2\,Fe^{2+}(ac) + I_2(s)$

b) $3\,Ni(s) + 2\,Al^{3+}(ac) \rightarrow 3\,Ni^{2+}(ac) + 2\,Al(s)$

Confirme su respuesta calculando el valor de $E°$ para cada reacción. ¿Cuál o cuáles reacciones pueden efectuarse en dirección inversa en condiciones estándar?

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 17.9 De acuerdo con la siguiente tabla de potenciales estándar de reducción:

Media reacción de reducción	$E°$ (V)
$A^{3+} + 2\,e^- \rightarrow A^+$	1.47
$B^{2+} + 2\,e^- \rightarrow B$	0.60
$C^{2+} + 2\,e^- \rightarrow C$	−0.21
$D^+ + e^- \rightarrow D$	−1.38

a) ¿Cuál sustancia es el agente reductor más fuerte? ¿Cuál es el agente oxidante más fuerte?

b) ¿Cuáles sustancias pueden ser oxidadas por B^{2+}? ¿Cuáles pueden ser reducidas por el C?

c) Escriba una reacción balanceada de la reacción global de celda que produzca el mayor voltaje, luego calcule $E°$ para la reacción.

17.6 POTENCIALES DE CELDA Y COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA DE REACCIÓN: LA ECUACIÓN DE NERNST

Los potenciales de celda, al igual que los cambios de energía libre, dependen de la temperatura y de la composición de la mezcla de reacción, es decir, de las concentraciones de los solutos y las presiones parciales de los gases. Esa dependencia se puede deducir con la ecuación

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$$

Recuerde...

El **cociente de reacción *Q*** es una expresión con la misma forma que la expresión de la constante de equilibrio K, pero para Q las concentraciones y las presiones parciales no necesariamente tienen sus valores de equilibrio. (Sección 16.10)

Recuerde, de la sección 16.10, que ΔG es el cambio de energía libre para una reacción bajo condiciones del estado no estándar, que $\Delta G°$ es el cambio de energía libre bajo condiciones del estado estándar y que ***Q* es el cociente de reacción**. Como $\Delta G = -nFE$ y $\Delta G° = -nFE°$, la ecuación de ΔG se reformula como sigue:

$$-nFE = -nFE° + RT \ln Q$$

Al dividir entre $-nF$, se obtiene la **ecuación de Nernst**, en honor a de Walther Nernst (1864–1941), químico alemán que la dedujo:

Ecuación de Nernst $$E = E° - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{o} \quad E = E° - \frac{2.303RT}{nF} \log Q$$

Debido a la íntima relación entre el voltaje de celda y el pH (sección 17.7), la ecuación de Nernst se escribe en términos de logaritmos de base 10, log Q, y no ln Q. A 25 °C, 2.303, RT/F tiene el valor de 0.0592 V, por lo que

$$E = E° - \frac{0.0592\ \text{V}}{n} \log Q \qquad \text{en voltios, a 25 °C}$$

En las celdas galvánicas reales, las concentraciones y las presiones parciales de reactivos y productos casi nunca tienen valores de estado estándar, y los valores cambian al avanzar la reacción de la celda. La ecuación de Nernst es útil porque permite calcular potenciales de celda bajo condiciones no estándar, como se ve en el ejemplo resuelto 17.6.

EJEMPLO RESUELTO 17.6

USO DE LA ECUACIÓN DE NERNST PARA CALCULAR EL POTENCIAL DE CELDA BAJO CONDICIONES NO ESTÁNDAR

Una celda galvánica usa la reacción

$$Zn(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g)$$

Calcule el potencial de celda a 25 °C, cuando $[H^+] = 1.0$ M, $[Zn^{2+}] = 0.0010$ M, y $P_{H_2} = 0.10$ atm.

ESTRATEGIA

Calcule el potencial de celda estándar $E°$ a partir de los potenciales estándar de reducción, que vienen en la tabla 17.1; a continuación, aplicar la ecuación de Nernst para calcular el potencial de celda E bajo las condiciones indicadas.

SOLUCIÓN

El potencial estándar de celda es

$$E° = E°_{Zn \rightarrow Zn^{2+}} + E°_{H^+ \rightarrow H_2} = -(-0.76\ \text{V}) + 0\ \text{V} = 0.76\ \text{V}$$

El potencial estándar de celda a 25 °C, bajo condiciones no estándar, se calcula con la ecuación de Nernst:

$$E = E° - \frac{0.0592\ \text{V}}{n} \log Q$$

$$= E° - \left(\frac{0.0592\ \text{V}}{n}\right)\left(\log \frac{[Zn^{2+}](P_{H_2})}{[H^+]^2}\right)$$

donde el cociente de reacción contiene tanto las concentraciones molares de los solutos como la presión parcial de un gas (en atm). Como de costumbre, se ha omitido el cinc del cociente de reacción por ser un sólido puro. De acuerdo con esta reacción, se transfieren dos moles de electrones, así que $n = 2$. Al sustituir en la ecuación de Nernst los valores de $E°$, n, $[H^+]$, $[Zn^{2+}]$ y P_{H_2}, resulta

$$E = (0.76\ \text{V}) - \left(\frac{0.0592\ \text{V}}{2}\right)\left(\log \frac{(0.0010)(0.10)}{(1.0)^2}\right) = (0.76\ \text{V}) - \left(\frac{0.0592\ \text{V}}{2}\right)(-4.0)$$

$$= 0.76\ \text{V} + 0.12\ \text{V}$$

$$= 0.88\ \text{V} \quad \text{a 25 °C}$$

continúa en la siguiente página

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Es de esperar que la reacción muestre mayor tendencia a efectuarse bajo las condiciones citadas que bajo las condiciones del estado estándar, porque las concentraciones de los productos son menores que sus valores del estado estándar. Por lo anterior, es de esperar también que el potencial de celda E sea mayor que el potencial estándar de celda $E°$, en concordancia con el resultado.

PROBLEMA 17.10 Una celda galvánica usa la reacción

$$Cu(s) + 2\,Fe^{3+}(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2\,Fe^{2+}(ac)$$

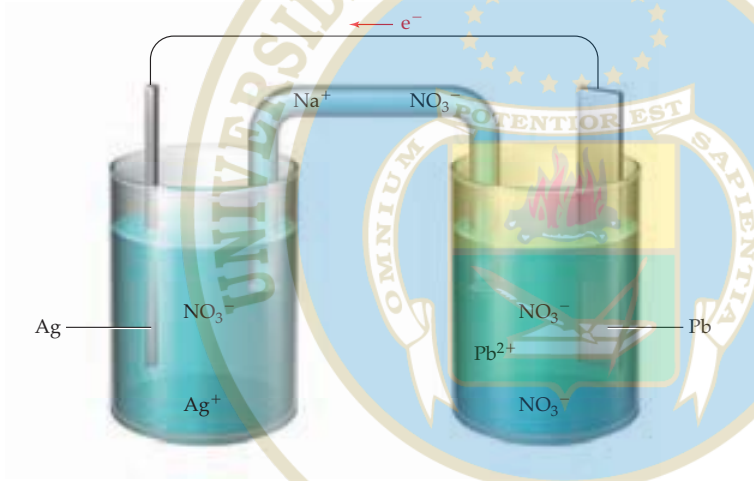
¿Cuál es el potencial de una celda, a 25 °C, con las siguientes concentraciones iónicas?

$$[Fe^{3+}] = 1.0 \times 10^{-4}\,M \qquad [Cu^{2+}] = 0.25\,M \qquad [Fe^{2+}] = 0.20\,M$$

EJEMPLO RESUELTO DE CONCEPTO CLAVE 17.7

INFLUENCIA DEL CAMBIO EN LAS CONCENTRACIONES SOBRE EL VOLTAJE DE CELDA

Se tiene la siguiente celda galvánica:



a) ¿Cuál es el cambio de voltaje de celda al aumentar las concentraciones iónicas, en el compartimiento anódico, en un factor de 10?

b) ¿Cuál es el cambio de voltaje de celda al aumentar las concentraciones iónicas, en el compartimiento del cátodo, en un factor de 10?

ESTRATEGIA

La dirección del flujo de electrones en la figura indica que el plomo es el ánodo y la plata es el cátodo. Por consiguiente, la reacción de celda es $Pb(s) + 2\,Ag^+(ac) \rightarrow Pb^{2+}(ac) + 2\,Ag(s)$. El potencial de celda a 25 °C se calcula con la ecuación de Nernst, donde $n = 2$ y $Q = [Pb^{2+}]/[Ag^+]^2$:

$$E = E° - \frac{0.0592\ V}{n} \log Q$$

$$= E° - \left(\frac{0.0592\ V}{2}\right)\left(\log \frac{[Pb^{2+}]}{[Ag^+]^2}\right)$$

El cambio de E al variar las concentraciones iónicas será determinado por el cambio en el término logarítmico en la ecuación de Nernst.

continúa en la siguiente página

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

SOLUCIÓN

a) El Pb^{2+} está en el compartimiento del ánodo y el Ag^+ está en el compartimiento del cátodo. Suponiendo que las concentraciones originales de Pb^{2+} y Ag^+ son 1 M, para que $E = E°$. Al aumentar $[Pb^{2+}]$ a 10 M, se obtiene

$$E = E° - \left(\frac{0.0592\ \text{V}}{2}\right)\left(\log \frac{(10)}{(1)^2}\right)$$

Ya que log 10 = 1.0, $E = E° - 0.03$ V. Así, al aumentar la concentración de Pb^{2+} en un factor de 10, disminuye el voltaje de celda en 0.03 V.

b) Al aumentar $[Ag^+]$ a 10 M, la ecuación es

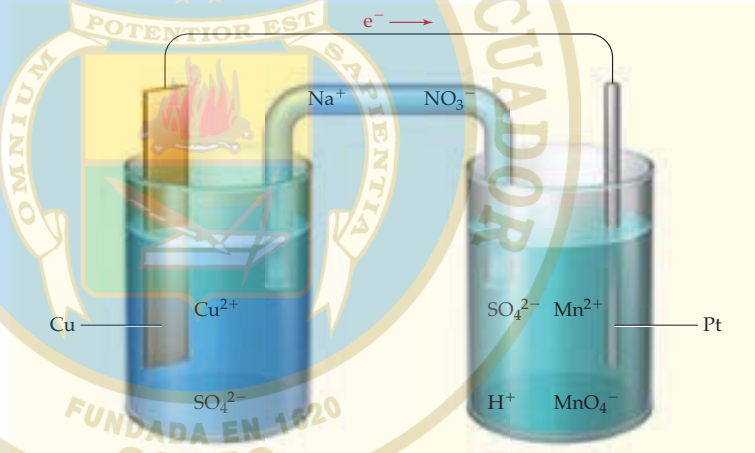
$$E = E° - \left(\frac{0.0592\ \text{V}}{2}\right)\left(\log \frac{(1)}{(10)^2}\right)$$

Como $\log (10)^{-2} = -2.0$, $E = E° + 0.06$ V. Por lo que, al aumentar la concentración de Ag^+ en un factor de 10, el voltaje de celda crece en 0.06 V.

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Es de esperar que la reacción tenga menor tendencia a efectuarse cuando la concentración del ion $[Pb^{2+}]$ aumente, y mayor tendencia a efectuarse cuando la concentración del ion $[Ag^+]$ sea mayor. Por consiguiente, el voltaje de celda E disminuirá cuando se aumente $[Pb^{2+}]$ y se incrementará al hacerlo $[Ag^+]$. Dicha estimación concuerda con los resultados.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 17.11 Para la siguiente celda galvánica:



a) ¿Cuál es el cambio en el voltaje de celda al bajar las concentraciones iónicas en el compartimiento del ánodo, en un factor de 100?

b) ¿Cuál es el cambio en el voltaje de celda al disminuir las concentraciones iónicas en el compartimiento del cátodo, en un factor de 100?

17.7 DETERMINACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL pH

La determinación electroquímica del pH, usando un potenciómetro, es una aplicación de gran importancia de la ecuación de Nernst. Por ejemplo, imaginemos una celda con un electrodo de hidrógeno como ánodo y un segundo electrodo de referencia como cátodo:

$$\text{Pt}|\text{H}_2(1\ \text{atm})|\text{H}^+(?\ \text{M})||\text{Cátodo de referencia}$$

El electrodo de hidrógeno consiste en un alambre de platino, en contacto con H_2 a 1 atm, que se sumerge en una disolución de pH desconocido. El potencial de esta celda es:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+} + E_{\text{ref}}$$

El potencial de la media reacción en el electrodo de hidrógeno

$$H_2(g) \longrightarrow 2\,H^+(ac) + 2\,e^-$$

se calcula aplicándole la ecuación de Nernst:

$$E_{H_2 \rightarrow H^+} = (E^\circ_{H_2 \rightarrow H^+}) - \left(\frac{0.0592\ V}{n}\right)\left(\log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}\right)$$

Ya que $E^\circ = 0$ V, para el electrodo estándar de hidrógeno, $n = 2$, y $P_{H_2} = 1$ atm, la ecuación se escribe como sigue:

$$E_{H_2 \rightarrow H^+} = -\left(\frac{0.0592\ V}{2}\right)(\log [H^+]^2)$$

Además, como $\log[H^+]^2 = 2\log[H^+]$ y $-\log[H^+] = \text{pH}$, el potencial de media celda para el electrodo de hidrógeno es directamente proporcional al pH:

$$E_{H_2 \rightarrow H^+} = -\left(\frac{0.0592\ V}{2}\right)(2)(\log [H^+]) = (0.0592\ V)(-\log [H^+])$$
$$= (0.0592\ V)(\text{pH})$$

El potencial total de la celda es

$$E_{\text{celda}} = (0.0592\ V)(\text{pH}) + E_{\text{ref}}$$

entonces, el pH es una función lineal del potencial de celda:

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{celda}} - E_{\text{ref}}}{0.0592\ V}$$

Así, un mayor potencial de celda indica que el pH es mayor, lo que significa que se puede medir el pH de una disolución sólo con medir E_{celda}.

En las mediciones reales de pH, un *electrodo de vidrio* sustituye al estorboso electrodo de hidrógeno y un *electrodo de calomel* se usa como referencia. Un electrodo de vidrio consiste en un alambre de plata recubierto con cloruro de plata, que se sumerge en una disolución de referencia de ácido clorhídrico diluido (figura 17.6). El ácido clorhídrico está separado de la disolución problema, de pH desconocido, por una membrana delgada de vidrio. El exterior del electrodo está hecho de resina epóxica, que protege a la punta de vidrio. Un electrodo de calomel consiste en cloruro de mercurio(I) (Hg_2Cl_2, de nombre común *calomel*) en contacto con mercurio líquido y KCl acuoso. Las reacciones de media celda son

$$2 \times [Ag(s) + Cl^-(ac) \longrightarrow AgCl(s) + e^-] \qquad E^\circ = -0.22\ V$$
$$Hg_2Cl_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Hg(l) + 2\,Cl^-(ac) \qquad E^\circ = 0.28\ V$$

El potencial total de celda, E_{celda}, no sólo depende de los potenciales de esas dos medias reacciones, sino también del potencial en los límites, que se desarrolla a través de la membrana delgada de vidrio que separa la disolución de referencia de HCl y la disolución problema. Debido a que el potencial en la frontera depende linealmente de la diferencia de pH de las disoluciones en los dos lados de la membrana, el pH de la disolución problema se puede determinar midiendo E_{celda}. El potencial de celda se mide con un potenciómetro calibrado, o medidor de pH o *pHmetro*, que es un aparato que mide voltajes y convierte electrónicamente el E_{celda} en pH y muestra el resultado en unidades de pH.



Cuando se sumerge un electrodo de vidrio en la disolución problema, su potencial eléctrico depende linealmente de la diferencia de pH de las disoluciones en ambos lados de la membrana.

FIGURA 17.6
Un electrodo de vidrio está formado por un alambre de plata recubierto con cloruro de plata, que se sumerge en una disolución de referencia de ácido clorhídrico diluido.

EJEMPLO RESUELTO 17.8

USO DE LA ECUACIÓN DE NERNST EN LA DETERMINACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL pH

La siguiente celda tiene un potencial de 0.55 V a 25 °C:

$$Pt(s)|H_2(1\ atm)|H^+(?\ M)||Cl^-(1\ M)|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$$

¿Cuál es el pH de la disolución en el compartimiento del ánodo?

continúa en la siguiente página

ESTRATEGIA

Primero, habrá que leer la notación abreviada para conocer la reacción en la celda. A continuación, calcule el potencial de media celda para el electrodo de hidrógeno, con el potencial de celda observado y el potencial de media celda del electrodo de referencia de calomel. Por último, aplique la ecuación de Nernst para calcular el pH.

SOLUCIÓN

La reacción de celda es

$$H_2(g) + Hg_2Cl_2(s) \longrightarrow 2\,H^+(ac) + 2\,Hg(l) + 2\,Cl^-(ac)$$

y el potencial de celda es

$$E_{celda} = E_{H_2 \rightarrow H^+} + E_{Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg} = 0.55\ V$$

Como el electrodo de referencia es el electrodo estándar de calomel, cuyo $E = E° = 0.28$ V (apéndice D), el potencial de media celda para el electrodo de hidrógeno es de 0.27 V:

$$E_{H_2 \rightarrow H^+} = E_{celda} - E_{Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg} = 0.55\ V - 0.28\ V = 0.27\ V$$

A la media reacción $H_2(g) \rightarrow 2\,H^+(ac) + 2\,e^-$ se le puede aplicar entonces la ecuación de Nernst:

$$E_{H_2 \rightarrow H^+} = (E°_{H_2 \rightarrow H^+}) - \left(\frac{0.0592\ V}{n}\right)\left(\log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}\right)$$

Se sustituyen los valores de E, $E°$, n y P_{H_2}, por lo que queda

$$0.27\ V = (0\ V) - \left(\frac{0.0592\ V}{2}\right)\left(\log \frac{[H^+]^2}{1}\right) = (0.0592\ V)(pH)$$

Por consiguiente, el pH es

$$pH = \frac{0.27\ V}{0.0592\ V} = 4.6$$

PROBLEMA 17.12 ¿Cuál es el pH de la disolución en el compartimiento del ánodo de la siguiente celda, si el potencial medido a 25 °C es de 0.28 V?

$$Pt(s)|H_2(1\ atm)|H^+(?\ M)||Pb^{2+}(1\ M)|Pb(s)$$

17.8 POTENCIALES ESTÁNDAR DE CELDA Y CONSTANTES DE EQUILIBRIO

En la sección 17.3 vimos que el cambio de energía libre en una reacción se relaciona con el potencial estándar de celda por la ecuación

$$\Delta G° = -nFE°$$

Además, en la sección 16.11 demostramos que el cambio de energía libre estándar también se relaciona con la constante de equilibrio para la reacción:

$$\boldsymbol{\Delta G° = -RT \ln K}$$

Estas dos ecuaciones se combinan para obtener

$$-nFE° = -RT \ln K$$

o bien

$$E° = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{2.303RT}{nF} \log K$$

El valor de 2.303 RT/F es 0.0592 V a 25 °C, entonces esta ecuación se puede escribir en la siguiente forma simplificada, donde se relacionan el potencial estándar de celda y la constante de equilibrio para una reacción redox.

$$E° = \frac{0.0592\ V}{n} \log K \qquad \text{en voltios, a 25 °C}$$

Recuerde...

La ecuación $\boldsymbol{\Delta G° = -RT \ln K}$ es consecuencia directa de la ecuación $\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$, porque en el equilibrio $\Delta G = 0$ y $Q = K$.

(Sección 16.11)

Es muy difícil medir concentraciones muy pequeñas, por lo que la determinación de una constante de equilibrio utilizando concentraciones no es posible cuando K es muy grande o es muy pequeña. Sin embargo, los potenciales estándar de celda son relativamente fáciles de medir. En consecuencia, el uso más frecuente de esta ecuación es el cálculo de constantes de equilibrio, a partir de potenciales estándar de celda.

Por ejemplo, calcularemos el valor de K para la reacción en la celda de Daniell:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s) \qquad E° = 1.10\ V$$

De la ecuación, se despeja log K, luego se sustituyen los valores correspondientes de $E°$ y n, de donde resulta

$$E° = \frac{0.0592\ V}{n} \log K$$

$$\log K = \frac{nE°}{0.0592\ V} = \frac{(2)(1.10\ V)}{0.0592\ V} = 37.2$$

$$K = \text{antilog } 37.2 = 10^{37.2} = 2 \times 10^{37} \qquad \text{a } 25\ °C$$

En vista de que $K = [Zn^{2+}]/[Cu^{2+}]$ es un número muy grande, la reacción prosigue esencialmente hasta su terminación. Por ejemplo, cuando $[Zn^{2+}] = 1$ M, $[Cu^{2+}]$ es menor que 10^{-37} M.

El cálculo anterior demuestra que a un valor relativamente pequeño de $E°$ (+1.10 V) corresponde un valor gigantesco de K (2×10^{37}). A un valor positivo de $E°$ corresponde un valor positivo de log K, entonces $K > 1$; y a un valor negativo de $E°$ le corresponde un valor negativo de log K y por lo tanto $K < 1$. Como los potenciales estándar de reducción en la tabla 17.1 abarcan un intervalo aproximado de 6 V, $E°$ para una reacción redox puede ir desde +6 V, para la reacción del agente oxidante más fuerte con el agente reductor más fuerte, hasta −6 V para la reacción del agente oxidante más débil con el agente reductor más débil. Sin embargo, los valores de $E°$ fuera del intervalo de +3 V a −3 V son raros. Para el caso de $n = 2$, la correspondencia entre los valores de $E°$ y K se muestra en la figura 17.7. Las constantes de equilibrio de las reacciones redox tienden a ser o muy grandes o muy pequeñas, en comparación con las constantes de equilibrio de reacciones ácido-base, que están en el intervalo de 10^{14} a 10^{-14}. Así, las reacciones redox prosiguen esencialmente hasta su terminación, o casi no se efectúan.

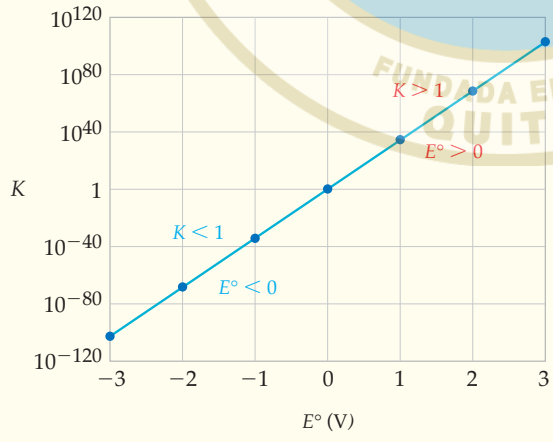


FIGURA 17.7
Relación entre la constante de equilibrio K, para una reacción redox con $n = 2$, y el potencial estándar de celda $E°$. Observe que K se grafica en escala logarítmica.

En los capítulos anteriores se describieron dos formas para determinar una constante de equilibrio K: a partir de datos de concentración (sección 13.2) y de datos termoquímicos (sección 16.11). En esta sección ya agregamos una tercera manera: a partir de datos

electroquímicos. A continuación se presentan las ecuaciones clave necesarias en cada método:

1. K a partir de datos de concentración para solutos: $K = \dfrac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$
2. K a partir de datos termoquímicos: $\Delta G° = -RT \ln K$; $\ln K = \dfrac{-\Delta G°}{RT}$
3. K a partir de datos electroquímicos: $E° = \dfrac{RT}{nF} \ln K$; $\ln K = \dfrac{nFE°}{RT}$

EJEMPLO RESUELTO 17.9

USO DE POTENCIALES ESTÁNDAR DE REDUCCIÓN PARA CALCULAR UNA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Usar los potenciales estándar de reducción de la tabla 17.1 para calcular la constante de equilibrio, a 25 °C, de la reacción:

$$6\,Br^-(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\,H^+(ac) \longrightarrow 3\,Br_2(ac) + 2\,Cr^{3+}(ac) + 7\,H_2O(l)$$

ESTRATEGIA

Calcule $E°$ para la reacción a partir de los potenciales estándar de reducción, como en el ejemplo resuelto 17.5. A continuación, use la ecuación $\log K = nE°/0.0592$ V para determinar la constante de equilibrio.

SOLUCIÓN

Las medias reacciones relevantes se encuentran en la tabla 17.1; se escriben en dirección correcta para la oxidación del Br^- y la reducción del $Cr_2O_7^{2-}$. Antes de sumar las medias reacciones para obtener la reacción global, hay que multiplicar la media reacción Br^-/Br_2 por un factor de 3, para que los electrones se cancelen:

$$3 \times [2\,Br^-(ac) \longrightarrow Br_2(ac) + 2\,e^-] \qquad E° = -1.09\text{ V}$$

$$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\,H^+(ac) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 7\,H_2O(l) \qquad E° = 1.33\text{ V}$$

$$6\,Br^-(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\,H^+(ac) \longrightarrow 3\,Br_2(ac) + 2\,Cr^{3+}(ac) + 7\,H_2O(l) \qquad E° = 0.24\text{ V}$$

Observe que $E°$ para la oxidación Br^-/Br_2 es el negativo del potencial estándar de reducción tabulado (1.09 V); además, recuerde que no se multiplica este valor de $E°$ por un factor de 3, porque el potencial eléctrico es una propiedad intensiva. El valor de $E°$ para la reacción global es la suma de los valores de $E°$ para las medias reacciones: -1.09 V + 1.33 V = 0.24 V. Para calcular la constante de equilibrio, habrá que aplicar la relación entre log K y $nE°$, con $n = 6$:

$$\log K = \frac{nE°}{0.0592\text{ V}} = \frac{(6)(0.24\text{ V})}{0.0592\text{ V}} = 24 \qquad K = 1 \times 10^{24} \qquad \text{a 25 °C}$$

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

$E°$ es positivo, por lo que K debe ser mayor que 1, en concordancia con el resultado.

PROBLEMA 17.13 Use los datos de la tabla 17.1 para calcular la constante de equilibrio a 25 °C para la reacción:

$$4\,Fe^{2+}(ac) + O_2(g) + 4\,H^+(ac) \longrightarrow 4\,Fe^{3+}(ac) + 2\,H_2O(l)$$

PROBLEMA 17.14 ¿Qué valor tiene $E°$ para una reacción redox que implica la transferencia de dos moles de electrones, si su constante de equilibrio es de 1.8×10^{-5}?

17.9 BATERÍAS

La aplicación práctica más importante de las celdas galvánicas es su uso en *baterías*. En las baterías de varias celdas, como los acumuladores de automóvil, las celdas galvánicas individuales se conectan en serie, con el ánodo de cada celda enlazada con el cátodo de la celda adyacente. El voltaje que produce la batería es igual a la suma de los voltajes de las celdas individuales.

Las propiedades que se requieren en una batería dependen de su aplicación. Sin embargo, una buena batería comercial debe ser compacta, ligera, físicamente robusta y poco costosa, así como proporcionar una fuente estable de corriente durante periodos

suficientemente largos. El diseño de baterías es una área activa de investigación que requiere considerable inventiva y sólido dominio de la electroquímica. A continuación examinaremos varios de los tipos más comunes de baterías comerciales.

Acumulador de plomo

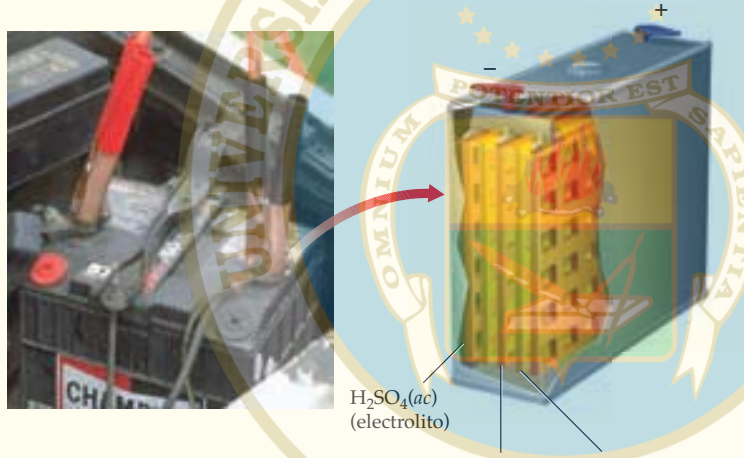
El *acumulador de plomo* (o *de plomo-ácido*) es quizá la celda galvánica más conocida, porque se ha usado como fuente confiable de corriente eléctrica para el arranque de los automóviles durante más de tres cuartos de siglo. Un acumulador típico de 12 V consiste en seis celdas conectadas en serie, de las cuales cada una proporciona unos 2 V. El diseño de la celda se ilustra en la figura 17.8. El ánodo es una serie de rejillas de plomo, empacadas con plomo esponjoso, y el cátodo es una segunda serie de rejillas, empacadas con dióxido de plomo; todo está sumergido en el electrolito, que es una disolución acuosa de ácido sulfúrico (al 38% en masa). Cuando la celda se está descargando, o está suministrando corriente, las medias celdas de electrodo y la reacción global de celda son:

Ánodo: $Pb(s) + HSO_4^-(ac) \longrightarrow PbSO_4(s) + H^+(ac) + 2\,e^-$ $\quad E° = 0.296$ V

Cátodo: $PbO_2(s) + 3\,H^+(ac) + HSO_4^-(ac) + 2\,e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l)$ $\quad E° = 1.628$ V

Total: $Pb(s) + PbO_2(s) + 2\,H^+(ac) + 2\,HSO_4^-(ac) \longrightarrow 2\,PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l)$ $\quad E° = 1.924$ V

Observe que esas ecuaciones contienen iones HSO_4^-, porque el ion SO_4^{2-} está protonado en disoluciones fuertemente ácidas.



Cada electrodo está formado por varias rejillas con una gran superficie, para que el acumulador pueda generar la alta corriente necesaria en el arranque de un motor automotriz.

FIGURA 17.8
Un acumulador de plomo y una vista del corte transversal de una celda.

El plomo se oxida a sulfato de plomo(II) en el ánodo, en tanto el dióxido de plomo se reduce a sulfato de plomo(II) en el cátodo. La celda no necesita compartimientos separados para ánodo y cátodo, porque los agentes oxidantes y reductores son sólidos (PbO_2 y Pb) que no pueden tocarse por la presencia de separadores aislantes entre las rejillas.

Debido a que el producto de la reacción, $PbSO_4$, se adhiere a la superficie de los electrodos, es posible volver a cargar un acumulador de plomo usando una fuente externa de corriente directa, para impulsar la reacción de celda en dirección inversa y no espontánea. En un automóvil, el acumulador se carga continuamente mediante un dispositivo llamado alternador, que es impulsado por el motor de gasolina.

En el caso típico, un acumulador de plomo da buen servicio durante varios años; sin embargo, al final el $PbSO_4$ esponjoso que se deposita sobre los electrodos se convierte en

una forma cristalina y dura, que ya no se puede regresar a Pb y PbO_2. Entonces, ya no es factible volver a cargar el acumulador, por lo que hay que remplazarlo.

Pilas secas

Las baterías domésticas comunes, fuentes eléctricas para lámparas de mano, radios y tocacintas portátiles, son las *pilas secas* o *pilas de Leclanché*, patentadas en 1866 por el francés George Leclanché. Una pila seca tiene una cubierta de cinc metálico que sirve como ánodo y una barra de grafito inerte, rodeada por una pasta de dióxido de manganeso sólido y negro de humo, que funciona como cátodo (figura 17.9). Rodeando la pasta con MnO_2, está el electrolito, una pasta húmeda de cloruro de amonio y cloruro de cinc en almidón. La pila seca no está totalmente seca; pero debe su nombre a que el electrolito es una pasta acuosa viscosa, no una disolución líquida. Las reacciones de electrodo, que son bastante complicadas, se representan en forma simplificada con las siguientes ecuaciones:

Ánodo: $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2\,e^-$

Cátodo: $2\,MnO_2(s) + 2\,NH_4^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Mn_2O_3(s) + 2\,NH_3(ac) + H_2O(l)$

Esta celda genera un potencial de aproximadamente 1.5 V; sin embargo, el potencial disminuye a aproximadamente 0.8 V conforme se usa la celda.

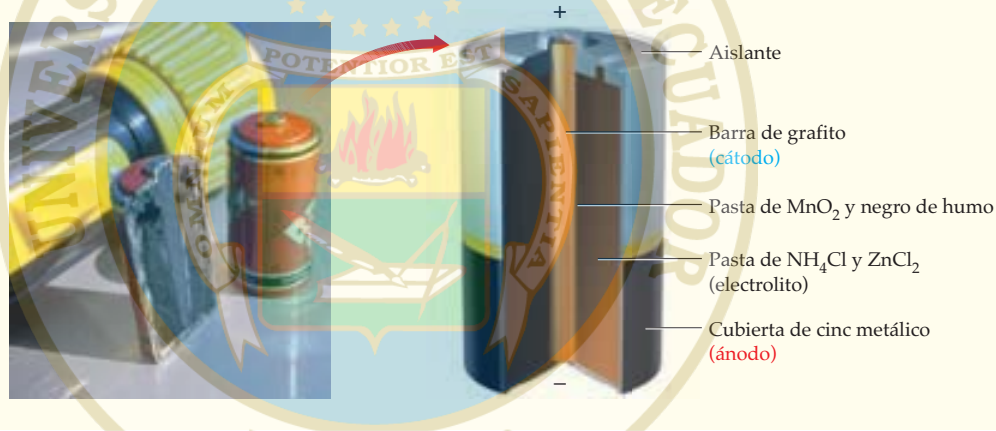


FIGURA 17.9
Pila seca de Leclanché y un corte de la misma.

La *pila seca alcalina* es una versión modificada de la pila de Leclanché, donde se sustituye el electrolito ácido de NH_4Cl por uno básico, que es NaOH o KOH. Como en la pila de Leclanché, las reacciones en los electrodos consisten en la oxidación del cinc y la reducción del dióxido de manganeso; pero el producto de la oxidación es óxido de cinc en las condiciones básicas:

Ánodo: $Zn(s) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow ZnO(s) + H_2O(l) + 2\,e^-$

Cátodo: $2\,MnO_2(s) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow Mn_2O_3(s) + 2\,OH^-(ac)$

La corrosión del ánodo de cinc es una reacción secundaria importante en condiciones ácidas, porque el cinc reacciona con $H^+(ac)$ para formar $Zn^{2+}(ac)$ y $H_2(g)$. Sin embargo, en condiciones básicas, la celda tiene mayor duración porque el cinc se corroe con mayor lentitud. Además, la pila alcalina produce más potencia, así como corriente y voltaje más estables, porque en ella el transporte de iones es más eficiente.

Pilas de níquel-cadmio

Las *pilas de níquel-cadmio*, o "*ni-cad*", son de uso frecuente en calculadoras y herramientas motorizadas portátiles porque, a diferencia de la mayoría de las demás pilas secas, se pueden recargar (figura 17.10). El ánodo de una pila de níquel-cadmio es de cadmio metálico; en tanto que el cátodo es un compuesto de níquel(III), NiO(OH), soportado en níquel metálico. Las reacciones de electrodo son:

$$\text{Ánodo:} \quad Cd(s) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\,e^-$$
$$\text{Cátodo:} \quad NiO(OH)(s) + H_2O(l) + e^- \longrightarrow Ni(OH)_2(s) + OH^-(ac)$$

Las pilas de níquel-cadmio se pueden recargar cientos de veces, porque los productos sólidos de las reacciones en los electrodos se adhieren a la superficie de éstos.



FIGURA 17.10
Pilas recargables de níquel-cadmio, o ni-cad.

Baterías de níquel-hidruro metálico

Como el cadmio es un metal pesado, costoso y tóxico, se han sustituido las pilas de níquel-cadmio, en muchas aplicaciones, por las *pilas de níquel-hidruro metálico*, o *pilas NiMH*. Una pila NiMH produce más o menos el mismo voltaje (1.2 V) que una de ni-cad; sin embargo, tiene el doble de densidad de energía, que es la energía almacenada por unidad de masa. Si bien ambas pilas cuentan con el mismo cátodo, sus ánodos son diferentes. En una pila de NiMH, el ánodo es una aleación metálica especial, como $LaNi_5$, capaz de absorber y desprender grandes cantidades de hidrógeno a temperaturas y presiones ordinarias. Cuando la pila se está descargando, las reacciones en los electrodos y la reacción global se pueden escribir como

$$\text{Ánodo:} \quad MH_{ab}(s) + OH^-(ac) \longrightarrow M(s) + H_2O(l) + e^-$$
$$\text{Cátodo:} \quad NiO(OH)(s) + H_2O(l) + e^- \longrightarrow Ni(OH)_2(s) + OH^-(ac)$$
$$\text{Total:} \quad MH_{ab}(s) + NiO(OH)(s) \longrightarrow M(s) + Ni(OH)_2(s)$$

donde M representa a la aleación metálica que absorbe el hidrógeno, y H_{ab} representa al hidrógeno absorbido. Así, el hidruro metálico se oxida en el ánodo, el NiO(OH) se reduce en el cátodo y la reacción general es una transferencia de hidrógeno del ánodo al cátodo, sin cambio en el electrolito KOH.

Las pilas de NiMH se usan en una multitud de productos electrónicos para el consumidor, pero también en automóviles híbridos de gasolina-eléctricos, movidos por un motor de gasolina y por uno eléctrico. Los paquetes de baterías, formados por muchas pilas de NiMH, suministran energía al motor eléctrico y además almacenan energía proveniente del frenado. Cuando se aplican los frenos, el motor eléctrico funciona como un generador y recarga las baterías. Algo de la energía cinética del vehículo, que de otra manera se disiparía como calor, se convierte en energía eléctrica, con lo cual se reduce el uso del motor de gasolina y aumenta el rendimiento de ésta.

Pilas de litio y de ion litio

Gracias a su peso ligero y alto voltaje (unos 3.0 V), las pilas de litio y de ion litio son aún más populares para productos electrónicos portátiles que las hechas a base de níquel. En Estados Unidos, sus ventas llegaron hasta los 2,100 millones de dólares en 2004. El litio tiene un valor de potencial de oxidación $E°$ mayor y una masa atómica menor que cualquier otro metal: sólo se necesitan 6.94 g de litio para producir un mol de electrones.

En las pilas de litio se usa un ánodo de litio metálico y un electrolito formado por una sal de litio, como $LiClO_4$, en un disolvente orgánico. La mayoría de las baterías de litio tienen cátodo de dióxido de manganeso, que puede absorber una cantidad variable de iones Li^+ en su estructura de estado sólido. Las reacciones en los electrodos son la oxidación del litio en el ánodo y la reducción del MnO_2 en el cátodo:

$$\text{Ánodo:} \quad x\,Li(s) \longrightarrow x\,Li^+(disoln) + x\,e^-$$
$$\text{Cátodo:} \quad MnO_2(s) + Li^+(disoln) + x\,e^- \longrightarrow Li_xMnO_2(s)$$

Las pilas de litio se usan en relojes de pulsera, calculadoras y otros dispositivos pequeños.



▲ Automóvil eléctrico Tesla Motors, vehículo movido con baterías de ion litio, con velocidad máxima de 130 mph, aceleración de 0 a 60 mph en 4 s y autonomía de 250 millas. En comparación con los vehículos convencionales e híbridos, el automóvil Tesla es bastante eficiente en energía y produce muy pocas emisiones de CO_2.

La diferencia entre una pila de litio y una de ion litio estriba en la naturaleza del ánodo. Mientras que una pila de litio usa un ánodo de litio metálico, una de ion litio usa un ánodo de grafito con átomos de litio incrustados entre sus capas de átomos de carbono. Este llamado grafito litiado, representado por Li_xC_6, no contiene litio metálico como tal, por lo que no se llama pila de litio. El cátodo normal en una pila de ion litio es CoO_2, otro óxido metálico que incorpora iones Li^+ en su estructura. El electrolito puede ser una disolución de una sal de litio en un disolvente orgánico, o un electrolito polímero en estado sólido, que puede transportar iones Li^+.

Como una pila descargada de ion litio tiene un ánodo de grafito y un cátodo de $LiCoO_2$, las reacciones de electrodo al descargar la pila se escriben como

$$\text{Ánodo:} \quad Li_xC_6(s) \longrightarrow x\,Li^+(disoln) + 6\,C(s) + x\,e^-$$

$$\text{Cátodo:} \quad Li_{1-x}CoO_2(s) + x\,Li^+(disoln) + x\,e^- \longrightarrow LiCoO_2(s)$$

Cuando la pila se carga por primera vez o se recarga después, las reacciones de electrodo se efectúan en dirección inversa. Las pilas de ion litio se emplean en teléfonos celulares, computadoras portátiles, cámaras digitales, herramientas motorizadas y en el automóvil eléctrico Tesla Motors.

PROBLEMA 17.15 Escriba una ecuación balanceada de la reacción global de celda cuando producen corriente cada una de las siguientes pilas:

a) Pila seca de Leclanché
b) Pila seca alcalina
c) Pila de níquel-cadmio
d) Pila de litio
e) Pila de ion litio

17.10 | CELDAS DE COMBUSTIBLE

Una **celda de combustible** es una celda galvánica donde uno de los reactivos es un combustible, como hidrógeno o metanol. Los hidrocarburos combustibles tradicionales, como el metano o el propano, no se pueden usar en forma directa; primero hay que convertirlos a hidrógeno mediante el proceso de reformación de hidrocarburos con vapor de agua, que se describe en la sección 18.3. Una celda de combustible difiere de una pila ordinaria porque los reactivos no están contenidos dentro de la celda, sino que se suministran continuamente desde un depósito externo.

Quizás el ejemplo mejor conocido sea el de la celda de combustible hidrógeno-oxígeno, usada como fuente de energía eléctrica en los vehículos espaciales (figura 17.11). Esta celda contiene electrodos de carbón poroso impregnados con catalizadores metálicos

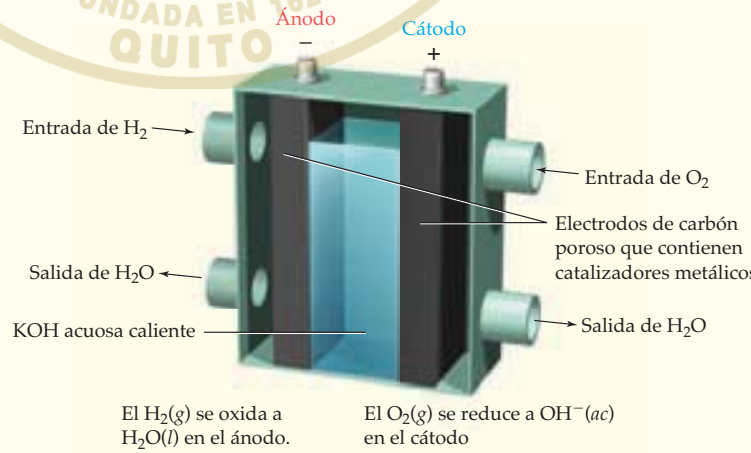


FIGURA 17.11
Una celda de combustible hidrógeno-oxígeno.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

y un electrolito formado por KOH acuosa caliente. El combustible, H_2 gaseoso, y el oxidante, O_2 gaseoso, no reaccionan en forma directa, sino que van a compartimientos separados de la celda, donde se oxida el H_2 en el ánodo y se reduce el O_2 en el cátodo. La reacción global de la celda es simplemente la conversión de hidrógeno y oxígeno en agua:

$$\begin{array}{ll} \text{Ánodo:} & 2\,H_2(g) + 4\,OH^-(ac) \longrightarrow 4\,H_2O(l) + 4\,e^- \\ \text{Cátodo:} & O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(ac) \\ \hline \text{Total:} & 2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l) \end{array}$$

En las celdas de combustible, diseñadas para mover vehículos eléctricos ambientalmente limpios, se sustituye el electrolito de KOH acuosa por una membrana plástica especial que conduce protones, pero no electrones. En esas llamadas *celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (MIP)*, las reacciones de electrodo y las reacciones globales de celda son

$$\begin{array}{ll} \text{Ánodo:} & 2\,H_2(g) \longrightarrow 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \\ \text{Cátodo:} & O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \\ \hline \text{Total:} & 2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l) \end{array}$$

Los protones atraviesan la membrana, del ánodo al cátodo; mientras que los electrones se mueven por el circuito externo del ánodo al cátodo, impulsando un motor eléctrico que mueve el vehículo. Como el único producto de la reacción es agua, el vehículo no ocasiona contaminantes atmosféricos ni CO_2, que es el que da lugar al calentamiento global.

Se producen vehículos de demostración impulsados por celdas de combustible desde hace varios años: se han probado autobuses en varias ciudades estadounidenses y europeas; el primer camión impulsado por celda de combustibles se entregó al ejército estadounidense; además, en fecha reciente, General Motors presentó un automóvil con celda de combustible, que acelera de 0 a 60 mph en 10 s y tiene 300 mi de autonomía. A pesar de esos avances y de la vigorosa investigación, la venta masiva de vehículos comerciales que sean competitivos con vehículos de combustión interna todavía está a una década de distancia. Entre los desarrollos necesarios para la comercialización están las mejoras en la eficiencia, la disminución del costo de las membranas de intercambio de protones, el descubrimiento de métodos más seguros para contener hidrógeno a bordo (sustancia inflamable y potencialmente explosiva), y el desarrollo de una infraestructura para el hidrógeno combustible.

También podrían estar disponibles aplicaciones de celdas de combustible para el consumidor, en pequeños artículos eléctricos como teléfonos celulares y computadoras portátiles. La celda que se propone para usar en esos productos es la *celda de combustible de metanol directo* (CCMD). Se parece a la celda de combustible MIP, pero usa metanol acuoso (CH_3OH) como combustible, en lugar de hidrógeno gaseoso:

$$\begin{array}{ll} \text{Ánodo:} & 2\,CH_3OH(ac) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 12\,H^+(ac) + 12\,e^- \\ \text{Cátodo:} & 3\,O_2(g) + 12\,H^+(ac) + 12\,e^- \longrightarrow 6\,H_2O(l) \\ \hline \text{Total:} & 2\,CH_3OH(ac) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \end{array}$$

La CCMD es más ligera y tiene mayor densidad de energía que las baterías convencionales. Además, el metanol se consigue con más facilidad, y es más seguro y fácil de almacenar que el hidrógeno. Sin embargo, como una CCMD produce CO_2, no es tan amigable al ambiente como la celda de combustible de hidrógeno-oxígeno (suponiendo que el hidrógeno no se produzca reformando un hidrocarburo combustible).

Asimismo, quizás las celdas de combustible se puedan usar como generadores eléctricos para hospitales, hoteles y edificios de departamentos. En realidad, desde hace algún tiempo, la compañía japonesa Tokyo Electric Power ha estado operando una central eléctrica de 11 MW capaz de suministrar electricidad a unos 4000 hogares.

PROBLEMA 17.16 ¿En qué aspectos se parecen las celdas de combustible y las pilas secas? ¿En qué aspectos difieren?

PROBLEMA 17.17 ¿Cuál es el potencial estándar de celda para la reacción en

a) la celda de combustible hidrógeno-oxígeno que se usa en los vehículos espaciales?

b) la celda de combustible MIP que se usa en automóviles eléctricos?

17.11 | CORROSIÓN



▲ La columna de soporte acero en este puente se corroyó, porque el hierro se oxidó a causa del aire húmedo, lo que dio lugar al $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (herrumbre).

La **corrosión** es el deterioro de un metal por oxidación; por ejemplo, la conversión de hierro en herrumbre, que es un óxido de hierro(III), cuya composición aproximada es $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. La oxidación del hierro tiene enormes consecuencias económicas. Se estima que hasta la cuarta parte del acero que se produce en Estados Unidos sirve para sustituir estructuras y productos de acero que la corrosión ha destruido.

Para evitar la corrosión primero hay que comprender cómo se produce. Un hecho importante es que en la oxidación del hierro se requieren oxígeno y agua a la vez; no sucede en agua sin oxígeno, ni en aire seco. Otra pista es la observación de que la oxidación implica la picadura de la superficie metálica; no obstante, el óxido se deposita en un lugar físicamente separado de la picadura. Lo anterior parece indicar que la herrumbre no se forma en una reacción directa de hierro y oxígeno, sino más bien en un proceso electroquímico, donde el hierro se oxida en una región de la superficie y el oxígeno se reduce en otra zona.

Un posible mecanismo de la oxidación del hierro, de acuerdo con los hechos que se conocen, se observa en la figura 17.12. La superficie del hierro y una gotita de agua en su superficie forman una diminuta celda galvánica, en la que diferentes regiones de la superficie funcionan como ánodo y cátodo, mientras que la fase acuosa sirve como electrolito. El hierro se oxida con más facilidad en algunas regiones (regiones anódicas) que en otras (regiones catódicas), porque la composición del metal no es completamente homogénea y la superficie es irregular. Factores como impurezas, límites de fase y esfuerzo mecánico llegan a influir sobre la facilidad de oxidación en determinada región de la superficie.

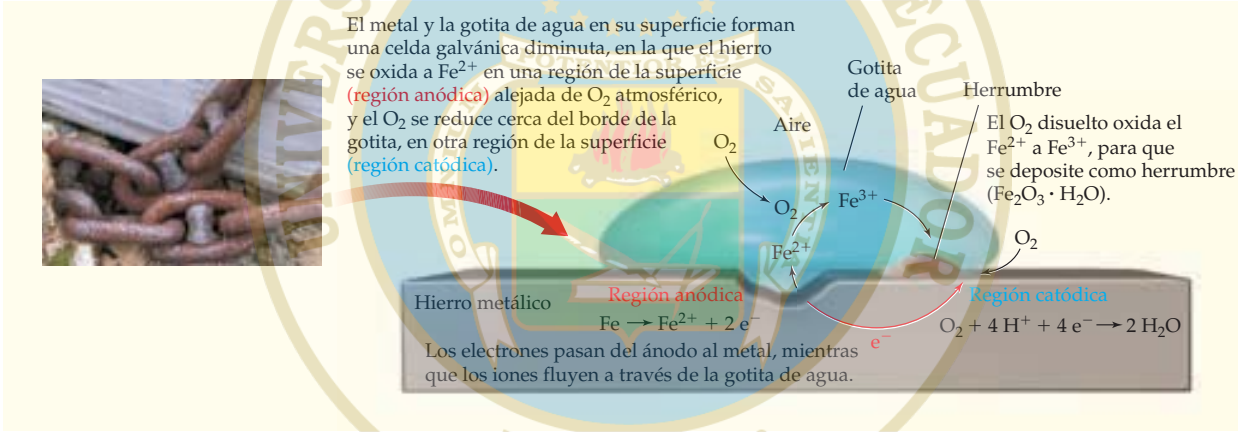


FIGURA 17.12
Un mecanismo electroquímico para la corrosión del hierro.

En una región anódica, el hierro se oxida a iones Fe^{2+};

$$Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + 2\,e^- \qquad E° = 0.45\ V$$

en tanto que en una región catódica, el oxígeno se reduce y forma agua:

$$O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E° = 1.23\ V$$

El potencial real para la media reacción de reducción es menor que el potencial estándar (1.23 V), porque la gotita de agua no contiene iones H^+ 1 M. (De hecho, el agua sólo es ligeramente ácida, porque la principal fuente de iones H^+ es la reacción del agua con dióxido de carbono atmosférico disuelto.) Sin embargo, aun cuando el pH sea 7, el potencial para la media reacción de reducción es 0.81 V, lo que significa que el potencial de celda es altamente positivo y así indica que se trata de una reacción espontánea.

Los electrones necesarios para la reducción del O_2 en la región catódica son suministrados por una corriente que pasa por el metal, de la región anódica, más fácilmente oxidada (figura 17.12). El circuito eléctrico se completa con la migración de los iones en la gotita de agua. Cuando los iones Fe^{2+} migran y se alejan de la región anódica picada, se

ponen en contacto con O_2, disuelto en la parte superficial de la gota de agua, y se siguen oxidando para formar iones Fe^{3+}.

$$4\,Fe^{2+}(ac) + O_2(g) + 4\,H^+(ac) \longrightarrow 4\,Fe^{3+}(ac) + 2\,H_2O(l)$$

El hierro(III) forma un óxido hidratado muy insoluble, aun en condiciones moderadamente ácidas, por lo que se deposita en la conocida forma del material marrón que llamamos herrumbre u orín:

$$2\,Fe^{3+}(ac) + 4\,H_2O(l) \longrightarrow \underset{\text{Herrumbre}}{Fe_2O_3 \cdot H_2O(s)} + 6\,H^+(ac)$$

Un mecanismo electroquímico para la corrosión también explica muy bien el porqué los automóviles se oxidan con mayor facilidad, en lugares donde se usa sal en la carretera para fundir la nieve y el hielo. Las sales disueltas en la gotita de agua aumentan mucho la conductividad del electrolito, lo cual acelera la velocidad de corrosión.

Un vistazo a una tabla de potenciales estándar de reducción permite ver que la media reacción O_2/H_2O está arriba de la media reacción M^{n+}/M casi para todos los metales, por lo que el O_2 llega a oxidarlos, excepto a unos cuantos, como el oro y el platino. Por ejemplo, el aluminio tiene un $E° = -1.66$ V para la media reacción Al^{3+}/Al y se oxida con mayor facilidad que el hierro. En otras palabras, la corrosión de productos de aluminio, como aviones y partes automotrices, marcos de ventana, utensilios de cocina y latas de bebidas, debería ser un grave problema. Por fortuna no lo es, porque la oxidación del aluminio forma una película de Al_2O_3 muy dura e impenetrable, que se adhiere a la superficie del metal, y lo protege contra más contacto y reacción con oxígeno. Otros metales, como el magnesio, el cromo, el titanio y el cinc, forman cubiertas protectoras de óxido. Sin embargo, en el caso del hierro la herrumbre es demasiado porosa para proteger el metal de una mayor oxidación.



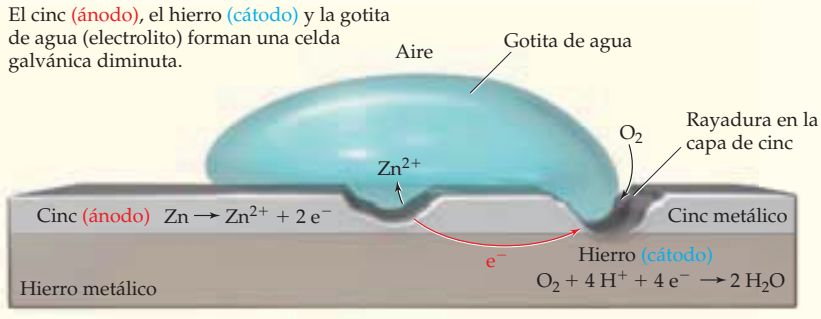
▲ Esta bicicleta de titanio no se corroe porque una capa dura e impenetrable de TiO_2 adherida a la superficie protege al metal contra una oxidación posterior.

Prevención de la corrosión

La corrosión del hierro se evitaría, o al menos se minimizaría, si se blinda la superficie metálica contra el oxígeno y la humedad. Una mano de pintura es eficaz durante algún tiempo, pero se comienza a formar orín tan pronto como la pintura se raya o se escarapela. Metales como cromo, estaño o cinc proporcionan una capa superficial más durable en el hierro. El acero que se usa en la fabricación de automóviles, por ejemplo, se recubre sumergiéndolo en un baño de cinc fundido, que es un proceso conocido como **galvanizado**. Como se ve en los potenciales, el cinc se oxida con más facilidad que el hierro, por lo que cuando se corroe el metal se oxida el cinc y no el hierro. Toda oxidación incipiente del hierro se invertiría de inmediato, porque el Zn puede reducir el Fe^{2+} a Fe. Mientras estén en contacto cinc y acero, el cinc protege al hierro contra la oxidación, aun cuando la capa de cinc se raye (figura 17.13).

$$Fe^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s) \qquad E° = -0.45\text{ V}$$
$$Zn^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E° = -0.76\text{ V}$$

La técnica de protección de un metal contra la corrosión, conectándolo con un segundo metal que se oxide con más facilidad, se conoce como **protección catódica**. No es nece-



El oxígeno se reduce en el cátodo y el cinc se oxida en el ánodo, con lo que se protege al hierro contra la corrosión.

FIGURA 17.13
Una capa de cinc protege al hierro contra la oxidación, aun cuando se raye la capa de cinc.

sario cubrir toda la superficie del metal con un segundo metal, como cuando se galvaniza el hierro. Todo lo que se requiere es el contacto eléctrico con el segundo metal. Por ejemplo, una tubería subterránea de acero se puede proteger conectándola con un alambre aislado con una estaca de magnesio, que trabaja como *ánodo de sacrificio* y se corroe, en lugar del hierro. De hecho, el arreglo es una celda galvánica donde el magnesio, que se oxida con facilidad, funciona como ánodo; la tubería actúa como cátodo, y el suelo húmedo es el electrolito. Las reacciones de media celda son

$$\text{Ánodo:} \quad \text{Mg}(s) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(ac) + 2\,\text{e}^- \qquad E^\circ = 2.37\ \text{V}$$

$$\text{Cátodo:} \quad \text{O}_2(g) + 4\,\text{H}^+(ac) + 4\,\text{e}^- \longrightarrow 2\,\text{H}_2\text{O}(l) \qquad E^\circ = 1.23\ \text{V}$$

Para grandes estructuras de acero, como oleoductos, tanques de almacenamiento, puentes y barcos, la protección catódica es la mejor defensa contra la herrumbre prematura.

PROBLEMA 17.18 Con frecuencia, se fija magnesio a las quillas de acero de los barcos, para protegerlos contra la oxidación. Escriba ecuaciones balanceadas para las reacciones de corrosión que suceden ***a)*** en presencia de Mg, y ***b)*** en ausencia de Mg.

17.12 ELECTRÓLISIS Y CELDAS ELECTROLÍTICAS

Hasta ahora sólo nos hemos ocupado de tratar lo relacionado con las celdas *galvánicas*, que son celdas electroquímicas donde una reacción redox espontánea produce una corriente eléctrica. Una segunda clase importante de celdas electroquímicas es la de celdas *electrolíticas*, donde se usa una corriente eléctrica para activar una reacción no espontánea. Así, los procesos que suceden en celdas galvánicas y electrolíticas son inversos entre sí. Una celda galvánica convierte energía química en energía eléctrica, cuando una reacción con valor positivo de E (valor negativo de ΔG) procede hacia el equilibrio; una celda electrolítica convierte energía eléctrica en energía química cuando una corriente eléctrica impulsa una reacción con valor negativo de E (y valor positivo de ΔG) en dirección que se aleja del equilibrio.

El proceso de usar una corriente eléctrica para producir un cambio se conoce como **electrólisis**. Los signos contrarios de E y $\Delta G = -nFE$ para las dos clases de celdas se resumen en la tabla 17.2, junto con el caso en el que una reacción llega al equilibrio: ¡el de una batería muerta!

TABLA 17.2 Relación entre potenciales de celda E y cambios de energía libre ΔG

Tipo de reacción	E	ΔG	Tipo de celda
Espontánea	+	−	Galvánica
No espontánea	−	+	Electrolítica
Equilibrio	0	0	Batería muerta

Electrólisis de cloruro de sodio fundido

Una celda electrolítica tiene dos electrodos que se sumergen en un electrolito y se conectan con una batería o alguna otra fuente de corriente eléctrica directa. Por ejemplo, en la figura 17.14 se muestra una celda para la electrólisis del cloruro de sodio fundido. La batería hace el papel de bomba de electrones, que los impulsa hacia un electrodo y los succiona del otro. El electrodo negativo atrae cationes Na^+, que se combinan con los electrones suministrados por la batería y se reducen para formar sodio metálico líquido. De igual modo, el electrodo positivo atrae a los aniones Cl^-, que reabastecen los electrones que succionó la batería, con lo cual se oxidan y forman cloro gaseoso. Las reacciones de electrodo y la reacción global de la celda son

$$\text{Ánodo (oxidación):} \quad 2\,\text{Cl}^-(l) \longrightarrow \text{Cl}_2(g) + 2\,\text{e}^-$$

$$\text{Cátodo (reducción):} \quad 2\,\text{Na}^+(l) + 2\,\text{e}^- \longrightarrow 2\,\text{Na}(l)$$

$$\text{Reacción global de celda:} \quad 2\,\text{Na}^+(l) + 2\,\text{Cl}^-(l) \longrightarrow 2\,\text{Na}(l) + \text{Cl}_2(g)$$

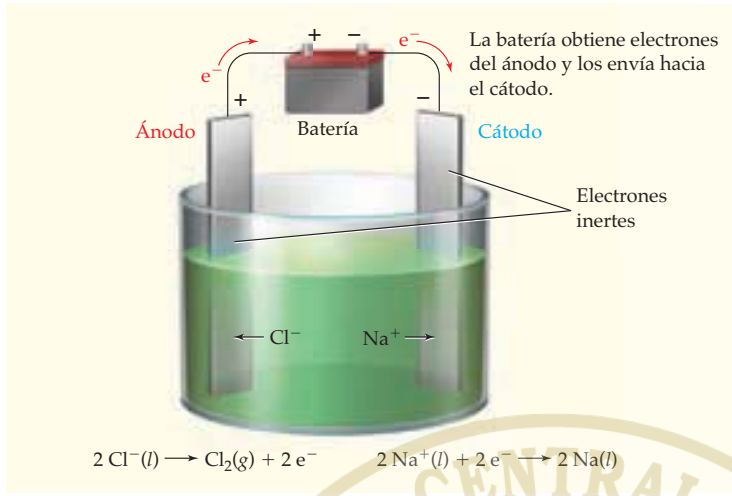


FIGURA 17.14
Electrólisis del cloruro de sodio fundido. Los iones cloruro se oxidan a Cl_2 gaseoso en el ánodo y los iones Na^+ se reducen a sodio metálico en el cátodo.

Como en una celda galvánica, el ánodo es el electrodo donde se efectúa la oxidación y el cátodo es el electrodo donde se lleva a cabo la reducción. Sin embargo, los signos de los electrodos son contrarios en las dos clases de celdas. En una celda galvánica se considera que el ánodo es negativo porque suministra electrones al circuito externo, aunque en una celda electrolítica se considera que el ánodo es positivo, ya que los electrones son atraídos por éste, de la batería. El signo de cada electrodo en la celda electrolítica es el mismo que el signo del electrodo de la batería con que se conecta.

Electrólisis de cloruro de sodio acuoso

Cuando se electroliza una disolución acuosa de sal, las reacciones de electrodo pueden ser distintas a las de la electrólisis de la sal fundida, porque puede intervenir el agua. En la electrólisis del cloruro de sodio acuoso, por ejemplo, la media reacción en el cátodo podría ser la reducción de Na^+ a sodio metálico, como en el caso del cloruro de sodio fundido, o bien, la reducción de agua para formar hidrógeno gaseoso:

$$Na^+(ac) + e^- \longrightarrow Na(s) \qquad E° = -2.71\ V$$
$$2\ H_2O(l) + 2\ e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\ OH^-(ac) \qquad E° = -0.83\ V$$

En vista de que el potencial estándar es mucho menos negativo para la reducción de agua que para la reducción de Na^+, se reduce el agua y en el cátodo se producen burbujas de hidrógeno gaseoso.

La media reacción anódica podría ser la oxidación de Cl^- a Cl_2 gaseoso, como en el caso del cloruro de sodio fundido, o la oxidación de agua para formar oxígeno gaseoso:

$$2\ Cl^-(ac) \longrightarrow Cl_2(g) + 2\ e^- \qquad E° = -1.36\ V$$
$$2\ H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4\ H^+(ac) + 4\ e^- \qquad E° = -1.23\ V$$

De acuerdo con los valores de $E°$, cabe esperar una ligera preferencia para la oxidación del agua en una disolución con concentraciones iónicas 1 M. Para una disolución neutra ($[H^+] = 10^{-7}$ M), la preferencia hacia la oxidación del agua será todavía mayor, ya que su potencial de oxidación a pH 7 es de −0.81 V. Sin embargo, el producto observado en el ánodo es Cl_2 y no O_2, a causa de un fenómeno llamado *sobrevoltaje* o *sobretensión*.

Los experimentos indican que el voltaje necesario para una electrólisis es siempre mayor que el voltaje calculado a partir de potenciales estándar de oxidación y reducción. El voltaje adicional aplicado es el **sobrevoltaje;** éste es necesario porque la rapidez de transferencia de electrones en la interfase electrodo-disolución, en una o ambas reacciones de media celda, suele ser lenta, lo que limita la cantidad de corriente que pasa por una celda electrolítica. Para medias reacciones en electrodos donde intervienen disolución o deposición de metales, el sobrevoltaje es muy pequeño; sin embargo, para reacciones de media celda, con formación de O_2 o H_2 gaseosos, el sobrevoltaje puede llegar hasta a 1 V.

Esta teoría no puede predecir la magnitud del sobrevoltaje; no obstante, se sabe que el sobrevoltaje de formación de O_2 es mucho mayor que el de formación de Cl_2. A causa del sobrevoltaje, a veces es difícil indicar cuál media reacción sucederá cuando sean similares los valores de $E°$ para medias reacciones alternativas. En esos casos, sólo los experimentos indicarán lo que en realidad sucede.

Las reacciones de electrodo observadas y la reacción global de celda en la electrólisis del cloruro de sodio acuoso son:

Ánodo (oxidación):	$2\,Cl^-(ac) \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$	$E° = -1.36$ V
Cátodo (reducción):	$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(ac)$	$E° = -0.83$ V
Reacción global de celda:	$2\,Cl^-(ac) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Cl_2(g) + H_2(g) + 2\,OH^-(ac)$	$E° = -2.19$ V

El papel del ion sodio es de ion espectador, por lo que no interviene en las reacciones del electrodo. Así, la disolución de cloruro de sodio se convierte en disolución de hidróxido de sodio al efectuarse la electrólisis. El potencial mínimo requerido para forzar la realización de esta reacción no espontánea, bajo condiciones estándar, es de 2.19 V, más el sobrevoltaje.

Electrólisis del agua

La electrólisis de cualquier disolución acuosa requiere la presencia de un electrolito que conduzca la corriente en la disolución. Si los iones del electrolito se oxidan y reducen con menos facilidad que el agua, entonces, el agua reacciona en *ambos* electrodos. Por ejemplo, veamos la electrólisis de una disolución acuosa del Na_2SO_4, electrolito inerte. En el ánodo se reduce el agua de preferencia a los iones SO_4^{2-} y se reduce en el cátodo, de preferencia a los iones Na^+. Las reacciones de electrodo y global son

Ánodo (oxidación):	$2\,H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^-$
Cátodo (reducción):	$4\,H_2O(l) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2(g) + 4\,OH^-(ac)$
Reacción global de celda:	$6\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,OH^-(ac)$

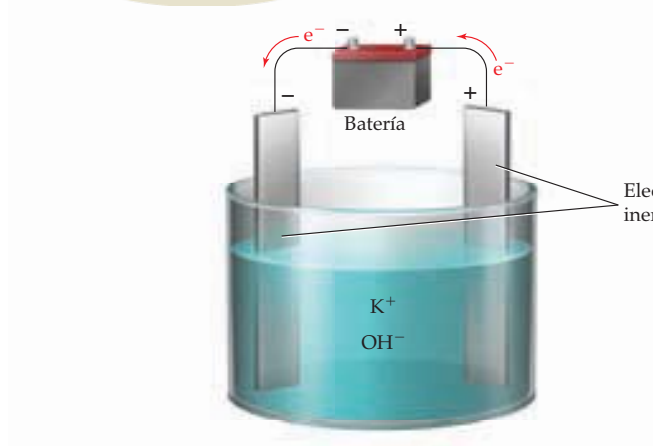
Si se mezclan las disoluciones anódica y catódica, los iones H^+ y OH^- reaccionan formando agua:

$$4\,H^+(ac) + 4\,OH^-(ac) \longrightarrow 4\,H_2O(l)$$

La reacción neta de la electrólisis es, entonces, la descomposición de agua, proceso que a veces se usa en el laboratorio para producir cantidades pequeñas de H_2 y O_2 puros:

$$2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)$$

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 17.19 Humphrey Davy obtuvo, por primera vez en 1807, potasio metálico por electrólisis de hidróxido de potasio fundido:



a) Indique cuál es el ánodo y cuál es el cátodo; luego, señale la dirección del flujo de iones.
b) Escriba las ecuaciones balanceadas para las reacciones en el ánodo, el cátodo y la reacción de celda global.

PROBLEMA 17.20 Indique las reacciones de media celda que se efectúan cuando se electrolizan disoluciones acuosas de las siguientes sales, usando electrodos inertes. ¿Cuál es la reacción global de celda en cada caso?

a) LiCl **b)** $CuSO_4$ **c)** K_2SO_4

17.13 APLICACIONES COMERCIALES DE LA ELECTRÓLISIS

Se usa electrólisis en la preparación de muchas sustancias químicas importantes, así como en numerosos procesos de purificación y galvanoplastia de metales. Veamos algunos ejemplos.

Fabricación del sodio

El sodio metálico se produce en la industria en *celdas Downs*, electrolizando una mezcla fundida de cloruro de sodio y cloruro de calcio (figura 17.15). La presencia de $CaCl_2$ permite que la celda funcione a menor temperatura, porque el punto de fusión aproximado de la mezcla de NaCl−$CaCl_2$ (aproximadamente 580 °C) es bastante menor que el del NaCl puro (801 °C). El sodio líquido producido en el cátodo cilíndrico de acero es menos denso que la sal fundida, de manera que flota en la parte superior de la cela, de donde se saca y llega a un recipiente adecuado. En el ánodo de grafito, que está separado del cátodo por una reja de hierro que mantiene alejados los productos, se forma el cloro gaseoso. En vista de que el proceso Downs requiere grandes corrientes (por lo general, de 25,000 a 40,000 A), las plantas productoras de sodio están cerca de fuentes de energía hidroeléctrica poco costosa, como es el caso de las Cataratas del Niágara, Nueva York.

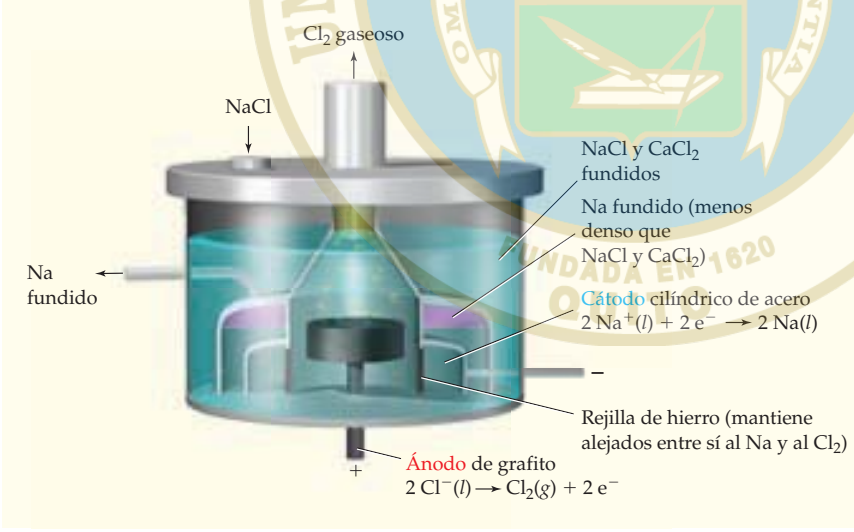


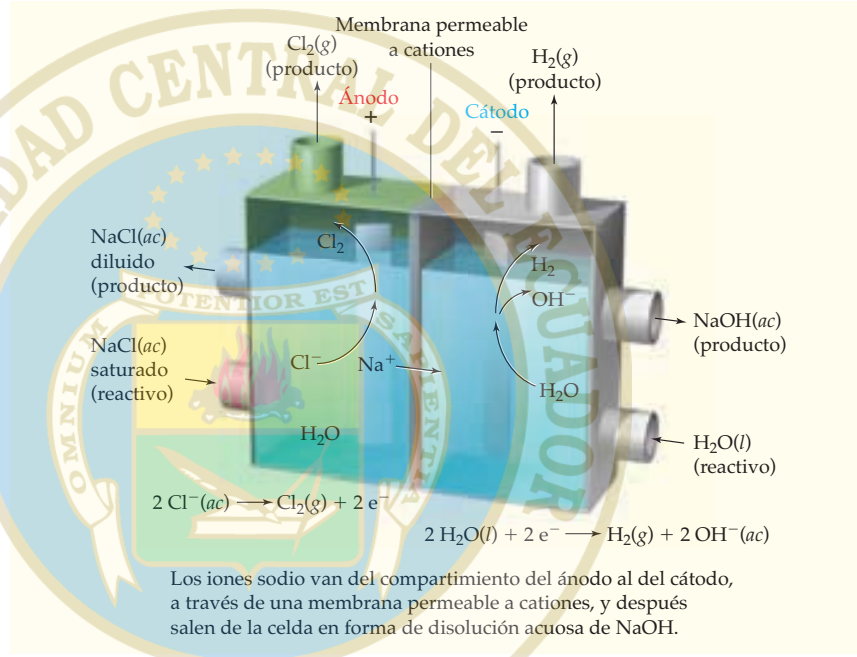
FIGURA 17.15
Corte de una celda Downs para producción comercial de sodio metálico por electrólisis de cloruro de sodio fundido. El diseño de la celda mantiene al sodio y al cloro separados entre sí, así como fuera del contacto con el aire.

Fabricación de cloro e hidróxido de sodio

La producción de cloro e hidróxido de sodio por electrólisis de cloruro de sodio es la base de la *industria cloro-sosa*, que en Estados Unidos genera ventas aproximadas por 4 mil millones de dólares. Tanto el cloro como el hidróxido de sodio están entre las principales sustancias químicas en términos de producción: la producción anual estadounidense es de unos 13 millones de toneladas de cloro y de 10 millones de toneladas de hidróxido de

sodio. El cloro se usa en el tratamiento de agua y aguas residuales, como blanqueador en la fabricación del papel y en la fabricación de plásticos como el cloruro de polivinilo (PVC). El hidróxido de sodio se emplea en la fabricación de papel, textiles, jabones y detergentes.

La figura 17.16 muestra las propiedades esenciales de una celda de membrana para la producción industrial de cloro e hidróxido de sodio. Una disolución acuosa saturada de cloruro de sodio (*salmuera*) entra al compartimiento anódico, donde el Cl^- se oxida a Cl_2 gaseoso, y entra agua al compartimiento del cátodo, donde se convierte en H_2 gaseoso y iones OH^-. Entre los compartimientos del ánodo y el cátodo está instalada una membrana especial de plástico, permeable sólo a los cationes, pero no a los aniones ni al agua. La membrana mantiene separados al Cl_2 y a los iones OH^-, aunque permite el paso de una corriente de iones Na^+ hacia el compartimiento del cátodo, conduciendo así la corriente en la disolución y manteniendo la neutralidad eléctrica en ambos compartimientos. Los iones Na^+ y OH^- salen del compartimiento del cátodo en forma de una disolución acuosa de NaOH.



Los iones sodio van del compartimiento del ánodo al del cátodo, a través de una membrana permeable a cationes, y después salen de la celda en forma de disolución acuosa de NaOH.

FIGURA 17.16
Una celda de membrana para la producción electrolítica de Cl_2 y NaOH. El ion cloruro se oxida a Cl_2 gaseoso en el ánodo y el agua se convierte en H_2 gaseoso y iones OH^- en el cátodo.

Fabricación del aluminio

Aunque el aluminio es el tercer elemento en abundancia en la corteza terrestre, 8.3% en masa, era un metal raro y costoso hasta 1886, cuando un estadounidense de 22 años, Charles Martin Hall, y un francés de 23 años, Paul Heroult, en forma independiente, inventaron un proceso práctico para la producción electrolítica del aluminio. Todavía se usa el **proceso Hall-Heroult**, que consiste en electrolizar una mezcla fundida de óxido de aluminio (Al_2O_3) y criolita (Na_3AlF_6), a unos 1000 °C en una celda con electrodos de grafito (figura 17.17). La electrólisis del Al_2O_3 puro no es práctica, porque funde a una temperatura muy alta, 2045 °C; mientras que la electrólisis acuosa de Al^{3+} no es posible, porque el agua se reduce de preferencia a los iones Al^{3+}. Así, el uso de criolita como disolvente del Al_2O_3 es la clave del éxito del proceso Hall-Heroult.

Todavía no se comprenden totalmente las reacciones en los electrodos; no obstante, es probable que intervengan en ellas iones complejos del tipo $AlF_xO_y^{\,+3-x-2y}$, formados por la reacción del Al_2O_3 con Na_3AlF_6. Los aniones complejos se reducen en el cátodo, para formar aluminio metálico fundido, y se oxidan en el ánodo, para formar O_2 gaseoso, que reacciona con los ánodos de grafito, formando CO_2 gaseoso. El resultado es que los ánodos se consumen rápidamente, por lo que deben ser sustituidos con frecuencia. La celda tra-

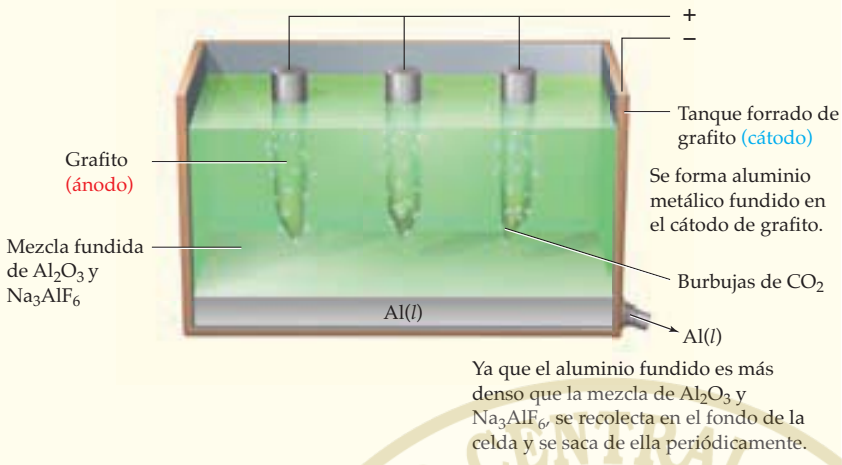


FIGURA 17.17
Bloques alternantes de cobre puro y cobre impuro fungen como electrodos en celdas electrolíticas para el refinamiento del cobre.

baja con bajo voltaje, de 5 a 6 V, pero con corrientes muy grandes (hasta de 250,000 A), porque un mol de electrones sólo produce 9.0 g de aluminio. La producción electrolítica de aluminio es el mayor consumidor individual de electricidad en Estados Unidos, por lo cual el reciclado de productos de aluminio es muy atractivo. Como en la fabricación del sodio, la producción del aluminio suele hacerse cerca de plantas hidroeléctricas, como las que hay a lo largo del río Columbia, en el estado de Washington.

Electrorrefinación y galvanoplastia

La purificación de un metal por electrólisis se llama **electrorrefinación**. Por ejemplo, el cobre impuro obtenido de los minerales se convierte en cobre puro en una celda electrolítica con ánodo de cobre impuro y cátodo de cobre puro (figura 17.18). El electrolito es una disolución acuosa de sulfato de cobre.



Placas alternadas de cobre puro e impuro sirven como electrodos en las celdas electrolíticas para la refinación del cobre.

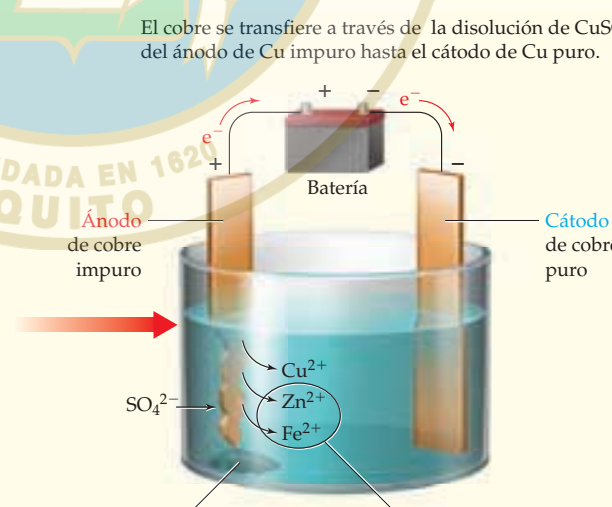


FIGURA 17.18
Electrorrefinación del cobre metálico.



▲ Los objetos plateados, como esta tetera, se fabrican por galvanoplastia: se deposita plata metálica pura sobre el acero.

En el ánodo de Cu impuro, el cobre se oxida junto con las impurezas metálicas más fácilmente oxidables, como cinc y hierro. Las impurezas menos fácilmente oxidables, como plata, oro y platino, caen al fondo de la cuba como *lodo anódico*, que se procesa para recuperar los metales preciosos. En el cátodo de Cu puro se reducen los iones Cu^{2+}, que forman cobre metálico puro; sin embargo, los iones metálicos que se reducen con menos facilidad (Zn^{2+}, Fe^{2+}, etc.) permanecen en la disolución.

Ánodo (oxidación): $M(s) \longrightarrow M^{2+}(ac) + 2\,e^-$ (M = Cu, Zn, Fe)

Cátodo (reducción): $Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$

Así, en la reacción neta de la celda sólo se transfiere el cobre metálico del ánodo impuro hasta el cátodo puro. El cobre obtenido con este proceso tiene 99.95% de pureza.

En estrecha relación con la electrorrefinación, está la **galvanoplastia** o electroextracción, que es el recubrimiento de un metal sobre la superficie de otro, mediante electrólisis. Por ejemplo, las defensas de los automóviles se recubren en ocasiones de cromo, para protegerlas de la corrosión, y el plateado es de uso común para fabricar artículos finos de mesa. El objeto a platear se limpia con cuidado y se prepara como cátodo de una celda electrolítica, que contiene una disolución de iones del metal que se va a depositar.

PROBLEMA 17.21 Haga un esquema de una celda electrolítica adecuada para platear una cuchara. Describa los electrodos y el electrolito. Indique cuáles son el ánodo y el cátodo, y la dirección del flujo de electrones y de iones. Escriba luego ecuaciones balanceadas para las medias reacciones en el ánodo y el cátodo. ¿Cuál es la reacción global de celda?

17.14 ASPECTOS CUANTITATIVOS DE LA ELECTRÓLISIS

En la década de 1830, Michael Faraday demostró que la cantidad de sustancia producida en un electrodo por electrólisis dependía de la cantidad de carga que atraviese la celda. Por ejemplo, si se pasa un mol de electrones por una celda Downs se produce un mol (23.0 g) de sodio en el cátodo:

$$\underset{1\text{ mol}}{Na^+(l)} + \underset{1\text{ mol}}{e^-} \longrightarrow \underset{1\text{ mol (23.0 g)}}{Na(l)}$$

De igual manera, al pasar un mol de electrones en el proceso Hall-Heroult se produce 1/3 de mol (9.0 g) de aluminio, porque se requieren tres moles de electrones para reducir un mol de Al^{3+} a aluminio metálico:

$$\underset{1/3\text{ de mol}}{Al^{3+}(l)} + \underset{1\text{ mol}}{3\,e^-} \longrightarrow \underset{1/3\text{ de mol (9.0 g)}}{Al(l)}$$

En general, la cantidad de producto formado en una reacción de electrodo es consecuencia directa de la estequiometría de la reacción y de la masa molar del producto.

Para calcular cuántos moles de electrones pasan por una celda en determinado experimento, se necesitan medir la corriente eléctrica y el tiempo en que pasa la corriente. La cantidad de coulombs de carga que pasan por la celda es igual al producto de la corriente en amperes (coulombs por segundo) por el tiempo en segundos:

$$\text{Carga (C)} = \text{Corriente (A)} \times \text{Tiempo (s)}$$

Como la carga de un mol de electrones es de 96,500 C (sección 17.3), los moles de electrones que pasan por la celda es

$$\text{Moles de } e^- = \text{Carga (C)} \times \frac{1\text{ mol } e^-}{96{,}500\text{ C}}$$

Se usa la secuencia de conversiones que muestra la figura 17.19 para calcular la masa o el volumen del producto obtenido al pasar una corriente conocida por una celda durante determinado tiempo. La clave consiste en imaginar que los electrones son un "reactivo" en una ecuación química balanceada, para entonces proceder como con cualquier otro problema de estequiometría. En el ejemplo resuelto 17.10 se ilustran los

cálculos. También se puede calcular la corriente (o el tiempo) necesaria(o) para producir determinada cantidad de producto, recorriendo, en dirección inversa, la figura 17.19, como se muestra en el ejemplo resuelto 17.11.

EJEMPLO RESUELTO 17.10

CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE PRODUCTO OBTENIDO POR ELECTRÓLISIS

Una corriente constante de 30.0 A pasa por una disolución acuosa de NaCl durante 1.00 h. ¿Cuántos gramos de NaOH y cuántos litros de Cl_2 se producen en condiciones estándar de presión y temperatura?

ESTRATEGIA

Para convertir la corriente y el tiempo a gramos o litros del producto, hay que seguir la sucesión de conversiones de la figura 17.19.

SOLUCIÓN

Como los electrones se consideran un reactivo en el proceso de la electrólisis, el primer paso es calcular la carga y los moles de electrones que pasaron por la celda:

$$\text{Carga} = \left(30.0\,\frac{\text{C}}{\text{s}}\right)(1.00\text{ h})\left(\frac{60\text{ min}}{\text{h}}\right)\left(\frac{60\text{ s}}{\text{min}}\right) = 1.08 \times 10^5\text{ C}$$

$$\text{Moles de e}^- = (1.08 \times 10^5\text{ C})\left(\frac{1\text{ mol e}^-}{96{,}500\text{ C}}\right) = 1.12\text{ moles de e}^-$$

La reacción catódica produce dos moles de OH^- por dos moles de electrones (sección 17.12), así que se obtendrán 1.12 moles de NaOH:

$$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(ac)$$

$$\text{Moles de NaOH} = (1.12\text{ moles de e}^-)\left(\frac{2\text{ moles de NaOH}}{2\text{ moles de e}^-}\right) = 1.12\text{ moles de NaOH}$$

Al convertir los moles de NaOH a gramos de NaOH, resulta

$$\text{Gramos de NaOH} = (1.12\text{ moles de NaOH})\left(\frac{40.0\text{ g NaOH}}{\text{mol NaOH}}\right) = 44.8\text{ g de NaOH}$$

La reacción anódica produce un mol de Cl_2 por dos moles de electrones, así que se obtendrá 0.560 mol de Cl_2:

$$2\,Cl^-(ac) \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$$

$$\text{Moles de Cl}_2 = (1.12\text{ moles de e}^-)\left(\frac{1\text{ mol Cl}_2}{2\text{ moles de e}^-}\right) = 0.560\text{ moles de Cl}_2$$

Ya que un mol de un gas ideal ocupa 22.4 L en condiciones estándar (TPE), el volumen de Cl_2 obtenido es

$$\text{Litros de Cl}_2 = (0.560\text{ moles de Cl}_2)\left(\frac{22.4\text{ L de Cl}_2}{\text{mol Cl}_2}\right) = 12.5\text{ L de Cl}_2$$

El cálculo de toda la secuencia de conversiones puede llevarse a cabo en un paso. Por ejemplo, el volumen de Cl_2 producidos en el ánodo es

$$\left(30.0\,\frac{\text{C}}{\text{s}}\right)(1.00\text{ h})\left(\frac{3600\text{ s}}{\text{h}}\right)\left(\frac{1\text{ mol e}^-}{96{,}500\text{ C}}\right)\left(\frac{1\text{ mol Cl}_2}{2\text{ moles de e}^-}\right)\left(\frac{22.4\text{ L de Cl}_2}{\text{mol Cl}_2}\right) = 12.5\text{ L de Cl}_2$$

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Ya que aproximadamente pasa un mol de electrones por la celda, y las reacciones de electrodo producen un mol de NaOH y 0.5 moles de Cl_2 por mol de electrones, se formarán aproximadamente un mol de NaOH (~40 g) y 0.5 moles de Cl_2 (~11 L en condiciones estándar, TPE). Concuerda la estimación del resultado.

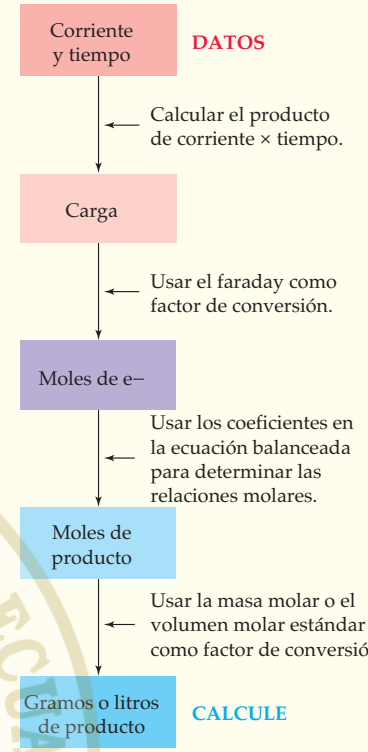


FIGURA 17.19
Secuencia de conversiones para calcular la cantidad de producto obtenido al pasar una corriente por una cuba electrolítica durante un tiempo determinado.

EJEMPLO RESUELTO 17.11

CÁLCULO DE LA CORRIENTE NECESARIA PARA PRODUCIR DETERMINADA CANTIDAD DE PRODUCTO EN DETERMINADO TIEMPO

¿Cuántos amperes deben pasar por una celda Downs para producir sodio metálico a una velocidad de 30.0 kg/h?

ESTRATEGIA

Habrá que seguir una secuencia de conversiones como la del ejemplo resuelto 17.10, pero en dirección contraria.

SOLUCIÓN

Como la masa molar de sodio es 23.0 g/mol, los moles de sodio producido por hora son

$$\text{Moles de Na} = (30.0\text{ kg Na})\left(\frac{1000\text{ g}}{1\text{ kg}}\right)\left(\frac{1\text{ mol Na}}{23.0\text{ g Na}}\right) = 1.30 \times 10^3\text{ moles de Na}$$

Para producir cada mol de sodio habrá que pasar un mol de electrones por la cuba:

$$Na^+(l) + e^- \longrightarrow Na(l)$$

Por lo tanto, la carga que pasa por hora es

$$\text{Carga} = (1.30 \times 10^3\text{ moles de Na})\left(\frac{1\text{ mol } e^-}{1\text{ mol Na}}\right)\left(\frac{96{,}500\text{ C}}{\text{mol } e^-}\right) = 1.25 \times 10^8\text{ C}$$

Como en 1 h hay 3600 s, la corriente requerida es

$$\text{Corriente} = \frac{1.25 \times 10^8\text{ C}}{3600\text{ s}} = 3.47 \times 10^4\text{ C/s} = 34{,}700\text{ A}$$

PROBLEMA 17.22 ¿Cuántos kilogramos de aluminio pueden producirse en 8.00 h al pasar una corriente constante de 1.00×10^5 A por una mezcla fundida de óxido de aluminio y criolita?

PROBLEMA 17.23 Se deposita una chapa de plata sobre una cafetera, usando una corriente constante de 0.100 A. ¿Cuánto tiempo se requiere para depositar 3.00 g de plata?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

Arte electroquímico

Interludio

Si el aluminio es un metal con aspecto semejante a la plata, ¿por qué algunos objetos de aluminio tienen colores brillantes? Por ejemplo, las partes de aluminio en una bicicleta son de varios colores: rojo, azul, púrpura, amarillo y negro.

El aluminio, el cromo, el titanio y otros metales más pueden colorearse mediante un proceso electroquímico llamado *anodizado*. A diferencia de la galvanoplastia, en la que un ion metálico en el electrolito se *reduce* y el metal se deposita en la superficie del cátodo, en el anodizado se *oxida* un ánodo metálico para obtener una capa de óxido metálico. Por ejemplo, en la oxidación del aluminio las reacciones de electrodo son

Cátodo (reducción): $6\,H^+(ac) + 6\,e^- \longrightarrow 3\,H_2(g)$

Ánodo (oxidación): $2\,Al(s) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 6\,H^+(ac) + 6\,e^-$

Reacción global de celda: $2\,Al(s) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 3\,H_2(g)$

El espesor de la capa de óxido de aluminio que se forma en el ánodo se puede controlar variando el paso de la corriente durante la electrólisis. Por lo general, el recubrimiento que se forma tiene aproximadamente 0.01 mm de espesor, que corresponde a unas 4×10^4 capas atómicas de Al_2O_3, sobre la base de aluminio metálico. También se controla la porosidad de la capa de Al_2O_3 variando las condiciones de la electrólisis; es precisamente esa porosidad lo que hace posible la coloración. Cuando un colorante orgánico se agrega al electrolito, sus moléculas penetran la capa superficial esponjosa, a medida que se forma y quedan atrapadas cuando se endurece la superficie.

El anodizado del titanio procede en forma muy parecida a la del aluminio; no obstante, la capa resultante de TiO_2 es mucho más delgada (10^{-4} mm) que la de Al_2O_3 (10^{-2} mm). Sin embargo, los colores iridiscentes del titanio anodizado no se deben a la absorción de colorantes orgánicos, sino a la interferencia de la luz al reflejarse en la superficie anodizada. Cuando un haz de luz blanca llega a la superficie anodizada, parte de ella se refleja en el TiO_2 externo; mientras que otra parte penetra al TiO_2 semitransparente y se refleja en el metal base. Si las dos reflexiones de determinada longitud de onda están desfasadas, interfieren destructivamente y esa longitud de onda se cancela en la luz reflejada. El resultado es que la luz que queda tiene color. (Efectos parecidos son los que causan los colores en los derrames de aceite y en las plumas de un pavo real.)

El color exacto del titanio anodizado depende del espesor de la capa de TiO_2, que a la vez varía con el voltaje con que se produce dicha capa. Por ejemplo, con un voltaje de 5 V se obtiene una capa de TiO_2 de 3×10^{-5} mm de espesor, con apariencia amarilla, pero si es de 30 V, se obtiene una capa de 6×10^{-5} mm, que da un color azul claro. Los artistas aprovechan estos efectos para diseñar esculturas metálicas, cuyos llamativos colores parecen cambiar dependiendo del ángulo desde donde se observen.

PROBLEMA 17.24 La reflexión de luz en un artículo de titanio anodizado se parece a la difracción de rayos X en un cristal (sección 10.7). Explique por qué el color del titanio anodizado depende del espesor de la capa de TiO_2.

PROBLEMA 17.25 ¿Cuántos minutos se requieren para producir una capa de Al_2O_3 (densidad 3.97 g/cm^3) de 0.0100 mm de espesor en una pieza cuadrada de aluminio metálico que tiene 10.0 cm por lado, si la corriente que pasa por la pieza es de 0.600 A?



▲ Estos vasos de colores se fabrican anodizando al aluminio, que es un metal plateado.



▲ Los colores iridiscentes de esta pieza metálica se obtienen anodizando diferentes partes de la superficie a voltajes distintos.

RESUMEN

La **electroquímica** es el área de la química que se ocupa de la interconversión de energía química y energía eléctrica. La energía química se convierte en energía eléctrica en una **celda galvánica**, un dispositivo donde una reacción redox espontánea se utiliza para producir corriente eléctrica. La energía eléctrica se convierte en energía química en una **cuba electrolítica**, es decir, una celda en la que una corriente eléctrica produce una reacción no espontánea. Conviene separar las reacciones de celda en **medias reacciones**, porque la oxidación y la reducción suceden en **electrodos** separados. El electrodo donde se origina la oxidación se llama **ánodo,** y el electrodo donde se produce la reducción es el **cátodo.**

El **potencial de celda** E (llamado también **voltaje de celda** o **fuerza electromotriz**) es una medida eléctrica de la tendencia de la reacción de celda a efectuarse. Los potenciales de celda dependen de la temperatura, las concentraciones de los iones y las presión de los gases. El **potencial estándar de celda** $E°$ es el potencial de celda cuando tanto reactivos como productos están en sus estados estándar. Los potenciales de celda se relacionan con cambios de energía libre mediante las ecuaciones $\Delta G = -nFE$ y $\Delta G° = -nFE°$, donde n son los moles de electrones transferidos en la reacción de celda; y $F = 96{,}500$ C/mol e^- es el **faraday**, que es la carga de un mol de electrones.

El **potencial estándar de reducción** para una reacción de media celda se define en relación con un valor relativo de 0 V para el **electrodo estándar de hidrógeno**:

$$2\,H^+(ac, 1\,M) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g, 1\,atm) \qquad E° = 0\,V$$

Las tablas que presentan potenciales de reducción estándar, que también se conocen como **potenciales de electrodo estándar**, se usan para ordenar los agentes oxidantes y reductores de acuerdo con el aumento de su fuerza, para calcular valores de $E°$ de reacciones de celda y para indicar si determinada reacción redox es espontánea.

Los potenciales de celda, bajo condiciones de estado no estándar, se calculan con la **ecuación de Nernst**,

$$E = E° - \frac{0.0592\ V}{n} \log Q \qquad \text{en voltios, a 25 °C}$$

donde Q es el cociente de la reacción. La constante de equilibrio K y el potencial de celda estándar $E°$ están relacionados por la ecuación

$$E° = \frac{0.0592\ V}{n} \log K \qquad \text{en voltios, en 25 °C}$$

Una **batería** consiste en una o más celdas galvánicas. Una **celda de combustible** se diferencia de una batería porque los reactivos se suministran continuamente a la primera.

La **corrosión** (oxidación) del hierro es un proceso electroquímico donde el hierro se oxida en una región anódica de la superficie metálica, y en una región catódica se reduce el oxígeno. Se puede evitar la corrosión cubriendo el hierro con otro metal, como cinc, en el proceso llamado **galvanizado**, o simplemente poniendo al hierro en contacto eléctrico con un segundo metal que se oxide con más facilidad, cuyo proceso se llama **protección catódica**.

La **electrólisis** es un proceso en el que se usa una corriente eléctrica para producir un cambio químico, se emplea para producir sodio, cloro, hidróxido de sodio y aluminio (**proceso Hall-Heroult**) y también se utiliza en la **electrorrefinación** y la **galvanoplastia**.

El producto obtenido en un electrodo depende de los potenciales de reducción y del **sobrevoltaje**. La cantidad de producto obtenido se relaciona con los moles de electrones que pasaron por la celda, lo cual depende de la corriente y del tiempo de flujo de la misma.

TÉRMINOS CLAVE

ánodo *689*
cátodo *689*
celda de combustible *712*
celda electrolítica *687*
celda electroquímica *687*
celda galvánica (celda voltaica) *687*
corrosión *714*
ecuación de Nernst *702*
electrodo *689*
electrodo estándar de hidrógeno *696*
electrólisis *716*
electroquímica *687*
electrorrefinación *721*
faraday (constante de Faraday) *694*
fuerza electromotriz (fem) *694*
galvanizado *715*
galvanoplastia *722*
media reacción *688*
potencial de celda (*E*) *694*
potencial de electrodo estándar *698*
potencial de reducción estándar *697*
potencial estándar de celda (*E*°) *694*
proceso Hall-Heroult *720*
protección catódica *715*
puente salino *689*
sobrevoltaje *717*
voltaje de celda *694*

PROBLEMAS DE CONCEPTOS CLAVE

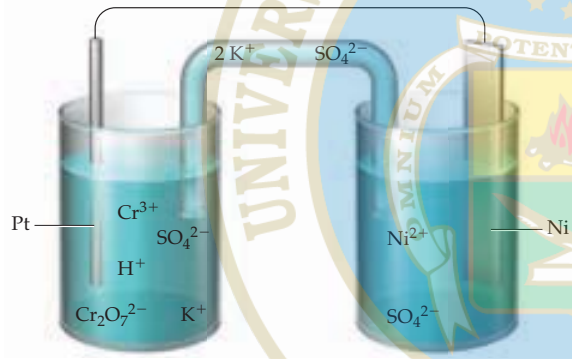
Los problemas 17.1 a 17.25 están dentro del capítulo.

17.26 La figura siguiente muestra una celda galvánica que tiene electrodos de plomo y cinc:



a) Señale los electrodos e identifique los iones presentes en las disoluciones.
b) Indique cuál es el ánodo y cuál el cátodo.
c) Indique la dirección del flujo de electrones en el conductor, y del flujo de iones en las disoluciones.
d) Indique qué electrolito se podría usar en el puente salino y la dirección del flujo de los iones.
e) Escriba ecuaciones balanceadas para el electrodo y para las reacciones totales de celda.

17.27 Para la siguiente celda galvánica:

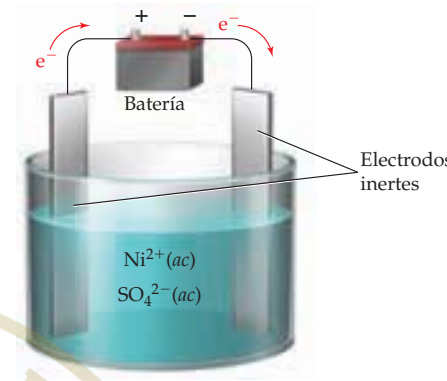


a) Identifique al ánodo y al cátodo.
b) Escriba una ecuación balanceada para la reacción de celda.
c) Escriba la notación abreviada para la celda.

17.28 Para las siguientes celdas galvánicas:
1) $Cu(s)|Cu^{2+}(1\ M)||Fe^{3+}(1\ M), Fe^{2+}(1\ M)|Pt(s)$
2) $Cu(s)|Cu^{2+}(1\ M)||Fe^{3+}(1\ M), Fe^{2+}(5\ M)|Pt(s)$
3) $Cu(s)|Cu^{2+}(0.1\ M)||Fe^{3+}(0.1\ M), Fe^{2+}(0.1\ M)|Pt(s)$
a) Escriba una ecuación balanceada para cada reacción de celda.
b) Haga un esquema de cada celda. Identifique el ánodo y el cátodo, así como la dirección del flujo de electrones y de los iones.
c) ¿Cuál de estas tres celdas tiene el mayor potencial de celda? ¿Cuál tiene el menor potencial de celda? Explique por qué.

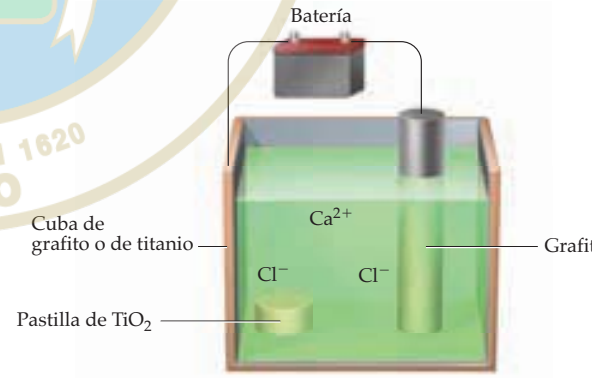
17.29 Haga un esquema de una celda con electrodos inertes, adecuada para la electrólisis del $CuBr_2$ acuoso.
a) Señale cuál es el ánodo y cuál es el cátodo.
b) Indique la dirección del flujo de electrones y iones.
c) Escriba ecuaciones balanceadas para las reacciones anódica, catódica y total de celda.

17.30 Para la siguiente celda electroquímica:



a) ¿Esta celda es galvánica o electrolítica? Explique por qué.
b) Señale el ánodo y el cátodo, luego muestre la dirección del flujo de los iones.
c) Escriba ecuaciones balanceadas para las reacciones anódica, catódica y total de celda.

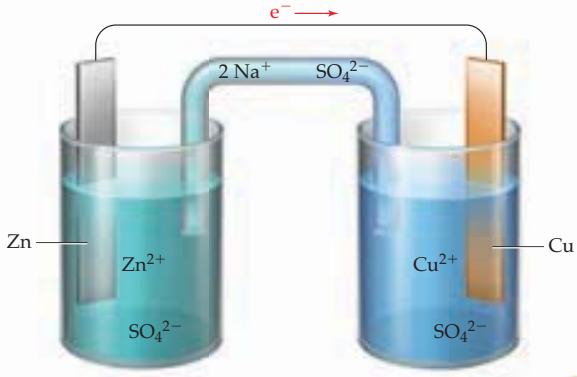
17.31 En fecha reciente se informó que las pastillas porosas de TiO_2 se pueden reducir a titanio metálico en el cátodo de una celda electroquímica con $CaCl_2$ como electrolito. Cuando se reduce el TiO_2, los iones O^{2-} se disuelven en el $CaCl_2$ y después se oxidan a O_2 gaseoso en el ánodo. Tal vez este método sea la base de un proceso menos costoso que el que se usa en la producción de titanio (véase la sección Interludio del capítulo 20, página 855).



a) Señale el ánodo, el cátodo y los signos de los electrodos.
b) Indique la dirección del flujo de electrones y de los iones.
c) Escriba ecuaciones balanceadas para las reacciones anódica, catódica y total de celda.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIORI
FUNDADA EN 1620
QUITO

17.32 En la siguiente celda de Daniell, con concentraciones iónicas 1.0 M:



¿Su voltaje aumenta, disminuye o permanece igual al hacer cada uno de los siguientes cambios? Explique por qué.

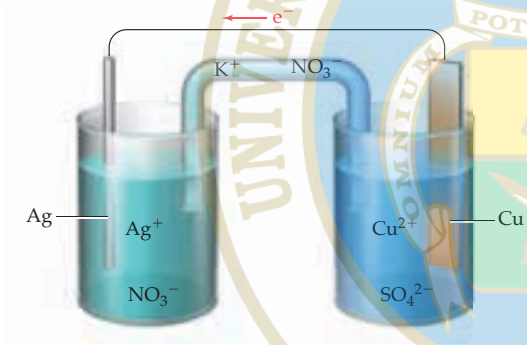
a) Se agrega $CuSO_4$ 5.0 M al compartimiento del cátodo.

b) Se agrega H_2SO_4 5.0 M al compartimiento del cátodo.

c) Se agrega $Zn(NO_3)_2$ 5.0 M al compartimiento del ánodo.

d) Se agrega $Zn(NO_3)_2$ 1.0 M al compartimiento del ánodo.

17.33 Para la siguiente celda galvánica, con concentraciones 0.10 M:



¿Su voltaje aumenta, disminuye o permanece igual cuando se hacen cada uno de los siguientes cambios? Explique por qué.

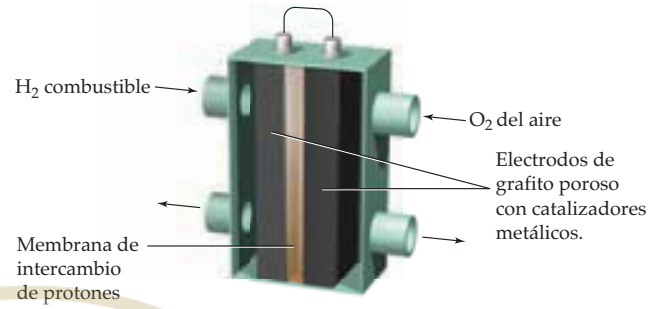
a) Se agrega NaCl 0.10 M al compartimiento del cátodo.

b) Se agrega NaCl 0.10 M al compartimiento del ánodo.

c) Se agrega NH_3 1.0 M al compartimiento del cátodo.

d) Se agrega NH_3 1.0 M al compartimiento del ánodo.

17.34 Una celda de combustible MIP como la siguiente, está formada por un emparedado de dos electrodos de grafito poroso y la membrana de intercambio de protones, con compartimientos separados para las entradas de H_2 y O_2:



a) Indique cuáles son el ánodo y el cátodo, luego ponga los signos de los electrodos.

b) Indique la dirección del flujo de electrones y de iones.

c) Identifique las sustancias que salen de cada compartimiento de la celda.

d) Escriba ecuaciones balanceadas para las reacciones anódica, catódica y total de celda, luego calcule el potencial estándar de celda.

17.35 Examine la siguiente tabla de potenciales de reducción estándar:

Media reacción de reducción	$E°$ (V)
$A^+ + e^- \rightarrow A$	0.80
$B^{2+} + 2\,e^- \rightarrow B$	0.38
$C_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,C^-$	0.17
$D^{3+} + 3\,e^- \rightarrow D$	−1.36

a) ¿Qué sustancia es el agente oxidante más fuerte? ¿Cuál es el agente reductor más fuerte?

b) ¿Qué sustancias pueden ser oxidadas por B^{2+}? ¿Cuáles pueden ser reducidas con D?

c) Escriba una ecuación balanceada de la reacción global de celda que produzca un voltaje de 1.53 V en condiciones de estado estándar.

PROBLEMAS POR SECCIONES

Celdas galvánicas (secciones 17.1 a 17.2)

17.36 Defina ánodo y cátodo, en referencia con una celda galvánica específica.

17.37 El agente oxidante, ¿reacciona en el ánodo o en el cátodo de una celda galvánica? Explique por qué.

17.38 ¿Por qué el cátodo de una celda galvánica se considera el electrodo positivo?

17.39 ¿Cuál es la función de un puente salino en una celda galvánica?

17.40 Describa celdas galvánicas que usen las siguientes reacciones. En cada caso, escriba las medias reacciones anódica y catódica, luego haga un esquema del aparato del experimento. Indique cuál es el ánodo y cuál el cátodo, identifique el signo de cada electrodo e indique la dirección del flujo de electrones y de iones.

a) $Cd(s) + Sn^{2+}(ac) \rightarrow Cd^{2+}(ac) + Sn(s)$

b) $2\,Al(s) + 3\,Cd^{2+}(ac) \rightarrow 2\,Al^{3+}(ac) + 3\,Cd(s)$

c) $Cr_2O_7^{2-}(ac) + 6\,Fe^{2+}(ac) + 14\,H^+(ac) \rightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 6\,Fe^{3+}(ac) + 7\,H_2O(l)$

17.41 Describa celdas galvánicas que usen las siguientes reacciones. En cada caso, escriba las medias reacciones anódica y catódica, luego elabore un esquema del aparato experi-

mental. Indique cuál es el ánodo y cuál el cátodo, identifique el signo de cada electrodo y señale la dirección del flujo de electrones y de iones.

a) $3\,Cu^{2+}(ac) + 2\,Cr(s) \rightarrow 3\,Cu(s) + 2\,Cr^{3+}(ac)$

b) $Pb(s) + 2\,H^+(ac) \rightarrow Pb^{2+}(ac) + H_2(g)$

c) $Cl_2(g) + Sn^{2+}(ac) \rightarrow Sn^{4+}(ac) + 2\,Cl^-(ac)$

17.42 Escriba la notación estándar abreviada para cada celda del problema 17.40.

17.43 Escriba la notación estándar abreviada para cada celda del problema 17.41.

17.44 Una media celda H_2/H^+ (ánodo) y una media celda Ag^+/Ag (cátodo) se conectan con un alambre y un puente salino.

a) Elabore un esquema de la celda, indicando la dirección del flujo de electrones y de iones.

b) Escriba ecuaciones balanceadas para las reacciones en los electrodos y para la reacción global de celda.

c) Escriba la notación abreviada para la celda.

17.45 Una celda galvánica se construye con una media celda Zn/Zn^{2+} (ánodo) y una media celda Cl_2/Cl^- (cátodo).

a) Haga un esquema de la celda, indicando la dirección del flujo de electrones y de iones.

b) Escriba ecuaciones balanceadas para las reacciones en los electrodos y para la reacción global de celda.

c) Escriba la notación abreviada para la celda.

17.46 Escriba ecuaciones balanceadas para las reacciones en los electrodos y la total de celda en las siguientes celdas galvánicas. Haga un esquema de cada celda, señalando el ánodo y el cátodo, y muestre la dirección del flujo de electrones y de iones.

a) $Co(s)|Co^{2+}(ac)||Cu^{2+}(ac)|Cu(s)$

b) $Fe(s)|Fe^{2+}(ac)||O_2(g)|H^+(ac), H_2O(l)|Pt(s)$

17.47 Escriba ecuaciones balanceadas para las reacciones en el electrodo y total de celda en las siguientes celdas galvánicas. Elabore un esquema de cada cela, identificando el ánodo y el cátodo, así como la dirección del flujo de electrones y de iones.

a) $Mn(s)|Mn^{2+}(ac)||Pb^{2+}(ac)|Pb(s)$

b) $Pt(s)|H_2(g)|H^+(ac)||Cl^-(ac)|AgCl(s)|Ag(s)$

Potenciales de celda y cambios de energía libre; potenciales estándar de reducción (secciones 17.3 a 17.5)

17.48 ¿Cuáles son las unidades SI del potencial eléctrico, carga eléctrica y energía? ¿Cómo se relacionan?

17.49 Defina todos los términos en la ecuación $\Delta G = -nFE$.

17.50 ¿Qué condiciones deben cumplirse para que un potencial de celda E sea un potencial estándar de celda $E°$?

17.51 ¿Cómo se definen los potenciales estándar de reducción?

17.52 La batería óxido de plata–cinc que se usa en audífonos para sordera, genera un voltaje de 1.60 V. Calcule el cambio de energía libre (en kilojoules) para la reacción de celda

$$Zn(s) + Ag_2O(s) \longrightarrow ZnO(s) + 2\,Ag(s)$$



17.53 El potencial estándar de celda para un acumulador de plomo es 1.924 V. Calcule $\Delta G°$ (en kilojoules) para la reacción de celda:

$$Pb(s) + PbO_2(s) + 2\,H^+(ac) + 2\,HSO_4^-(ac) \longrightarrow 2\,PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l)$$

17.54 Use las energías libres estándar de formación del apéndice B para calcular el potencial estándar de celda para la reacción en la celda de combustible hidrógeno-oxígeno:

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$

17.55 Una celda de combustible usa la siguiente reacción:

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l)$$

De acuerdo con las energías libres de formación estándar del apéndice B, ¿cuál es el valor de $E°$ para esa reacción de celda?

17.56 El potencial estándar de la siguiente celda galvánica es 0.40 V:

$$Zn(s)|Zn^{2+}(ac)||Eu^{3+}(ac), Eu^{2+}(ac)|Pt(s)$$

(El europio, Eu, es uno de los elementos lantánidos.) Use los datos de la tabla 17.1 para calcular el potencial estándar de reducción para la media celda Eu^{3+}/Eu^{2+}.

17.57 La siguiente reacción tiene un valor de $E° = 0.27$ V:

$$Cu^{2+}(ac) + 2\,Ag(s) + 2\,Br^-(ac) \longrightarrow Cu(s) + 2\,AgBr(s)$$

Use los datos de la tabla 17.1 para calcular el potencial estándar de reducción para la media reacción

$$AgBr(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Br^-(ac)$$

17.58 Ordene los siguientes agentes oxidantes en orden creciente de su fuerza en condiciones estándar: $Br_2(l)$, $MnO_4^-(ac)$, $Sn^{4+}(ac)$.

17.59 Ordene los siguientes agentes reductores en orden creciente de su fuerza en condiciones de estado estándar: $Al(s)$, $Pb(s)$, $Fe(s)$.

17.60 De las siguientes sustancias: $I_2(s)$, $Fe^{2+}(ac)$, $Cr_2O_7^{2-}(ac)$, ¿cuál es el agente oxidante más fuerte? ¿Cuál es el agente oxidante más débil?

17.61 De las siguientes sustancias: $Fe^{2+}(ac)$, $Sn^{2+}(ac)$, $I^-(ac)$, ¿cuáles son el reductor más fuerte y el reductor más débil?

17.62 Calcule el potencial estándar de celda y el cambio de energía libre estándar (en kilojoules) para cada reacción del problema 17.40. (Véase los potenciales estándar de reducción en el apéndice D.)

17.63 Calcule $E°$ y $\Delta G°$ (en kilojoules) para las reacciones de celda del problema 17.41. (Véase los potenciales de reducción estándar en el apéndice D.)

17.64 Calcule $E°$ para cada una de las siguientes reacciones e indique cuál(es) son espontáneas en condiciones estándar:

a) $2\,Fe^{2+}(ac) + Pb^{2+}(ac) \rightarrow 2\,Fe^{3+}(ac) + Pb(s)$

b) $Mg(s) + Ni^{2+}(ac) \rightarrow Mg^{2+}(ac) + Ni(s)$

17.65 Calcule $E°$ para cada una de las siguientes reacciones, luego indique cuál o cuáles son espontáneas en condiciones estándar:

a) $5\,Ag^+(ac) + Mn^{2+}(ac) + 4\,H_2O(l) \rightarrow 5\,Ag(s) + MnO_4^-(ac) + 8\,H^+(ac)$

b) $2\,H_2O_2(ac) \rightarrow O_2(g) + 2\,H_2O(l)$

17.66 Use datos del apéndice D para indicar si las siguientes reacciones pueden efectuarse bajo condiciones estándar:

a) Oxidación de $Sn^{2+}(ac)$ por $Br_2(l)$

b) Reducción de $Ni^{2+}(ac)$ por $Sn^{2+}(ac)$

c) Oxidación de $Ag(s)$ por $Pb^{2+}(ac)$

d) Reducción de $I_2(s)$ por $H_2SO_3(ac)$

17.67 ¿Qué reacción (si la hay) puede efectuarse cuando los siguientes experimentos se hacen en condiciones estándar?
- **a)** Una banda de cinc se sumerge en una disolución acuosa de $Pb(NO_3)_2$.
- **b)** Una disolución ácida de $FeSO_4$ expuesta al oxígeno.
- **c)** Un alambre de plata se sumerge en una disolución acuosa de $NiCl_2$.
- **d)** Se burbujea hidrógeno gaseoso en $Cd(NO_3)_2$ acuoso.

La ecuación de Nernst (secciones 17.6 a 17.7)

17.68 Para una celda galvánica que use la reacción

$$2\,Ag^+(ac) + Sn(s) \longrightarrow 2\,Ag(s) + Sn^{2+}(ac)$$

calcule el potencial a 25 °C cuando la celda tiene las siguientes concentraciones iónicas: $[Ag^+] = 0.010$ M, $[Sn^{2+}] = 0.020$ M.

17.69 Para una celda galvánica basada en la reacción

$$2\,Fe^{2+}(ac) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,Fe^{3+}(ac) + 2\,Cl^-(ac)$$

calcule el potencial de celda a 25 °C cuando $[Fe^{2+}] = 1.0$ M, $[Fe^{3+}] = 1.0 \times 10^{-3}$ M, $[Cl^-] = 3.0 \times 10^{-3}$ M y $= 0.50$ atm.

17.70 ¿Cuál es el potencial de la siguiente celda galvánica a 25 °C?

$$Pb(s)|Pb^{2+}(1.0\text{ M})||Cu^{2+}(1.0 \times 10^{-4}\text{ M})|Cu(s)$$

Si se mantiene la concentración de Pb^{2+} en 1.0 M, ¿cuál es la concentración de Cu^{2+} cuando el potencial de celda baja a cero?

17.71 Una celda galvánica tiene un electrodo de hierro en contacto con $FeSO_4$ 0.10 M y un electrodo de cobre en contacto con una disolución de $CuSO_4$. Si el potencial de celda medido a 25 °C es 0.67 V, ¿cuál es la concentración de Cu^{2+} en la disolución de $CuSO_4$?

17.72 La ecuación de Nernst se aplica tanto a reacciones de celda como a medias reacciones. Para las condiciones especificadas a continuación, calcule el potencial de las siguientes medias reacciones a 25 °C:
- **a)** $I_2(s) + 2\,e^- \rightarrow 2\,I^-(ac)$; $[I^-] = 0.020$ M
- **b)** $Fe^{3+}(ac) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(ac)$; $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = 0.10$ M
- **c)** $Sn^{2+}(ac) \rightarrow Sn^{4+}(ac) + 2\,e^-$; $[Sn^{2+}] = 1.0 \times 10^{-3}$ M, $[Sn^{4+}] = 0.40$ M
- **d)** $2\,Cr^{3+}(ac) + 7\,H_2O(l) \longrightarrow Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\,H^+(ac) + 6\,e^-$; $[Cr^{3+}] = [Cr_2O_7^{2-}] = 1.0$ M, $[H^+] = 0.010$ M

17.73 ¿Cuál es el potencial de reducción, a 25 °C, para el electrodo de hidrógeno en cada una de las siguientes disoluciones? La media reacción es

$$2\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g, 1\text{ atm})$$

- **a)** 1.0 M HCl
- **b)** Una disolución que tiene pH = 4.00
- **c)** Agua pura
- **d)** NaOH 1.0 M

17.74 El potencial de la siguiente celda es 0.27 V a 25 °C:

$$Pt(s)|H_2(1\text{ atm})|H^+(?\text{ M})||Ni^{2+}(1\text{ M})|Ni(s)$$

¿Cuál es el pH de la disolución en el compartimiento anódico?

17.75 ¿Cuál es el pH de la disolución en el compartimiento del cátodo de la siguiente celda si el potencial de celda medido a 25 °C es de 0.58 V?

$$Zn(s)|Zn^{2+}(1\text{ M})||H^+(?\text{ M})|H_2(1\text{ atm})|Pt(s)$$

Potenciales estándar de celda y constantes de equilibrio (sección 17.8)

17.76 Comenzando con las ecuaciones que relacionan a $E°$, $\Delta G°$ y K, demuestre que $\Delta G°$ es negativo y que $K > 1$ para una reacción que tiene valor positivo de $E°$.

17.77 Si una reacción tiene una constante de equilibrio $K < 1$, ¿$E°$ será positiva o negativa? ¿Cuál es el valor de K cuando $E° = 0$ V?

17.78 Use los datos de la tabla 17.1 para calcular la constante de equilibrio a 25 °C para la reacción

$$Ni(s) + 2\,Ag^+(ac) \longrightarrow Ni^{2+}(ac) + 2\,Ag(s)$$

17.79 A partir de potenciales estándar de reducción, calcule la constante de equilibrio a 25 °C para la reacción

$$2\,MnO_4^-(ac) + 10\,Cl^-(ac) + 16\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,Mn^{2+}(ac) + 5\,Cl_2(g) + 8\,H_2O(l)$$

17.80 Calcule la constante de equilibrio a 25 °C para cada reacción del problema 17.40.

17.81 Calcule la constante de equilibrio a 25 °C para cada reacción del problema 17.41.

17.82 Calcule la constante de equilibrio a 25 °C para la reacción

$$Hg_2^{2+}(ac) \longrightarrow Hg(l) + Hg^{2+}(ac)$$

Vea los potenciales estándar de reducción en el apéndice D.

17.83 Use potenciales estándar de reducción para calcular la constante de equilibrio a 25 °C para la descomposición del peróxido de hidrógeno:

$$2\,H_2O_2(l) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$$

Baterías; celdas de combustible; corrosión (secciones 17.9 a 17.11)

17.84 Para un acumulador de plomo:
- **a)** Elabore un esquema de una celda donde se vean el ánodo, el cátodo, el electrolito, la dirección del flujo de electrones y de iones, y el signo de los electrodos.
- **b)** Escriba las reacciones anódica, catódica y total.
- **c)** Calcule la constante de equilibrio para la reacción de celda ($E° = 1.924$ V).
- **d)** ¿Cuál es el voltaje de celda cuando la reacción de celda llega al equilibrio?

17.85 Una pila de mercurio usa las siguientes medias reacciones de electrodo:

$$HgO(s) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow Hg(l) + 2\,OH^-(ac) \quad E° = 0.098\text{ V}$$
$$ZnO(s) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s) + 2\,OH^-(ac) \quad E° = -1.260\text{ V}$$

- **a)** Escriba una ecuación balanceada para la reacción global de la celda.
- **b)** Calcule $\Delta G°$ (en kilojoules) y K a 25 °C para la reacción de la celda.
- **c)** ¿Cuál es el efecto sobre el voltaje de celda de aumentar o disminuir diez veces la concentración de KOH? Explique su respuesta.

17.86 Calcule los valores de $E°$, $\Delta G°$ (en kilojoules) y K a 25 °C para la reacción en una celda de combustible hidrógeno-oxígeno: $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(l)$. ¿Cuál es el voltaje de celda a 25 °C si la presión parcial de cada gas es 25 atm?

17.87 Use los datos termodinámicos del apéndice B para calcular el potencial estándar de celda y la constante de equilibrio a 25 °C para la reacción en una celda de combustible de metanol directo:

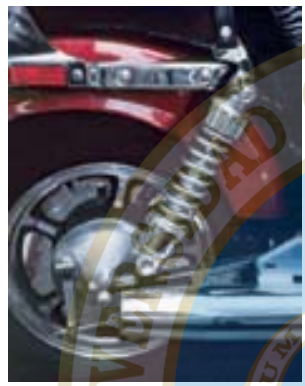
$$2\,CH_3OH(l) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l)$$

17.88 ¿Cuántos gramos de HgO reaccionan en el cátodo de una pila de mercurio cuando en el ánodo se consumen 2.00 g de cinc? (Véase el problema 17.85.)

17.89 Escriba una ecuación balanceada para la reacción que sucede cuando se recarga una batería de níquel-cadmio. Si se oxidan 10.0 g de $Ni(OH)_2$ en el proceso de carga, ¿cuántos gramos de cadmio se forman?

17.90 ¿Qué es la herrumbre? ¿Por qué se forma? ¿Qué se puede hacer para evitar su formación?

17.91 El potencial estándar de oxidación para la reacción $Cr(s) \rightarrow Cr^{3+}(ac) + 3\,e^-$ es 0.74 V. A pesar del potencial tan grande y positivo de oxidación, a veces se usa cromo como cubierta protectora sobre el acero. ¿Por qué no se corroe el cromo?



17.92 ¿Qué quiere decir protección catódica? ¿Cuáles de los siguientes metales pueden dar protección catódica al hierro?

Zn, Ni, Al, Sn

17.93 ¿Qué es un ánodo de sacrificio? Dé un ejemplo.

Electrólisis (secciones 17.12 a 17.14)

17.94 El magnesio metálico se produce por electrólisis del cloruro de magnesio fundido, usando electrodos inertes.

a) Haga un esquema de la cuba, identifique el ánodo, el cátodo, el signo de los electrodos y la dirección del flujo de electrones y de iones.

b) Escriba ecuaciones balanceadas para las reacciones anódica, catódica y total de celda.

17.95 **a)** Elabore un esquema de una celda con electrodos inertes, adecuada para realizar la electrólisis de una disolución acuosa de ácido sulfúrico. Señale el ánodo y el cátodo, así como la dirección del flujo de electrones y de iones. Identifique los electrodos positivo y negativo.

b) Escriba ecuaciones balanceadas de las reacciones en el ánodo, en el cátodo y para el total de la celda.

17.96 Haga una lista de las medias reacciones anódica y catódica que puedan efectuarse, cuando se electroliza una disolución acuosa de $MgCl_2$ en una celda con electrodos inertes. Indique cuáles medias reacciones se efectúan y justifique sus respuestas.

17.97 ¿Qué productos se deben formar cuando se electrolizan los siguientes reactivos en una celda que tiene electrodos inertes? Señale las diferencias que haya.

a) KCl fundido **b)** KCl acuoso

17.98 Indique qué reacciones anódica, catódica y total de celda se efectúan cuando se electroliza una disolución acuosa de cada una de las siguientes sales, en una celda con electrodos inertes.

a) NaBr **b)** $CuCl_2$ **c)** LiOH

17.99 Indique qué reacciones anódica, catódica y total de celda se efectúan cuando una disolución acuosa de cada una de las siguientes sales se electroliza en una celda con electrodos inertes:

a) Ag_2SO_4 **b)** $Ca(OH)_2$ **c)** KI

17.100 ¿Cuántos gramos de plata se obtienen cuando se electroliza una disolución acuosa de nitrato de plata durante 20.0 min con una corriente constante de 2.40 A?

17.101 Por una cuba electrolítica que tiene un ánodo de cobre impuro, un cátodo de cobre puro y un electrolito de $CuSO_4$ acuoso, se hace pasar una corriente constante de 100.0 A. ¿Cuántos kilogramos de cobre se refinan por transferencia del ánodo al cátodo durante 24 h?

17.102 ¿Cuántas horas se requieren para producir 1.00×10^3 kg de sodio por electrólisis del NaCl fundido con una corriente constante de 3.00×10^4 A? ¿Cuántos litros de Cl_2, en condiciones TPE se obtienen como subproducto?

17.103 ¿Qué corriente constante (en amperes) se requiere para producir 40.0 kg/h de aluminio por el proceso Hall-Heroult?

17.104 ¿Cuántos gramos de $PbSO_4$ se reducen en el cátodo si se carga un acumulador de plomo durante 1.50 h con una corriente constante de 10.0 A?

17.105 Se croma una superficie metálica pasando una corriente constante de 200.0 A por una cuba que contiene $Cr^{3+}(ac)$. ¿Cuántos minutos se requieren para depositar 125 g de cromo?

PROBLEMAS DEL CAPÍTULO

17.106 Una celda galvánica usa las siguientes medias reacciones:

$$MnO_4^-(ac) + 8\,H^+(ac) + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4\,H_2O(l)$$
$$Sn^{4+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Sn^{2+}(ac)$$

a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción global de celda.

b) ¿Cuál es el agente oxidante y cuál es el agente reductor?

c) Calcule el potencial estándar de celda.

17.107 Para las siguientes reacciones de media celda y valores de $E°$:

$$Mn^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Mn^{2+}(ac) \qquad E° = 1.54\ V$$
$$MnO_2(s) + 4\,H^+(ac) + e^- \longrightarrow Mn^{3+}(ac) + 2\,H_2O(l) \qquad E° = 0.95\ V$$

escriba una ecuación balanceada para la formación de Mn^{2+} y MnO_2 a partir de Mn^{3+} y calcule el valor de $E°$ para esta reacción. ¿Es espontánea la reacción bajo condiciones de estado estándar?

17.108 Para las siguientes reacciones de media celda y valores de $E°$:

$$Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s) \qquad E° = 0.80\ V$$
$$Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad E° = 0.34\ V$$
$$Pb^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Pb(s) \qquad E° = -0.13\ V$$

a) ¿Cuál de estos metales o iones es el oxidante más fuerte? ¿Cuál es el reductor más fuerte?

b) Se pueden usar las reacciones de media celda para formar tres celdas galvánicas distintas. Indique cuál celda produce el mayor voltaje, identifique el ánodo y el cátodo e indique la dirección del flujo de electrones y de iones.

c) Escriba la reacción de celda para el inciso b) y calcule los valores de $E°$, $\Delta G°$ (en kilojoules) y K para esta reacción a 25 °C.

d) Calcule el voltaje de la celda en el inciso b) si la concentración de ambos iones es 0.010 M.

17.109 Los potenciales de reducción estándar para las reacciones de media celda Pb^{2+}/Pb y Cd^{2+}/Cd son -0.13 V y -0.40 V, respectivamente. ¿A qué concentraciones relativas de Pb^{2+} y Cd^{2+} esas medias reacciones tendrán el mismo potencial de reducción?

17.110 Una celda galvánica usa las siguientes reacciones de media celda:

$$2\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$$
$$Al^{3+}(ac) + 3\,e^- \longrightarrow Al(s)$$

a) ¿Qué materiales se utilizan en los electrodos? Identifique el ánodo y el cátodo, e indique la dirección del flujo de electrones y de iones.

b) Escriba una ecuación balanceada de la reacción de celda y calcule el potencial estándar de celda.

c) Calcule el potencial de celda a 25 °C si la concentración de iones es 0.10 M y la presión parcial de H_2 es 10.0 atm.

d) Calcule $\Delta G°$ (en kilojoules) y K para la reacción de celda a 25 °C.

e) Calcule el cambio de masa (en gramos) del electrodo de aluminio cuando la celda ha suministrado una corriente constante de 10.0 A durante 25.0 min.

17.111 Una celda de Daniell suministra una corriente constante de 0.100 A durante 200.0 h. ¿Cuántos gramos de cinc se oxidan en el ánodo?

17.112 En Estados Unidos se producen aproximadamente 13 millones de toneladas de Cl_2 por la electrólisis de la salmuera. ¿Cuántos kilowatt-hora (kWh) de energía se requieren en la electrólisis, si las celdas operan a un potencial de 4.5 V? (1 ton = 2000 lb; 1 kWh = 3.6×10^6 J.)

17.113 Las siguientes reacciones de celda son espontáneas:

$$B + A^+ \longrightarrow B^+ + A$$
$$C + A^+ \longrightarrow C^+ + A$$
$$B + C^+ \longrightarrow B^+ + C$$

a) Ordene las siguientes reacciones de media celda de reducción por su tendencia decreciente a efectuarse: $A^+ + e^- \rightarrow A$, $B^+ + e^- \rightarrow B$ y $C^+ + e^- \rightarrow C$.

b) ¿Cuál de esas sustancias (A, A^+, B, B^+ y C,C^+) es el oxidante más fuerte? ¿Cuál es el reductor más fuerte?

c) ¿Cuál de las tres reacciones de celda produce el mayor voltaje?

17.114 Para las siguientes sustancias: Fe(*s*), $PbO_2(s)$, $H^+(ac)$, Al(*s*), Ag(*s*), $Cr_2O_7^{2-}(ac)$:

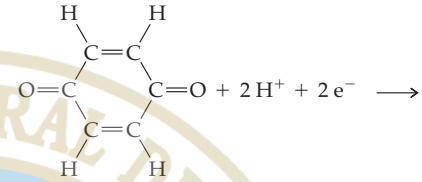
a) Busque los valores de $E°$ en el apéndice D e indique si cada sustancia es oxidante o reductora.

b) ¿Cuál es el agente oxidante más fuerte? ¿Cuál es el agente oxidante más débil?

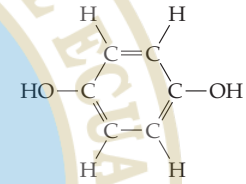
c) ¿Cuál es el reductor más fuerte? ¿Cuál es el reductor más débil?

d) ¿Cuáles sustancias pueden ser oxidadas por $Cu^{2+}(ac)$? ¿Cuáles pueden ser reducidas por $H_2O_2(ac)$?

17.115 El potencial estándar de media celda para la reducción de benzoquinona a hidroquinona es 0.699 V:



Benzoquinona, $C_6H_4O_2$



$E° = 0.699$ V

Hidroquinona, $C_6H_4(OH)_2$



Benzoquinona



Hidroquinona

Cuando se revela una película fotográfica, la hidroquinona (el revelador) reduce al bromuro de plata, en disolución acuosa básica, para formar benzoquinona y diminutas partículas negras de plata metálica:

$$2\,AgBr(s) + C_6H_4(OH)_2(ac) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow 2\,Ag(s) + 2\,Br^-(ac) + C_6H_4O_2(ac) + 2\,H_2O(l)$$

a) ¿Cuál es el valor de $E°$ para esta reacción bajo condiciones ácidas ($[H^+] = 1.0$ M)? ¿Es espontánea la reacción en ácido 1.0 M?

b) ¿Cuál es el valor de $E°$ para la reacción en condiciones básicas ($[OH^-] = 1.0$ M)?

17.116 Cuando a los conductores ebrios se les hace la prueba del aliento, el alcohol (etanol) exhalado en el aliento se oxida a

ácido acético con una disolución ácida de dicromato de potasio:

$$3\,CH_3CH_2OH(ac) + 2\,Cr_2O_7^{2-}(ac) + 16\,H^+(ac) \longrightarrow 3\,CH_3CO_2H(ac) + 4\,Cr^{3+}(ac) + 11\,H_2O(l)$$

(Etanol → Ácido acético)

El color de la disolución cambia porque algo del $Cr_2O_7^{2-}$ anaranjado se convierte en Cr^{3+} verde. El analizador mide el cambio de color y produce un resultado calibrado en términos de contenido alcohólico en la sangre.

a) ¿Cuál es $E°$ para la reacción si el potencial estándar de media celda para la reducción del ácido acético a etanol es 0.058 V?

b) ¿Cuál es el valor de E para la reacción cuando la concentración de etanol, ácido acético, $Cr_2O_7^{2-}$ y Cr^{3+} son 1.0 M y el pH es 4.00?



17.117 Considere la suma de las siguientes reacciones de media celda:

(1) $Fe^{3+}(ac) + 3\,e^- \longrightarrow Fe(s)$ $\quad E°_1 = -0.04$ V

(2) $Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + 2\,e^-$ $\quad E°_2 = 0.45$ V

(3) $Fe^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(ac)$ $\quad E°_3 =$ **?**

Como las medias reacciones (1) y (2) contienen distintos números de electrones, la reacción neta (3) es otra media reacción, por lo que no se puede obtener $E°_3$ por simple suma de $E°_1$ y $E°_2$. Sin embargo, los cambios de energía libre sí son aditivos porque G es una función de estado:

$$\Delta G°_3 = \Delta G°_1 + \Delta G°_2$$

a) Partiendo de la relación entre $\Delta G°$ y $E°$, deduzca una ecuación general que relacione los valores de $E°$ para las reacciones de media celda (1), (2) y (3).

b) Calcule el valor de $E°_3$ para la media reacción Fe^{3+}/Fe^{2+}.

c) Explique por qué los valores de $E°$ serían aditivos ($E°_3 = E°_1 + E°_2$), si la reacción (3) fuera una reacción global de celda y no una media reacción.

17.118 La siguiente celda galvánica tiene un potencial de 0.578 V a 25 °C:

$$Ag(s)|AgCl(s)|Cl^-(1.0\text{ M})||Ag^+(1.0\text{ M})|Ag(s)$$

Con esta información, calcule K_{ps} para AgCl a 25 °C.

17.119 Una celda galvánica tiene electrodo de plata en contacto con $AgNO_3$ 0.050 M y un electrodo de cobre en contacto con $Cu(NO_3)_2$ 1.0 M.

a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción de celda y calcule el potencial de celda a 25 °C.

b) Se agrega un exceso de NaBr(*ac*) a una disolución de $AgNO_3$ para precipitar el AgBr. ¿Cuál es el potencial de celda a 25 °C después de la precipitación del AgBr si la concentración del exceso de Br^- es 1.0 M? Escriba una ecuación balanceada de la reacción de celda con estas condiciones. (Para el AgBr a 25 °C, $K_{ps} = 5.4 \times 10^{-13}$.)

c) Use los resultados del inciso b) para calcular el potencial estándar de reducción $E°$ para la media reacción

$$AgBr(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Br^-(ac)$$

17.120 En la Tierra hubo un tiempo cuando el hierro estaba principalmente como hierro(II). Después, una vez que las plantas produjeron una cantidad importante de oxígeno en la atmósfera, el hierro se oxidó a hierro(III). Demuestre que $Fe^{2+}(ac)$ se puede oxidar espontáneamente a $Fe^{3+}(ac)$ por el $O_2(g)$ a 25 °C, suponiendo las siguientes condiciones razonables del ambiente: $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 1 \times 10^{-7}$ M; pH = 7.0, $= 160$ mm Hg.

17.121 Con los siguientes potenciales estándar de reducción a 25 °C, **a)** balancee la ecuación de la reacción del H_2MoO_4, con arsénico elemental en disolución ácida, para formar Mo^{3+} y H_3AsO_4, y **b)** Calcule $E°$ para esa reacción.

Media reacción	$E°$ (V)
$H_3AsO_4(ac) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \rightarrow H_3AsO_3(ac) + H_2O(l)$	+0.560
$H_3AsO_3(ac) + 3\,H^+(ac) + 3\,e^- \rightarrow As(s) + 3\,H_2O(l)$	+0.240
$H_2MoO_4(ac) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \rightarrow MoO_2(s) + 2\,H_2O(l)$	+0.646
$MoO_2(s) + 4\,H^+(ac) + e^- \rightarrow Mo^{3+}(ac) + 2\,H_2O(l)$	−0.008

17.122 La siguiente celda galvánica tiene un potencial de 1.214 V a 25 °C:

$$Hg(l)|Hg_2Br_2(s)|Br^-(0.10\text{ M})||MnO_4^-(0.10\text{ M}), Mn^{2+}(0.10\text{ M}), H^+(0.10\text{ M})|Pt(s)$$

Calcule el valor de K_{ps} para Hg_2Br_2 a 25 °C.

17.123 Para la siguiente reacción de media celda, $E° = 1.103$ V:

$$Cu^{2+}(ac) + 2\,CN^-(ac) + e^- \longrightarrow Cu(CN)_2^-(ac)$$

Calcule la constante de formación, K_f, del $Cu(CN)_2^-$.

17.124 Al morder por accidente algún fragmento de lámina de aluminio se puede producir un agudo dolor de dientes, si el aluminio toca una tapadura de amalgama. La tapadura es una aleación de plata, estaño y mercurio, que funciona como cátodo de una diminuta celda galvánica; el aluminio se comporta como el ánodo y la saliva sirve de electrólito. Cuando el aluminio y la tapadura se tocan, una corriente eléctrica pasa del aluminio a la tapadura, lo cual se siente a través del nervio dental. El aluminio se oxida en el ánodo y el O_2 gaseoso se reduce en el cátodo, lo que forma agua.

a) Escriba ecuaciones balanceadas para las reacciones anódica, catódica y total de celda.

b) Escriba la ecuación de Nernst en una forma que se aplique a la temperatura del organismo (37 °C).

c) Calcule el voltaje de celda a 37 °C. Puede suponer que $[Al^{3+}] = 1.0 \times 10^{-9}$ M, $= 0.20$ atm y que la saliva tiene un pH de 7.0. También suponga que los valores de $E°$ del apéndice D se aplican a 37 °C.

17.125 El cobre reduce al ácido nítrico diluido para formar óxido nítrico (NO) y reduce al ácido nítrico concentrado formando dióxido de nitrógeno (NO_2):

(1) $3\,Cu(s) + 2\,NO_3^-(ac) + 8\,H^+(ac) \longrightarrow 3\,Cu^{2+}(ac) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l)$ $\quad E° = 0.62$ V

(2) $Cu(s) + 2\,NO_3^-(ac) + 4\,H^+(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2\,NO_2(g) + 2\,H_2O(l)$ $\quad E° = 0.45$ V

Suponiendo que $[Cu^{2+}] = 0.10$ M y que las presiones parciales de NO y NO_2 son 1.0×10^{-3} atm, calcule el potencial (E) para las reacciones 1) y 2) a 25 °C, luego indique cuál reacción tiene la mayor tendencia termodinámica a efectuarse cuando la concentración del HNO_3 es

a) 1.0 M **b)** 10.0 M

c) ¿A qué concentración de HNO_3 las reacciones 1) y 2) tienen el mismo valor de E?

PROBLEMAS DE CONCEPTOS MÚLTIPLES

17.126 El adiponitrilo, un compuesto intermediario clave en la fabricación del nylon, se prepara en la industria mediante un proceso electrolítico de reducción del acrilonitrilo:

Ánodo (oxidación): $2\,H_2O \longrightarrow O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^-$

Cátodo (reducción):

$$\underset{\text{Acrilonitrilo}}{2\,CH_2{=}CHCN} + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow \underset{\text{Adiponitrilo}}{NC(CH_2)_4CN}$$

a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción global de celda.

b) ¿Cuántos kilogramos de adiponitrilo se producen en 10.00 h en una celda con una corriente constante de 3.00×10^3 A?

c) ¿Cuántos litros de O_2 a 740 mm Hg y 25 °C se obtienen como subproducto?

17.127 La reacción del MnO_4^- con ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) en disolución ácida produce Mn^{2+} y CO_2 gaseoso, y se usa mucho para determinar la concentración de disoluciones de permanganato.

a) Escriba una ecuación iónica neta balanceada para la reacción.

b) Use los datos del apéndice D para calcular $E°$ para la reacción.

c) Demuestre que la reacción procede hasta su terminación, calculando los valores de $\Delta G°$ y K a 25 °C.

d) Una muestra de 1.200 g de oxalato de sodio ($Na_2C_2O_4$) se disuelve en H_2SO_4 diluido y se titula entonces con una disolución de $KMnO_4$. Si se requieren 32.50 mL de la disolución de $KMnO_4$ para alcanzar el punto de equivalencia, ¿cuál es la molaridad de la disolución de $KMnO_4$?

17.128 Se hace una titulación redox de 120.0 mL de $FeSO_4$ 0.100 M con $K_2Cr_2O_7$ 0.120 M, a 25 °C. Suponga que el pH de la disolución se mantiene en 2.00 con un buffer (disolución amortiguadora) adecuado. La disolución está en contacto con un electrodo de platino y forma una media celda de una celda electroquímica. La otra media celda es un electrodo de hidrógeno estándar. Las dos medias celdas se conectan con un alambre y un puente salino, en tanto el avance de la titulación se vigila midiendo el potencial de celda con un voltímetro.

a) Escriba una ecuación iónica neta balanceada para la reacción de titulación, suponiendo que los productos son Fe^{3+} y Cr^{3+}.

b) ¿Cuál es el potencial de celda en el punto de equivalencia?

17.129 Para la reacción que sucede en la celda de combustible hidrógeno-oxígeno:

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$

a) Use los datos termodinámicos del apéndice B para calcular los valores de $\Delta G°$ y $E°$ a 95 °C, suponiendo que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura.

b) Calcule el voltaje de celda a 95 °C, cuando las presiones parciales de H_2 y O_2 son 25 atm.

17.130 En una celda galvánica se usan las siguientes reacciones de media celda:

Ánodo: $Zn(s) + H_2O(l) \longrightarrow ZnO(s) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^-$

Cátodo: $Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s)$

a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción de celda y use los datos termodinámicos del apéndice B para calcular los valores de $\Delta H°$, $\Delta S°$ y $\Delta G°$ de la reacción.

b) ¿Cuáles son los valores de $E°$ y de la constante de equilibrio K para la reacción de celda a 25 °C?

c) ¿Qué le sucede al voltaje de celda si se agrega amoniaco acuoso al compartimiento del cátodo? Calcule el voltaje de celda, suponiendo que la disolución en ese compartimiento se preparó mezclando 50.0 mL de $AgNO_3$ 0.100 M con 50.00 mL de NH_3 4.00 M.

d) ¿Precipitará AgCl si se agregan 10.0 mL de NaCl 0.200 M a la disolución del inciso c)? ¿Se precipitará AgBr si se agregan 10.0 mL de KBr 0.200 M a la disolución resultante?

17.131 La batería de níquel-hierro tiene un ánodo de hierro, un cátodo de NiO(OH) y KOH como electrolito. Esta batería usa las siguientes reacciones de media celda y su valor de $E°$ es 1.37 V a 25 °C:

$$Fe(s) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow Fe(OH)_2(s) + 2\,e^-$$
$$NiO(OH)(s) + H_2O(l) + e^- \longrightarrow Ni(OH)_2(s) + OH^-(ac)$$

a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción de celda.

b) Calcule $DG°$ (en kilojoules) y la constante de equilibrio K para la reacción de celda a 25 °C.

c) ¿Cuál es el voltaje de celda a 25 °C cuando la concentración de KOH en el electrolito es 5.0 M?

d) ¿Cuántos gramos de $Fe(OH)_2$ se forman en el ánodo cuando la batería produce una corriente constante de 0.250 A durante 40.0 min? ¿Cuántas moléculas de agua se consumen en el proceso?

17.132 En fecha reciente se informó de unas celdas experimentales, de óxido sólido, que usan butano (C_4H_{10}) como combustible. Esas celdas contienen electrodos de compósitos metálicos/óxido metálico y un óxido metálico sólido como electrolito. Las reacciones de media celda son

Ánodo: $C_4H_{10}(g) + 13\,O^{2-}(s) \longrightarrow 4\,CO_2(g) + 5\,H_2O(l) + 26\,e^-$

Cátodo: $O_2(g) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,O^{2-}(s)$

a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción de celda.

b) Use los datos termodinámicos del apéndice B para calcular los valores de $E°$ y de la constante de equilibrio K para la reacción de celda a 25 °C. Los valores de $E°$ y de K, ¿aumentarán, disminuirán o permanecerán igual al elevar la temperatura?

c) ¿Cuántos gramos de butano se requieren para producir una corriente constante de 10.5 A durante 8.00 h? ¿Cuántos litros de butano a 20 °C y 815 mm Hg de presión se requieren?

17.133 Las reacciones de media celda que se llevan a cabo en las pilas alcalinas se escribe como:

$$\text{Cátodo: } MnO_2(s) + H_2O(l) + e^- \longrightarrow MnO(OH)(s) + OH^-(ac)$$
$$\text{Ánodo: } Zn(s) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow Zn(OH)_2(s) + 2\,e^-$$

Unos investigadores en Israel describieron, en 1999, un nuevo tipo de pila alcalina, llamada "batería de súper hierro". Esta pila usa la misma reacción anódica que una batería alcalina ordinaria, pero en el cátodo se efectúa la reducción del ion FeO_4^{2-} (del K_2FeO_4) a $Fe(OH)_3$ sólido.

a) Use el siguiente potencial estándar de reducción y los datos que necesite de los apéndices C y D, para calcular el potencial estándar de celda que se espera para una pila alcalina ordinaria:

$$MnO(OH)(s) + H_2O(l) + e^- \longrightarrow Mn(OH)_2(s) + OH^-(ac) \qquad E° = -0.380\ V$$

b) Escriba una ecuación balanceada para la media reacción catódica en una batería de súper hierro. La media reacción se lleva a cabo en un ambiente básico.

c) Una batería de súper hierro debe durar más que una pila alcalina ordinaria del mismo tamaño y peso, porque el cátodo puede suministrar más carga por unidad de masa. Compare cuantitativamente los coulombs de carga producidos en la reducción de 10.0 g de K_2FeO_4 a $Fe(OH)_3$ con los coulombs producidos por la reducción de 10.0 g de MnO_2 a MnO(OH).

17.134 El oro metálico se extrae de sus minerales tratando la roca triturada con una disolución aireada de cianuro. La ecuación sin balancear para esta reacción es

$$Au(s) + CN^-(ac) + O_2(g) \longrightarrow Au(CN)_2^-(ac)$$

a) Balancee la ecuación de esta reacción en disolución básica.

b) Use los datos que necesite de entre los siguientes, a 25 °C, para calcular $\Delta G°$ para esta reacción a 25 °C: K_f para $Au(CN)_2^-$ = 6.2×10^{38}, K_a para HCN = 4.9×10^{-10} y los potenciales estándar de reducción:

$$O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E° = 1.229\ V$$
$$Au^{3+}(ac) + 3\,e^- \longrightarrow Au(s) \qquad E° = 1.498\ V$$
$$Au^{3+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Au^+(ac) \qquad E° = 1.401\ V$$

17.135 La titulación redox de 100.0 mL de una disolución de Fe^{2+} 0.010 M en H_2SO_4 1.50 M se hace con una disolución de $KMnO_4$ 0.010 M, lo que forma Fe^{3+} y Mn^{2+}. La titulación se efectúa en una celda electroquímica que tiene un electrodo de platino y un electrodo de referencia de calomel, que es un electrodo de Hg_2Cl_2/Hg en contacto con una disolución saturada de KCl con $[Cl^-] = 2.9$ M. Use todos los datos que necesite de los apéndices C y D para calcular el potencial de celda después de agregar a) 5.0 mL, b) 10.0 mL, c) 19.0 mL y d) 21.0 mL de la disolución de $KMnO_4$.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

CAPÍTULO

18

Hidrógeno, oxígeno y agua



▲ En la corteza terrestre el oxígeno se produce por la fotosíntesis de plantas como esta elodea, una alga acuática.

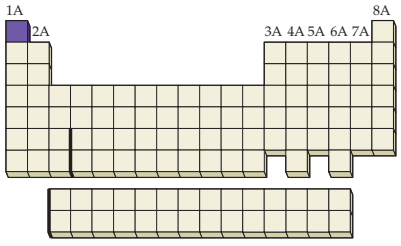
El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, en tanto que el oxígeno es el elemento más abundante en la superficie terrestre. Cuando se combinan químicamente, producen agua, que quizá sea el compuesto químico más importante y conocido.

El hidrógeno se combina con muchos elementos de transición y con todos los elementos de los grupos representativos, excepto los gases nobles, y tal vez con el indio y el talio. Forma más compuestos que cualquier otro elemento. En la industria se producen grandes cantidades de hidrógeno elemental, que se utiliza en la síntesis de sustancias como el amoniaco y el metanol. El oxígeno es esencial para la respiración y es el oxidante en los procesos de generación de energía que mantiene la civilización industrializada. En Estados Unidos se producen aproximadamente 31 millones de toneladas al año, que en gran parte se emplean en la fabricación del acero.

En este capítulo se presentará un panorama detallado de la química del hidrógeno y la del oxígeno; además, se describirán algunas de las propiedades del agua, el disolvente más importante tanto en química como en biología.

CONTENIDO

18.1 Hidrógeno
18.2 Isótopos de hidrógeno
18.3 Preparación y usos del hidrógeno
18.4 Reactividad del hidrógeno
18.5 Hidruros binarios
18.6 Oxígeno
18.7 Preparación y usos del oxígeno
18.8 Reactividad del oxígeno
18.9 Óxidos
18.10 Peróxidos y superóxidos
18.11 Peróxido de hidrógeno
18.12 Ozono
18.13 Agua
18.14 Reactividad del agua
18.15 Hidratos
■ *Interludio:* Una "economía de hidrógeno"



18.1 | HIDRÓGENO

Henry Cavendish, químico y físico inglés (1731-1810), fue quien aisló por primera vez hidrógeno en estado puro. También demostró que la acción de ácidos sobre metales como el cinc, el hierro y el estaño produce un gas inflamable que puede diferenciarse de otros gases por su densidad excepcionalmente baja:

$$2\,H^+(ac) + Zn(s) \longrightarrow H_2(g) + Zn^{2+}(ac)$$

Lavoisier, químico francés, llamó "hidrógeno" a ese gas, término que significa "formador de agua", porque se combina con el oxígeno para producir agua.

A temperatura y presión ordinarias, el hidrógeno es un gas incoloro, inodoro e insípido, formado por moléculas diatómicas de H_2. Como el H_2 es una molécula no polar que sólo contiene dos electrones, las **fuerzas intermoleculares** son

Recuerde...

Las únicas **fuerzas intermoleculares** que actúan sobre moléculas no polares son las fuerzas de dispersión de London. Como la molécula de H_2 sólo contiene dos electrones, firmemente unidos, su polarización es pequeña y, en consecuencia, las fuerzas de dispersión de London son débiles.

(Sección 10.2)

muy débiles (sección 10.2). El resultado es que el hidrógeno gaseoso tiene un punto de fusión sumamente bajo, −259.2 °C, y un punto de ebullición también muy bajo, −252.8 °C. Sin embargo, las fuerzas de enlace dentro de la molécula de H_2 son excepcionalmente fuertes. La energía de disociación del enlace H–H es 436 kJ/mol, mayor que cualquier otro enlace sencillo entre dos átomos del mismo elemento (sección 7.2):

$$H_2(g) \longrightarrow 2\,H(g) \qquad D = 436\ \text{kJ/mol}$$

En comparación, las energías de disociación de enlace de los halógenos van de 151 kJ/mol, para el I_2, a 243 kJ/mol, para el Cl_2. En virtud de la fuerza del enlace H–H, el H_2 es térmicamente estable. Aun a 2000 K, sólo una de cada 2500 moléculas de H_2 está disociada en átomos de H a 1 atm de presión.

Se cree que el hidrógeno forma un 75% de la masa del universo. Por ejemplo, nuestro Sol y otras estrellas están formados sobre todo por hidrógeno, que es su combustible nuclear. En la Tierra, sin embargo, rara vez se encuentra hidrógeno no combinado, porque la gravedad terrestre es demasiado débil para captar esa molécula tan ligera. Casi todo el H_2 presente en la atmósfera terrestre se ha perdido en el espacio, por lo que hoy contiene 0.53 ppm en volumen de ese gas. En la corteza terrestre y los océanos, el hidrógeno es el noveno elemento en abundancia en términos de masa (0.9% en masa) y el tercero más abundante en cantidad de átomos (15.4% en átomos). El hidrógeno se encuentra en el agua, el petróleo, las proteínas, los carbohidratos, las grasas y muchos millones de otros compuestos.



▶ Nebulosa Laguna, en la constelación de Sagitario. Estas nubes de gas interestelar están formadas principalmente por hidrógeno atómico, el elemento más abundante en el universo. El gas se calienta por radiación de las estrellas cercanas. ¿Puede explicar su brillo rojo característico? (Recuerde la sección 5.3.)

▶ **PROBLEMA 18.1** Los globos meteorológicos se inflan con hidrógeno, porque es mucho menos denso que el aire. Calcule la densidad de H_2 gaseoso a 25 °C y 1 atm de presión. Compare su resultado con la densidad del aire seco en las mismas condiciones (1.185×10^{-3} g/cm^3).

18.2 ISÓTOPOS DE HIDRÓGENO

Recuerde...

Los átomos con número atómico idéntico (Z), pero distinto número de masa (A), se conocen como isótopos. Los isótopos de un elemento tienen el mismo número de protones, pero diferente número de neutrones.

(Sección 2.5)

Como se mencionó en la sección 2.5, hay tres **isótopos** del hidrógeno: el *protio*, o hidrógeno ordinario ($^1_1$H); el *deuterio*, o hidrógeno pesado ($^2_1$H), y el *tritio* ($^3_1$H o T), un isótopo radiactivo. Casi todos los átomos en el hidrógeno natural (99.985%) son de protio. La abundancia terrestre del deuterio sólo es de 0.015% en átomos, mientras que del tritio sólo hay huellas (~10^{-16}% en átomos).

Las propiedades del protio, el deuterio y el tritio son parecidas (tabla 18.1), porque el comportamiento químico se determina principalmente por la estructura electrónica y los

TABLA 18.1 Propiedades de los isótopos del hidrógeno

Propiedad	Protio	Deuterio	Tritio
Hidrógeno atómico (H)			
Masa, uma	1.0078	2.0141	3.0160
Energía de ionización, kJ/mol	1311.7	1312.2	
Estabilidad nuclear	Estable	Estable	Radiactivo
Hidrógeno molecular (H_2)			
Punto de fusión, K	13.96	18.73	20.62
Punto de ebullición, K	20.39	23.67	25.04
Energía de disociación de enlace, kJ/mol	435.9	443.4	446.9
Agua (H_2O)			
Punto de fusión, °C	0.00	3.81	4.48
Punto de ebullición, °C	100.00	101.42	101.51
Densidad a 25 °C, g/mL	0.997	1.104	1.214
Constante de disociación K_w a 25 °C	1.01×10^{-14}	0.195×10^{-14}	$\sim 0.06 \times 10^{-14}$

tres isótopos tienen la misma configuración electrónica, $1s^1$. Sin embargo, hay diferencias cuantitativas en sus propiedades: los **efectos isotópicos**, los cuales se deben a las diferencias en sus masas. Por ejemplo, el D_2 tiene mayor punto de fusión, mayor punto de ebullición y mayor energía de disociación que el H_2. De igual modo, en el D_2O son mayores su punto de fusión y su punto de ebullición que en el H_2O, en tanto que la constante de equilibrio para la disociación del D_2O es aproximadamente la quinta parte que para el H_2O.

$$2\,H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OH^-(ac) \qquad K_w = 1.01 \times 10^{-14}$$
$$2\,D_2O(l) \rightleftharpoons D_3O^+(ac) + OD^-(ac) \qquad K_w = 0.195 \times 10^{-14}$$

Los efectos isotópicos son mucho mayores para el hidrógeno que para cualquier otro elemento, porque las diferencias porcentuales entre las masas de los diversos isótopos del hidrógeno son bastante mayores que para los isótopos de los elementos más pesados. Por ejemplo, un átomo de deuterio (^2H) es un 100% más pesado que uno de protio (^1H), mientras que un átomo de ^{37}Cl sólo es un 6% más pesado que uno de ^{35}Cl.

Al efecto de la masa isotópica sobre la velocidad de una reacción química se le llama *efecto isotópico cinético*. Por ejemplo, el deuterio se puede separar del protio por **electrólisis** (sección 17.12). Como el átomo de D, más pesado, forma enlaces más fuertes que el átomo de H, más ligero, los enlaces O–D se rompen con más lentitud que los enlaces O–H. El resultado es que el D_2 se desprende del D_2O con más lentitud de lo que el H_2 se desprende del H_2O, por lo que entonces el agua que queda se enriquece en D_2O a medida que avanza la electrólisis.

$$2\,H_2O(l) \xrightarrow{\text{Electrólisis}} 2\,H_2(g) + O_2(g) \qquad \text{Más rápida}$$
$$2\,D_2O(l) \xrightarrow{\text{Electrólisis}} 2\,D_2(g) + O_2(g) \qquad \text{Más lenta}$$

En un experimento típico, con una reducción en el volumen de agua de 2400 L a 83 mL, se obtiene D_2O 99% puro. En Estados Unidos se producen unas 160 toneladas de D_2O anuales con este método, y se le utiliza como enfriador y moderador en reactores nucleares.

PROBLEMA 18.2 Los elementos más abundantes, en masa, en el cuerpo de un adulto humano saludable son el oxígeno (61.4%), el carbono (22.9%), el hidrógeno (10.0%) y el nitrógeno (2.6%).

a) Calcule el porcentaje en masa de D si todos los átomos de hidrógeno en un humano fueran de deuterio.

b) Calcule el porcentaje en masa de C si todos los átomos de carbono fueran del isótopo de masa 13 uma ($^{13}_{6}C$).

c) Los efectos isotópicos, ¿son mayores para el hidrógeno que para el carbono? Explique por qué.

d) ¿Cuánto aumentaría el peso de una persona de 75 kg si todos los átomos de ^1H se sustituyeran por átomos de ^2H?

Recuerde...

El proceso de usar una corriente eléctrica para producir un cambio químico se conoce como **electrólisis**. (Sección 17.12)



▲ La electrólisis del agua forma H_2 gaseoso en un electrodo y O_2 gaseoso en el otro. ¿Cuál gas está en cuál electrodo?

18.3 PREPARACIÓN Y USOS DEL HIDRÓGENO

El hidrógeno con más de 99.95% de pureza se obtiene por electrólisis del agua. Sin embargo, tal proceso requiere de una gran cantidad de energía, 286 kJ por mol de H_2 producido, por lo cual su producción no es económica en gran escala.

$$2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta H^\circ = +572\ \text{kJ}$$

Pequeñas cantidades de hidrógeno se preparan cómodamente en el laboratorio, con la reacción de ácido diluido con un metal activo como el cinc:

$$\underset{\text{Números de oxidación}}{\overset{\uparrow\ 0}{Zn(s)} + 2\,\overset{\uparrow\ 1+}{H^+(ac)} \longrightarrow \overset{\uparrow\ 0}{H_2(g)} + \overset{\uparrow\ 2+}{Zn^{2+}(ac)}}$$

Un aparato común para generar y recolectar hidrógeno es el que se muestra en la figura 18.1.

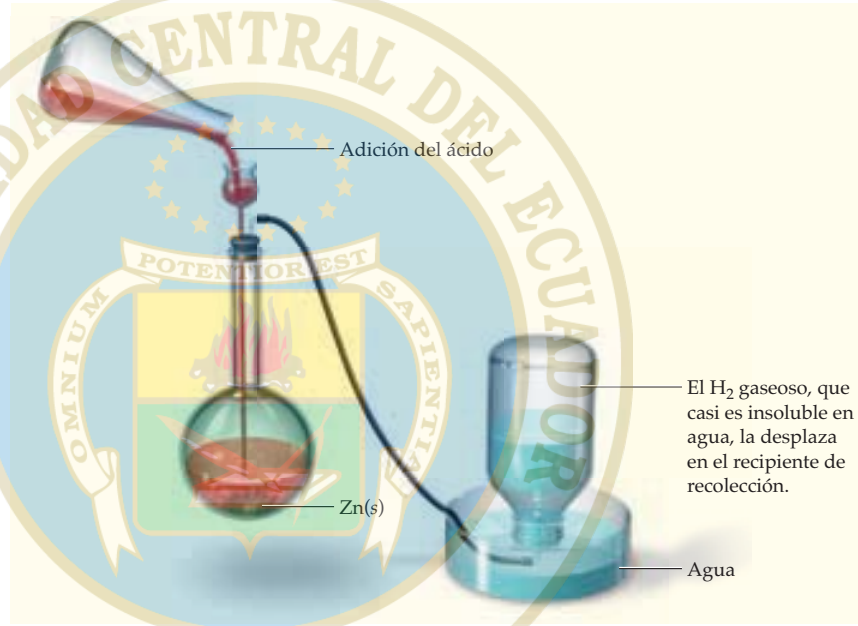


FIGURA 18.1
Preparación de hidrógeno, con la reacción de cinc metálico y ácido diluido.

Como el agua es la fuente de hidrógeno menos costosa y más fácilmente disponible, en todos los métodos industriales de producción de hidrógeno en gran escala se emplea un reductor poco costoso, como hierro caliente, carbón o metano (gas natural), para extraer el oxígeno del vapor de agua:

$$4\,H_2O(g) + 3\,Fe(s) \xrightarrow{\text{Calor}} Fe_3O_4(s) + 4\,H_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -151\ \text{kJ}$$

$$H_2O(g) + C(s) \xrightarrow{1000\ ^\circ\text{C}} CO(g) + H_2(g) \qquad \Delta H^\circ = +131\ \text{kJ}$$

En la actualidad, el método más importante para producir hidrógeno es el de **reformación de hidrocarburos con vapor de agua** en tres etapas. El primer paso del proceso es la conversión de vapor y metano en una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, llamada *gas de síntesis* o *gas de reformación de metano*, nombre que se debe a que se puede usar como materia prima para la síntesis de combustibles líquidos. En la reacción se requiere alta temperatura, presión moderadamente alta y un catalizador de níquel:

$$H_2O(g) + CH_4(g) \xrightarrow[\text{Catalizador de Ni}]{1100\ ^\circ\text{C}} CO(g) + 3\,H_2(g) \qquad \Delta H^\circ = +206\ \text{kJ}$$

En el segundo paso se hace pasar el gas de síntesis y vapor de agua adicional sobre un catalizador de óxido metálico a unos 400 °C. En tales condiciones, la parte de monóxido

de carbono en el gas de síntesis y el vapor de agua se convierten en dióxido de carbono y más hidrógeno. Esta reacción de CO con H_2O se conoce como **reacción de desplazamiento agua-gas**, porque cambia la composición del gas de síntesis al eliminar el monóxido de carbono tóxico y producir más del hidrógeno, que tiene mayor importancia económica:

$$CO(g) + H_2O(g) \xrightarrow[\text{Catalizador}]{400\ ^\circ C} CO_2(g) + H_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -41\ \text{kJ}$$

Por último, el dióxido de carbono, no deseado, se elimina en un tercer paso haciendo pasar la mezcla H_2/CO_2 por una disolución acuosa básica. En el tratamiento, el dióxido de carbono se convierte en ion carbonato, que permanece en la fase acuosa:

$$CO_2(g) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow CO_3^{2-}(ac) + H_2O(l)$$

Cerca del 95% del H_2 industrial se produce y consume en el mismo sitio, en plantas industriales que producen otras sustancias. El mayor consumidor de hidrógeno es el proceso Haber para sintetizar amoniaco (secciones 13.6 a 13.10):

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

También se usan grandes cantidades de hidrógeno en la síntesis del metanol, CH_3OH, a partir del monóxido de carbono:

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \xrightarrow[\text{de cobalto}]{\text{Catalizador}} CH_3OH(l)$$

El metanol es un disolvente industrial y la materia prima en la fabricación del formaldehído, CH_2O, que se utiliza en la fabricación de plásticos. La producción anual de metanol en Estados Unidos, unos 4,921 millones de litros, consume cerca de 540,000 toneladas de hidrógeno.

EJEMPLO RESUELTO 18.1

FORMULACIÓN DE ECUACIONES PARA LA PREPARACIÓN DEL HIDRÓGENO

Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones:

a) Preparación de hidrógeno a partir de hierro metálico y ácido sulfúrico diluido.

b) Producción de gas de síntesis a partir de butano, $C_4H_{10}(g)$.

ESTRATEGIA

a) Las disoluciones acuosas de ácidos fuertes, como el H_2SO_4, contienen iones $H^+(ac)$, que reaccionan con metales activos como el hierro, para formar H_2 gaseoso. Se puede predecir que los iones H^+ oxidan al Fe metálico a Fe^{2+}, examinando la **serie de actividades** de la sección 4.8 o viendo los valores de E° en el apéndice D. Ya que en la reacción intervienen iones en disolución, hay que escribir una ecuación iónica neta. Después, se balancea la ecuación por inspección.

b) El gas de síntesis es una mezcla de H_2 y CO. Se produce cuando los hidrocarburos, como el metano o el butano, reaccionan con vapor. Balancee la ecuación.

SOLUCIÓN

a) $Fe(s) + 2\,H^+(ac) \rightarrow H_2(g) + Fe^{2+}(ac)$

b) $C_4H_{10}(g) + 4\,H_2O(g) \rightarrow 9\,H_2(g) + 4\,CO(g)$

PROBLEMA 18.3 Escriba las ecuaciones balanceadas para cada una de las siguientes reacciones:

a) Preparación de hidrógeno a partir de galio metálico y ácido nítrico diluido.

b) Producción de gas de síntesis a partir de grafito.

Recuerde...

En la **serie de actividades**, los elementos se ordenan por su poder reductor en disolución acuosa, es decir, en el orden de la facilidad con la que se oxidan. (Sección 4.8)

18.4 REACTIVIDAD DEL HIDRÓGENO

El átomo de hidrógeno es el más simple de todos los átomos; sólo está formado por un electrón 1*s* y un protón. En la mayoría de las versiones de la tabla periódica, el hidrógeno se ubica en el grupo 1A, arriba de los metales alcalinos, porque éstos también tienen sólo un electrón de valencia. Asimismo, el hidrógeno se podría colocar en el grupo 7A, sobre los halógenos, porque, como a éstos, sólo le falta un electrón para que su configuración sea de gas noble (He). Así, las propiedades del hidrógeno se parecen tanto a las de los

metales alcalinos como a las de los halógenos. Un átomo de hidrógeno puede perder un electrón, por lo que se forma un catión hidrógeno, H^+, o ganar un electrón, por lo que se forma un anión hidruro, H^-:

Reacción de metal alcalino:	$H(g) \longrightarrow H^+(g) + e^-$	$E_i = +1312$ kJ/mol
Reacción de halógeno:	$H(g) + e^- \longrightarrow H^-(g)$	$E_{ae} = -73$ kJ/mol

Como la energía necesaria para ionizar un átomo de hidrógeno es tan grande (E_i = 1312 kJ/mol), el hidrógeno no transfiere por completo su electrón de valencia en las reacciones químicas. Más bien, comparte ese electrón con un elemento no metálico para formar un compuesto covalente, como CH_4, NH_3, H_2O o HF. En este aspecto, el hidrógeno difiere mucho de los metales alcalinos, que tienen energías de ionización mucho menores que van de 520 kJ/mol, para el Li, a 376 kJ/mol, para el Cs, que dan lugar a compuestos iónicos con los no metales.

Es posible la ionización completa de un átomo de hidrógeno en fase gaseosa, donde el ion hidrógeno está presente como un protón aislado con radio ~1.5×10^{-3} pm, unas 100,000 veces menor que el radio de un átomo de hidrógeno. Sin embargo, en líquidos y sólidos, el protón aislado es demasiado independiente para existir así. Más bien, se une a una molécula con un par solitario de electrones. Por ejemplo, en el agua, el protón se une con una molécula de H_2O para formar un ion hidronio, $H_3O^+(ac)$.

Aunque al agregar un electrón al hidrógeno ($E_{ae} = -73$ kJ/mol) se desprende menos energía que al agregar un electrón a los halógenos (E_{ae} es de -295 a -349 kJ/mol), el hidrógeno acepta un electrón de un metal activo y da lugar a un hidruro iónico, como el NaH o el CaH_2. En este caso, el comportamiento del hidrógeno es similar al de los halógenos, que forman halogenuros iónicos como el NaCl y el $CaCl_2$.

A temperatura ambiente, el H_2 es relativamente inerte por su fuerte enlace H–H, aunque sí reacciona con el F_2, para formar HF, y con el Cl_2 en presencia de luz, para formar HCl. Sin embargo, en las reacciones de H_2 con O_2, N_2 o C, se requieren altas temperaturas, la presencia de un catalizador o ambas cosas. Catalizadores como el hierro, el níquel, el paladio o el platino metálicos facilitan la disociación de H_2 en átomos de H muy reactivos (sección 12.14). La reacción entre hidrógeno y oxígeno es muy exotérmica, en tanto que las mezclas gaseosas que contienen tan poco como un 4% de H_2 en volumen, y el resto de aire, son muy inflamables y potencialmente explosivas.

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -572 \text{ kJ}$$



▶ Combustión explosiva del dirigible Hindenburg, lleno de hidrógeno, durante su aterrizaje en Lakehurst, Nueva Jersey, el 6 de mayo de 1937. Murieron 36 de las 97 personas que iban a bordo.

▸ **PROBLEMA 18.4** Escriba la fórmula química de un compuesto que contenga hidrógeno y cada uno de los siguientes elementos; además, indique cuáles compuestos son covalentes y cuáles son iónicos.

a) Silicio **b)** Potasio **c)** Selenio

18.5 HIDRUROS BINARIOS

Los **hidruros binarios** son compuestos que contienen hidrógeno y sólo un elemento más. En la figura 18.2 se presenta una lista de las fórmulas y los puntos de fusión de los hidruros más simples de elementos de las familias representativas. Los hidruros binarios se pueden clasificar como iónicos, covalentes o metálicos.

Los hidruros de grupo 1A y los del grupo 2A, más pesados, son iónicos; se muestran en azul.

Los demás hidruros de las familias representativas se muestran en rojo y son covalentes. Sin embargo, el cambio de tipo de enlace es gradual y continuo.

Los hidruros de los metales de transición (no se muestran) se clasifican como metálicos.

1 1A	2 2A		13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
LiH 692	BeH_2 d 250		B_2H_6 −165	CH_4 −182	NH_3 −78	H_2O 0	HF −83	
NaH d 800	MgH_2 d 280		AlH_3 d 150	SiH_4 −185	PH_3 −134	H_2S −86	HCl −115	
KH d	CaH_2 816		GaH_3 −15	GeH_4 −165	AsH_3 −116	H_2Se −66	HBr −88	
RbH d	SrH_2 d 675		InH_3 (?)	SnH_4 −146	SbH_3 −88	H_2Te −51	HI −51	
CsH d	BaH_2 d 675		TlH_3 (?)	PbH_4	BiH_3	H_2Po	HAt	

La letra "d" indica descomposición, no fusión, al calentarse a la temperatura adecuada.

Es incierta la existencia de InH_3 y TlH_3.

FIGURA 18.2
Fórmulas y puntos de fusión (°C) de los hidruros más simples de elementos de los grupos o familias representativos.

Hidruros iónicos

Los **hidruros iónicos** son compuestos *salinos*, de altos puntos de fusión, blancos y cristalinos; están formados por los metales alcalinos y los alcalinotérreos más pesados; entre ellos, Ca, Sr y Ba. Se pueden preparar por reacción directa entre los elementos a unos 400 °C:

$$2\,Na(l) + H_2(g) \longrightarrow 2\,NaH(s) \qquad \Delta H° = -112.6\ kJ$$

$$Ca(s) + H_2(g) \longrightarrow CaH_2(s) \qquad \Delta H° = -181.5\ kJ$$

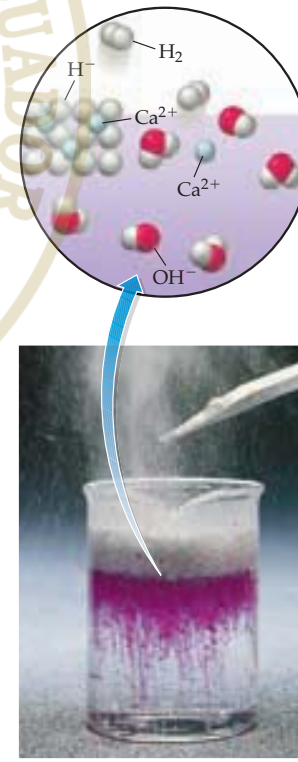
Los hidruros de metal alcalino contienen cationes metal alcalino y aniones H^- en una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, como la del cloruro de sodio (sección 10.9). Los hidruros de metal alcalino también son iónicos en estado líquido, porque conducen la electricidad en estado fundido.

El anión H^- es un buen aceptor de protones (base de Brønsted-Lowry). Por lo tanto, los hidruros iónicos reaccionan con agua para formar H_2 gaseoso y iones OH^-:

$$CaH_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2(g) + Ca^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac)$$

Esta reacción de un hidruro iónico con agua es una reacción redox, pero también una reacción ácido-base, porque el hidruro reduce al agua (estado de oxidación del H = 1+) y forma H_2 (estado de oxidación de 0). A la vez, el hidruro (estado de oxidación del H = 1−) se oxida a H_2. En general, los hidruros iónicos son buenos agentes reductores. Algunos, como el hidruro de potasio, se encienden en el aire, debido a una reacción redox rápida con el oxígeno:

$$2\,KH(s) + O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) + K_2O(s)$$



▲ El hidruro de calcio reacciona con el agua; forma burbujas de H_2 gaseoso y iones OH^-. El color rojo se debe a la fenolftaleína agregada, que cambia de incolora a roja en presencia de una base.

Hidruros covalentes

Los **hidruros covalentes**, como indica su nombre, son compuestos en los que el hidrógeno está unido a otro elemento con un enlace covalente. Los ejemplos más comunes son

los hidruros de elementos no metálicos, como el diborano (B_2H_6), el metano (CH_4), el amoniaco (NH_3), el agua (H_2O) y los halogenuros de hidrógeno (HX; X = F, Cl, Br o I). En la figura 18.2 sólo se ven los hidruros covalentes más simples, aunque también se conocen ejemplos más complejos, como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y la hidrazina (N_2H_4). Como los hidruros más covalentes están formados por pequeñas moléculas discretas, que tienen fuerzas intermoleculares relativamente débiles, son gases o líquidos volátiles a temperatura ordinaria.

Hidruros metálicos

Los **hidruros metálicos** surgen por la reacción de los metales lantánidos y actínidos, así como de ciertos metales de transición del bloque *d*, con cantidades variables de hidrógeno. Esos hidruros poseen la fórmula general MH_x, donde el subíndice x representa el número de átomos de H en la fórmula más simple. Con frecuencia se les llama **hidruros intersticiales**, porque se cree que tienen una red cristalina de átomos de metal, en tanto que los átomos de hidrógeno, más pequeños, ocupan huecos o *intersticios* entre los átomos anteriores, que son más grandes (figura 18.3).

La naturaleza del enlace en los hidruros metálicos no se ha comprendido bien, pero tampoco se sabe si los hidrógenos están presentes como átomos neutros de H, cationes H^+ o aniones H^-. Como los átomos de hidrógeno pueden llenar una cantidad variable de intersticios, muchos hidruros metálicos son **compuestos no estequiométricos**, lo cual significa que su composición no llega a expresarse como una relación de números enteros pequeños. Como ejemplos están el $TiH_{1.7}$, el $ZrH_{1.9}$ y PdH_x ($x < 1$). Sin embargo, hay otros hidruros metálicos, como el TiH_2 y el UH_3, que son compuestos estequiométricos.

Las propiedades de los hidruros metálicos dependen de su composición, que es función de la presión parcial del H_2 gaseoso en los alrededores. Por ejemplo, el PdH_x se comporta como conductor metálico para valores pequeños de x, aunque se vuelve semiconductor cuando x llega aproximadamente a 0.5. (Los semiconductores se describirán en la sección 21.5.) Los átomos de H en el PdH_x tienen una alta movilidad, y el H_2 puede atravesar una membrana de paladio metálico. Es probable que el proceso implique la disociación de átomos de H_2 en H en la superficie de la membrana, la difusión de átomos de H a través de la membrana al saltar de uno a otro intersticio, y la recombinación de éstos para formar H_2 en la cara opuesta de la membrana. Como otros gases no atraviesan el paladio, con este proceso se pueden separar H_2 o D_2 de otros componentes de mezclas gaseosas.

Los hidruros intersticiales tienen interés como dispositivos potenciales de almacenamiento de hidrógeno, pues contienen una cantidad notablemente grande de este elemento. Por ejemplo, el paladio absorbe hasta 935 veces su propio volumen de H_2, cantidad que corresponde a una densidad de hidrógeno comparable a la del hidrógeno líquido. Para usarlo como combustible, sería posible almacenar el hidrógeno en forma de PdH_x y luego liberarlo, cuando se necesitara, sólo calentando el PdH_x.

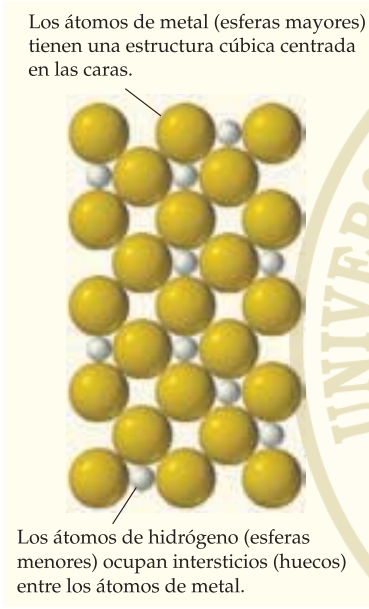
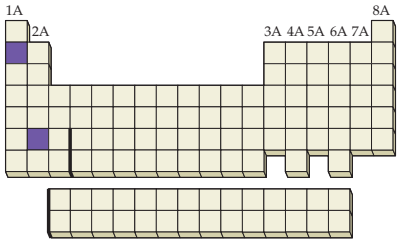


FIGURA 18.3
Un plano de la estructura de un hidruro metálico intersticial.

$$Pd(s) + \frac{x}{2}H_2(g) \rightleftharpoons PdH_x(s)$$

Favorecido a alta temperatura — Favorecido a baja temperatura

Sin embargo, ese método puede no ser económico, en comparación con otros, para almacenar y transportar el hidrógeno, en virtud del alto costo y el peso del paladio.



EJEMPLO RESUELTO 18.2

FORMULACIÓN DE ECUACIONES PARA REACCIONES DE HIDRUROS IÓNICOS CON AGUA

Escriba una ecuación iónica neta balanceada para la reacción de cada uno de los siguientes hidruros con agua:

a) Hidruro de litio **b)** Hidruro de bario

ESTRATEGIA

Como el litio es un metal del grupo 1A y el bario es uno del grupo 2A, sus hidruros tienen las fórmulas LiH y BaH_2, respectivamente. Ambos son hidruros iónicos; por consiguiente, reaccionan con agua formando H_2 gaseoso y iones OH^-. Las ecuaciones se balancean con

continúa en la siguiente página

más facilidad por tanteo, pero también se puede usar el método de los números de oxidación (sección 4.9).

SOLUCIÓN

a)

$$\underset{\text{Números de oxidación}}{} \quad \underset{\uparrow\ 1-}{LiH(s)} + \underset{\uparrow\ 1+}{H_2O(l)} \longrightarrow \underset{\uparrow\ 0}{H_2(g)} + Li^+(ac) + OH^-(ac)$$

El ion H^-, al reducir el agua, forma H_2 gaseoso; en el proceso, el H^- se oxida a H_2 gaseoso.

b)

$$\underset{\text{Números de oxidación}}{} \quad \underset{\uparrow\ 1-}{BaH_2(s)} + 2\,\underset{\uparrow\ 1+}{H_2O(l)} \longrightarrow 2\,\underset{\uparrow\ 0}{H_2(g)} + Ba^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac)$$

EJEMPLO RESUELTO 18.3

CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS PARA REACCIONES DE HIDRUROS IÓNICOS

¿Cuántos gramos de hidruro de bario deben tratarse con agua para obtener 4.36 L de hidrógeno a 20 °C y 0.975 atm de presión?

ESTRATEGIA

La ecuación balanceada para la reacción se muestra en el ejemplo resuelto 18.2b). Se necesita calcular la masa de BaH_2 necesaria para producir el volumen indicado de H_2. Primero, hay que convertir el volumen de H_2 a moles de H_2, para lo cual se aplica la ley del gas ideal. Después, se usa la ecuación balanceada para calcular los moles de BaH_2 necesarios para producir los moles calculados de H_2. Por último, se utiliza la masa molar de BaH_2, 139.3 g/mol, para pasar de moles de BaH_2 a gramos de BaH_2.

SOLUCIÓN

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(0.975\ \text{atm})(4.36\ \text{L})}{\left(0.082\,06\ \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(293\ \text{K})} = 0.177\ \text{moles de } H_2$$

$$\text{Moles de } BaH_2 = 0.177\ \text{moles de } H_2 \times \frac{1\ \text{mol de } BaH_2}{2\ \text{moles de } H_2} = 0.0885\ \text{moles de } BaH_2$$

$$\text{Gramos de } BaH_2 = 0.0885\ \text{moles de } BaH_2 \times \frac{139.3\ \text{g de } BaH_2}{1\ \text{mol de } BaH_2} = 12.3\ \text{g de } BaH_2$$

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Como las condiciones experimentales de 293 K y 0.975 atm están cercanas a las **condiciones estándar**, y un mol de gas ideal en tales condiciones ocupa unos 22 L (sección 9.3), los moles de H_2 en 4.36 L de H_2 son aproximadamente 4.4 L divididos entre 22 L/mol, aproximadamente, es decir, 0.20 moles de H_2. De acuerdo con la ecuación balanceada de la reacción, se obtienen dos moles de H_2 por cada mol de BaH_2 que reacciona. Así, la cantidad de BaH_2 necesaria es de 0.20/2 = 0.10 moles aproximadamente, unos 14 g, porque la masa molar del BaH_2 es de 139.3 g/mol. La estimación concuerda con el resultado.

Recuerde...

Las **condiciones estándar de temperatura y presión** (0 °C y 1 atm) se usan en general para indicar mediciones de gases. Un mol de un gas ideal ocupa 22.414 L en condiciones estándar. (Sección 9.3)

PROBLEMA 18.5 Escriba una ecuación iónica neta balanceada para la reacción con agua de cada uno de los siguientes hidruros:

a) Hidruro de estroncio

b) Hidruro de potasio

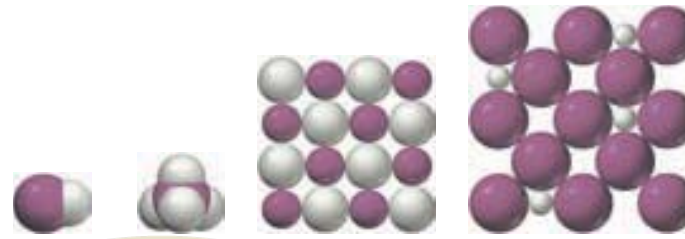
PROBLEMA 18.6 El hidruro de calcio es una fuente portátil de hidrógeno que se usa para inflar globos meteorológicos, entre otras aplicaciones. Si se usa la reacción de CaH_2 con agua para inflar un globo de 2.0×10^5 L de H_2 gaseoso a 25 °C y 1.00 atm de presión, ¿cuántos kilogramos de CaH_2 se necesitan?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM SCIENTIA RADIAT SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

EJEMPLO RESUELTO DE CONCEPTO CLAVE 18.4

DETERMINACIÓN DE FÓRMULAS Y PROPIEDADES DE HIDRUROS BINARIOS

Las siguientes figuras representan hidruros binarios AH_x, donde A = K, Ti, C o F. Las esferas marfil representan átomos o iones de H, mientras que las esferas moradas representan átomos o iones del elemento A.



1) 2) 3) 4)

a) Escriba la fórmula de cada hidruro, luego clasifíquelo como iónico, covalente o intersticial.
b) ¿Cuál hidruro tiene el menor punto de fusión? Explique por qué.
c) ¿Cuál hidruro reacciona con agua a 25 °C formando H_2 gaseoso?

ESTRATEGIA

a) La ubicación de cada elemento en la tabla periódica indica la fórmula y el tipo de hidruro que se forma. Los metales alcalinos forman hidruros iónicos, y tienen la fórmula AH. Algunos elementos de transición dan lugar a hidruros intersticiales, pero con frecuencia sin fórmula estequiométrica AH_x. Con los no metales forman compuestos de hidrógeno o hidruros covalentes, aunque sus fórmulas dependen del grupo en la tabla periódica. **b)** Los compuestos con hidrógeno y no metal tienen bajos puntos de fusión, porque sólo poseen fuerzas intermoleculares relativamente débiles. **c)** Los hidruros iónicos reaccionan con agua y desprenden H_2 gaseoso.

SOLUCIÓN

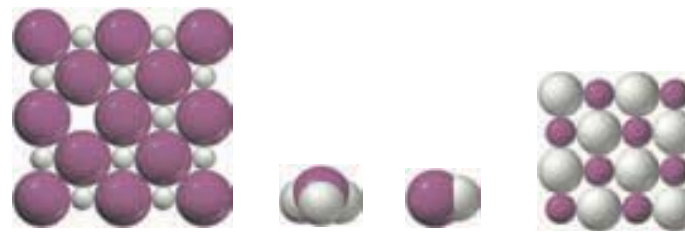
a) Las figuras 1) y 2) representan moléculas discretas de AH y AH_4, respectivamente, por lo que son compuestos de hidrógeno con no metal HF y CH_4 de los elementos no metálicos F y C. La figura 3) muestra un corte de estructura cristalina cúbica, centrada en las caras, de un sólido iónico con fórmula AH. Así, el hidruro 3) es el hidruro iónico KH. La figura 4) representa un corte de la estructura de un hidruro intersticial no estequiométrico, que debe ser TiH_x.

b) El menor punto de fusión es de uno de compuestos de hidrógeno con no metal, HF o CH_4. Las moléculas polares de HF tienen fuerzas dipolo-dipolo, de hidrógeno y de dispersión de London, mientras que las moléculas de CH_4 no polares sólo poseen fuerzas de dispersión. En consecuencia, el CH_4 tiene el menor punto de fusión.

c) El KH, el único hidruro iónico para este ejemplo, reacciona con agua a 25 °C y forma H_2 gaseoso.

$$KH(s) + H_2O(l) \longrightarrow H_2(g) + K^+(ac) + OH^-(ac)$$

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 18.7 Las siguientes figuras representan hidruros binarios AH_x, donde A = Br, Li, P o Zr. Las esferas marfil representan átomos o iones de H, en tanto que las esferas moradas representan átomos o iones del elemento A.



1) 2) 3) 4)

a) Escriba la fórmula de cada hidruro, luego indique si es iónico, compuesto de hidrógeno con no metal o intersticial.

b) ¿Cuáles hidruros probablemente sean sólidos a 25 °C y cuáles es probable que sean gases? Explique por qué.

c) ¿Cuál hidruro reacciona con agua a 25 °C y produce una disolución básica?

PROBLEMA 18.8 Si el paladio metálico (densidad 12.0 g/cm^3) disuelve 935 veces su propio volumen de H_2, en condiciones estándar, ¿cuál es el valor de x en la fórmula PdH_x? ¿Cuál es la densidad del hidrógeno en el PdH_x? ¿Cuál es la molaridad de los átomos de H en PdH_x? Suponga que el volumen de paladio no cambia cuando los átomos de H van a los intersticios.

18.6 OXÍGENO

El químico inglés Joseph Priestley y el químico sueco Karl Wilhelm Scheele aislaron y caracterizaron por primera vez al oxígeno en el periodo de 1771 a 1774. Encontraron que al calentar ciertos compuestos, como el óxido de mercurio(II), se genera un gas incoloro, inodoro e insípido, que favorece la combustión mejor que el aire:

$$2\,HgO(s) \xrightarrow{\text{Calor}} 2\,Hg(l) + O_2(g)$$

Priestley llamó "aire desflogisticado" al gas, pero pronto Lavoisier lo reconoció como elemento y lo llamó "oxígeno", término que significa "formador de ácido".

El O_2 gaseoso se condensa a −183 °C y forma un líquido azul pálido, que se congela a −219 °C formando un sólido azul pálido. En las tres fases, gas, líquido y sólido, el O_2 es paramagnético, como se vio en la figura 7.17. La longitud del enlace en el O_2 es de 121 pm, bastante más corta que el enlace sencillo O–O del H_2O_2 (148 pm); la energía de disociación del O_2 (498 kJ) tiene un valor intermedio entre la del enlace sencillo del F_2 (158 kJ) y el triple enlace del N_2 (945 kJ). Tales propiedades son consistentes con la presencia de un **doble enlace en el O_2** (sección 7.14).

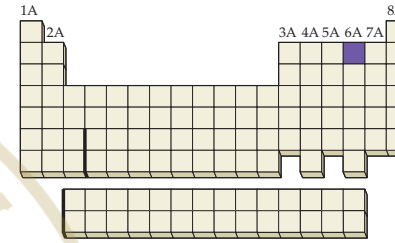
El oxígeno es el elemento más abundante en la superficie de nuestro planeta y es esencial para la vida humana. Está en el aire que respiramos, el agua que bebemos y los alimentos que ingerimos. Es el agente oxidante en la "combustión" metabólica de los alimentos y un componente importante de las moléculas biológicas. Una cuarta parte de los átomos de los organismos vivos son de oxígeno. Además, el oxígeno es el agente oxidante en los procesos de combustión que producen la energía térmica y la eléctrica que mantienen nuestra civilización industrializada.

En masa, el oxígeno constituye el 23% de la atmósfera (21% en volumen), el 46% de la litosfera (la corteza terrestre) y más del 85% de la hidrosfera. En la atmósfera, el oxígeno está principalmente en forma de O_2, al que a veces se le llama *dioxígeno*. El oxígeno de la hidrosfera está en forma de H_2O, pero contiene el O_2 disuelto suficiente para mantener la vida acuática. En la litosfera, el oxígeno está combinado con otros elementos de las rocas de la corteza, formadas por silicatos, carbonatos, óxidos y otros minerales que contienen oxígeno.

La cantidad de oxígeno en la atmósfera es bastante constante, de unos 1.18×10^{18} kg, porque los procesos de combustión y respiración que eliminan O_2 se compensan con la fotosíntesis, proceso complejo en el que las plantas verdes usan la energía solar para producir O_2 y glucosa, a partir de dióxido de carbono y agua:

$$6\,CO_2 + 6\,H_2O \xrightarrow{h\nu} 6\,O_2 + \underset{\text{Glucosa}}{C_6H_{12}O_6}$$

En esencia, el metabolismo de los carbohidratos en nuestros organismos, que produce dióxido de carbono y agua, es lo inverso de la reacción de fotosíntesis. La energía solar que se absorbe en el proceso fotosintético endotérmico se libera cuando la materia orgánica se quema o se metaboliza a dióxido de carbono y agua. Así, el ciclo del oxígeno entre la atmósfera y la biosfera es el mecanismo de conversión de energía solar a la energía química necesaria para llevar a cabo los procesos metabólicos. Así, en última instancia, casi toda nuestra energía proviene del Sol.



Recuerde...

La teoría del orbital molecular indica la presencia de paramagnetismo y un **doble enlace**, al mismo tiempo, en la molécula de O_2.

(Sección 7.14)



▲ El oxígeno líquido tiene color azul pálido.

18.7 PREPARACIÓN Y USOS DEL OXÍGENO

En el laboratorio se pueden preparar pequeñas cantidades de O_2 mediante la electrólisis del agua, por descomposición del peróxido de hidrógeno acuoso en presencia de un catalizador como Fe^{3+}, o por descomposición térmica de una sal de oxoiácido (u oxiácido), como el clorato de potasio, $KClO_3$:

$$2\,H_2O(l) \xrightarrow{\text{Electrólisis}} 2\,H_2(g) + O_2(g)$$

$$2\,H_2O_2(ac) \xrightarrow{\text{Catalizador}} 2\,H_2O(l) + O_2(g)$$

$$2\,KClO_3(s) \xrightarrow[\text{Catalizador } MnO_2]{\text{Calor}} 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$$

Como el oxígeno es relativamente insoluble en agua, se puede recolectar por desplazamiento de agua usando el mismo aparato de recolección de hidrógeno (figura 18.1). Sin embargo, rara vez se prepara oxígeno en el laboratorio, porque se consigue en el comercio como gas comprimido en cilindros de acero a alta presión.

En escala industrial se producen oxígeno, junto con nitrógeno y argón, por destilación fraccionada del aire líquido. Cuando el aire líquido se calienta en una columna de destilación adecuada, los componentes más volátiles, que son el nitrógeno (p eb = −196 °C) y el argón (p eb = −186 °C), se llegan a separar como gases que salen por la parte superior de la columna. El oxígeno es menos volátil (p eb = −183 °C) y sale como líquido por el fondo. El oxígeno es la tercera sustancia química que se produce en Estados Unidos (31 millones de toneladas); sólo el ácido sulfúrico (41 millones de toneladas) y el nitrógeno (37 millones de toneladas) se producen en mayores cantidades.



▲ El hierro crudo se convierte en acero oxidando sus impurezas con O_2 gaseoso.

Más de dos terceras partes del oxígeno producido en la industria se usan en la fabricación del acero. El hierro crudo (arrabio), obtenido en los altos hornos, contiene impurezas como carbón, silicio y fósforo, que perjudican las propiedades mecánicas del metal. Al refinar el hierro crudo para obtener aceros resistentes, la cantidad de impurezas disminuye cuando el hierro se trata con una cantidad controlada de O_2 para convertirlas en los óxidos correspondientes.

Entre otros usos, el oxígeno se emplea en el tratamiento de aguas residuales para destruir compuestos malolientes, así como en el blanqueo del papel, oxidando los compuestos que imparten colores indeseables. En el soplete de oxiacetileno, la reacción muy exotérmica entre el O_2 y el acetileno produce las altas temperaturas (> 3000 °C) necesarias para cortar y soldar metales:

$$\underset{\text{Acetileno}}{2\,HC{\equiv}CH(g)} + 5\,O_2(g) \longrightarrow 4\,CO_2(g) + 2\,H_2O(g) \qquad \Delta H° = -2511\ \text{kJ}$$

En todas sus aplicaciones, el O_2 sirve como agente oxidante poco costoso y fácilmente disponible.

EJEMPLO RESUELTO 18.5

CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS PARA LA OBTENCIÓN DE OXÍGENO

¿Cuántos mililitros de O_2 gaseoso a 25 °C y 1.00 atm de presión pueden obtenerse por descomposición térmica de 0.200 g de $KClO_3$?

$$2\,KClO_3(s) \longrightarrow 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$$

ESTRATEGIA

Siga un procedimiento de tres pasos. Primero, con la masa molar del $KClO_3$, 122.6 g/mol, convierta los gramos de $KClO_3$ a moles de $KClO_3$. A continuación, use la ecuación balanceada y los moles de $KClO_3$ para calcular los moles de O_2 producidos. Por último, aplique la ley del gas ideal y los moles de O_2, para calcular el volumen de O_2.

continúa en la siguiente página

SOLUCIÓN

$$\text{Moles de } KClO_3 = 0.200 \text{ g } KClO_3 \times \frac{1 \text{ mol } KClO_3}{122.6 \text{ g } KClO_3} = 1.63 \times 10^{-3} \text{ moles de } KClO_3$$

$$\text{Moles de } O_2 = \left(\frac{3 \text{ moles de } O_2}{2 \text{ moles de } KClO_3}\right)(1.63 \times 10^{-3} \text{ moles de } KClO_3) = 2.44 \times 10^{-3} \text{ moles de } O_2$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(2.44 \times 10^{-3} \text{ mol})\left(0.082\,06 \dfrac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right)(298 \text{ K})}{1.00 \text{ atm}}$$

$$= 5.97 \times 10^{-2} \text{ L} = 59.7 \text{ mL}$$

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Como un mol de $KClO_3$ contiene algo más de 100 g, 0.200 g de $KClO_3$ es algo menor que 2×10^{-3} moles. De acuerdo con la ecuación balanceada, la descomposición de 2×10^{-3} moles de $KClO_3$ produce 3×10^{-3} moles de O_2. Como las condiciones experimentales son parecidas a las condiciones estándar, y un mol de gas ideal en condiciones estándar ocupa unos 22 L, el volumen de O_2 es algo menor que $(3 \times 10^{-3}$ moles$)(22$ L/mol$) = 66 \times 10^{-3}$ L, o 66 mL. La estimación concuerda con el resultado.

PROBLEMA 18.9 ¿Cuántos mililitros de O_2 gaseoso a 25 °C y 1.00 atm de presión se obtienen por descomposición térmica de 0.200 g de $KMnO_4$? La ecuación balanceada de la reacción es $2\ KMnO_4(s) \rightarrow K_2MnO_4(s) + MnO_2(s) + O_2(g)$.

18.8 REACTIVIDAD DEL OXÍGENO

Se puede anticipar la reactividad del oxígeno a partir de la configuración electrónica de uno de sus átomos ($1s^2$, $2s^2$, $2p^4$) y de su alta electronegatividad (3.5). Con seis electrones de valencia, sólo le faltan dos para tener la configuración del octeto del neón, el siguiente gas noble. En consecuencia, el oxígeno puede tener una configuración de gas noble si acepta dos electrones de un metal activo o comparte dos electrones adicionales por medio de un enlace covalente. Así, el oxígeno reacciona con los metales activos, como litio y magnesio, formando *óxidos iónicos:*

$$4\ Li(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\ Li_2O(s)$$
$$2\ Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\ MgO(s)$$

Por otra parte, con los no metales, como el hidrógeno, el carbono, el azufre y el fósforo, el oxígeno forma *óxidos covalentes*:

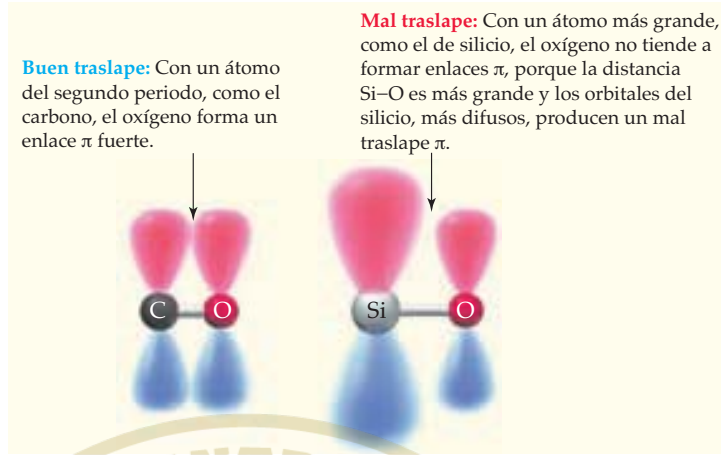
$$2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(l)$$
$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$
$$S_8(s) + 8\ O_2(g) \longrightarrow 8\ SO_2(g)$$
$$P_4(s) + 5\ O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$$



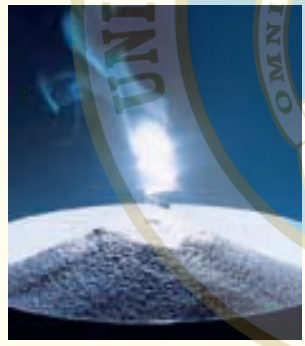
Agua Dióxido de carbono Dióxido de azufre Decaóxido de tetrafósforo

En general, en los compuestos covalentes el oxígeno adquiere una configuración de gas noble, ya sea por la formación de dos enlaces sencillos, como en el H_2O, o un doble enlace, como en el CO_2. Con frecuencia, el oxígeno forma un doble enlace con átomos pequeños como los de carbono y nitrógeno, porque hay un buen traslape *p* entre los orbitales *p* relativamente compactos de los átomos del segundo periodo de la tabla periódica. Sin embargo, con átomos más grandes, como los del silicio, el traslape *p* es menos eficiente; en consecuencia, es menos común la formación de un doble enlace (figura 18.4).

FIGURA 18.4
Traslape pi entre los orbitales *p* del oxígeno y los de otros átomos.



El oxígeno reacciona directamente con todos los elementos de la tabla periódica, excepto con los gases nobles y unos pocos metales poco reactivos, tales como el platino y el oro. Por fortuna, la mayoría de esas reacciones son lentas a temperatura ambiente; si no fuera así, los automóviles se oxidarían con mayor rapidez y muchos elementos arderían espontáneamente en el aire. Sin embargo, a temperaturas elevadas, el oxígeno es muy reactivo. La figura 18.5 muestra las reacciones de oxígeno con magnesio, azufre y fósforo blanco. Para iniciar la combustión del magnesio y el azufre, se requiere calor, pero el fósforo blanco arde espontáneamente en oxígeno a temperatura ambiente. La luz blanca brillante, que se emite al quemar el magnesio, hace que este elemento sea muy útil en los fuegos artificiales.



El magnesio metálico arde en el oxígeno, con una llama blanca, y produce un humo blanco de óxido de magnesio sólido, MgO.



El azufre fundido caliente arde en el oxígeno con una llama azul, formando dióxido de azufre gaseoso, SO_2.



El fósforo blanco se inflama espontáneamente en el oxígeno, produciendo un humo blanco incandescente de P_4O_{10} sólido.

FIGURA 18.5
Algunas reacciones del oxígeno.

18.9 ÓXIDOS

Los compuestos binarios con oxígeno se pueden clasificar de acuerdo con el estado de oxidación del oxígeno. A los compuestos binarios con oxígeno en el estado de oxidación 2− se les llama **óxidos**, a los compuestos con oxígeno en estado de oxidación 1− se les llama **peróxidos** y a los compuestos con oxígeno en el estado de oxidación −1/2 se les llama **superóxidos**. Describiremos en la sección 18.10 primero los óxidos, después los peróxidos y en seguida los superóxidos.

Los óxidos pueden ser básicos, ácidos o anfóteros (tanto básicos como ácidos), como muestra la figura 18.6.

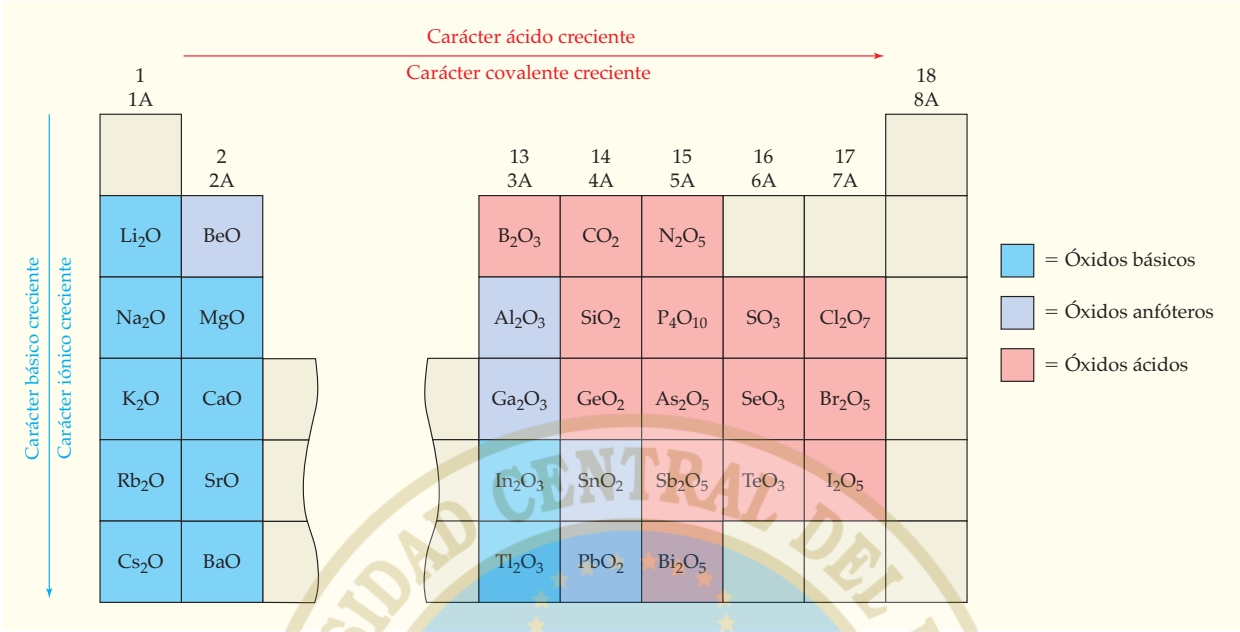


FIGURA 18.6
Fórmulas, propiedades ácido-base y carácter covalente o iónico de los óxidos de elementos de los grupos representativos, en sus estados de oxidación más altos.

Los *óxidos básicos*, llamados también anhidridos básicos, son iónicos y están formados por los metales ubicados al lado izquierdo de la tabla periódica. Los óxidos básicos solubles en agua, como el Na_2O, se disuelven reaccionando con el agua para formar iones OH^-:

$$Na_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,Na^+(ac) + 2\,OH^-(ac)$$

Los óxidos básicos insolubles en agua, como el MgO, se pueden disolver en ácidos fuertes, porque los iones H^+ del ácido se combinan con el ion O^{2-} para formar agua

$$MgO(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + H_2O(l)$$

Los *óxidos ácidos*, llamados también anhídridos ácidos, son covalentes y se forman con los no metales ubicados del lado derecho de la tabla periódica. Los óxidos ácidos solubles en agua, como el N_2O_5, se disuelven reaccionando con el agua y producen iones H^+ acuosos:

$$N_2O_5(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,H^+(ac) + 2\,NO_3^-(ac)$$

Los óxidos ácidos insolubles en agua, como el SiO_2, se pueden disolver en bases fuertes:

$$SiO_2(s) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow SiO_3^{2-}(ac) + H_2O(l)$$

Los *óxidos anfóteros*, al igual que los **hidróxidos anfóteros** correspondientes descritos en la sección 15.12, tienen a la vez propiedades ácidas y básicas. Por ejemplo, el Al_2O_3 es insoluble en agua, pero se disuelve en ácidos fuertes y también en bases fuertes. El Al_2O_3 se comporta como base cuando reacciona con ácidos, formando el ion Al^{3+}, pero se comporta como ácido al reaccionar con las bases, produciendo el ion aluminato, $Al(OH)_4^-$.

Comportamiento básico: $Al_2O_3(s) + 6\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(ac) + 3\,H_2O(l)$
Comportamiento ácido: $Al_2O_3(s) + 2\,OH^-(ac) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,Al(OH)_4^-(ac)$

Los elementos que forman óxidos anfóteros tienen electronegatividades intermedias, y los enlaces en sus óxidos son de carácter iónico-covalente intermedio.

La disolución de Al_2O_3 en las bases es importante en la producción del aluminio metálico a partir de sus minerales. El mineral que se explota es la bauxita, $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, un óxido hidratado que siempre está contaminado con Fe_2O_3 y SiO_2. En el **proceso Bayer**, la bauxita se purifica tratándola con NaOH acuoso caliente. Se disuelven el óxido de alu-

Recuerde...

Algunos hidróxidos, como el $Al(OH)_3$, el $Cr(OH)_3$, el $Zn(OH)_2$, el $Sn(OH)_2$ y el $Pb(OH)_2$ se llaman **anfóteros** porque son solubles tanto en disoluciones fuertemente ácidas como en disoluciones fuertemente básicas.

(Sección 15.12)

minio y el SiO_2, formando $Al(OH)_4^-$ y SiO_3^{2-} (ion silicato), pero queda sin disolver el Fe_2O_3. Por filtración, se separa el Fe_2O_3, aunque al tratar el filtrado con un ácido débil (CO_2 en aire) precipita el $Al(OH)_3$ y queda en disolución el SiO_3^{2-}. Por calentamiento se elimina el agua del $Al(OH)_3$, y se obtiene Al_2O_3 puro, que se convierte en aluminio metálico por electrólisis (sección 17.12).

Las propiedades ácido-base y el carácter iónico-covalente del óxido de un elemento dependen de la posición de éste en la tabla periódica. Como se ve en la figura 18.6, el carácter ácido y el carácter covalente de un óxido aumentan al recorrer la tabla periódica desde los metales activos a la izquierda hasta los no metales electronegativos a la derecha. Por ejemplo, en el tercer periodo, son básicos el Na_2O y el MgO; el Al_2O_3 es anfótero, mientras que el SiO_2, el P_4O_{10}, el SO_3 y el Cl_2O_7 son ácidos. Dentro de un grupo de la tabla periódica, el carácter básico y el carácter iónico de un óxido aumentan al bajar por la tabla desde los elementos más electronegativos en la parte superior hasta los menos electronegativos en la parte inferior. Por ejemplo, en el grupo 3A, el B_2O_3 es ácido, el Al_2O_3 y el Ga_2O_3 son anfóteros, en tanto que el In_2O_3 y el Tl_2O_3 son básicos. Si se combinan las tendencias horizontal y vertical de acidez, se verá que los óxidos más ácidos son de elementos que están en la parte superior derecha de la tabla periódica, los óxidos más básicos son de elementos en la parte inferior izquierda y los óxidos anfóteros son de los elementos que se encuentran aproximadamente en una banda diagonal en la parte media.

El carácter ácido y covalente de los distintos óxidos del mismo elemento aumentan al incrementarse el número de oxidación del elemento. Así, el óxido de azufre(VI) (SO_3) es más ácido que el óxido de azufre(IV) (SO_2). La reacción del SO_3 con agua forma ácido sulfúrico (H_2SO_4), que es un ácido fuerte, mientras que la reacción de SO_2 con agua forma el ácido sulfuroso (H_2SO_3), que es un ácido débil. Los óxidos de cromo tienen la misma tendencia. El óxido de cromo(VI) (CrO_3) es ácido, el óxido de cromo(III) (Cr_2O_3) es anfótero y el óxido de cromo(II) (CrO) es básico.

Al cambiar gradualmente el enlace en los óxidos de iónico a covalente, se presenta un cambio en la estructura, desde estructuras tridimensionales extendidas hasta estructuras moleculares discretas. Lo anterior ocasiona una variación en las propiedades físicas, como se observa en los puntos de fusión de la figura 18.7. El MgO, un óxido iónico con la estructura cristalina centrada en las caras del NaCl, tiene un punto de fusión muy alto debido a su alta **energía de red** (sección 6.7). El Al_2O_3 y el SiO_2 también cuentan con **estructuras tridimensionales extendidas** (sección 10.10), pero su carácter es covalente creciente, en tanto que sus puntos de fusión son cada vez menores. La tendencia continúa hasta el P_4O_{10}, el SO_3 y el Cl_2O_7, que son sustancias moleculares con fuertes enlaces covalentes, pero sólo fuerzas intermoleculares débiles entre las moléculas. Así, el P_4O_{10} es un sólido volátil que funde a temperaturas relativamente bajas, mientras que el SO_3 y el Cl_2O_7 son líquidos volátiles.

Recuerde...

La **energía de red** es la energía que debe suministrarse para romper un cristal iónico en sus iones individuales gaseosos, por lo que es la medida de la fuerza de los enlaces iónicos del cristal

(Sección 6.7)

Recuerde...

El SiO_2 tiene estructura de red covalente, en la que cada átomo de Si está unido con cuatro átomos de O, en tanto que cada átomo de O se une a dos átomos de Si, formando un **conjunto tridimensional extendido**. Se puede considerar que todo el cristal es una molécula gigante.

(Sección 10.10)

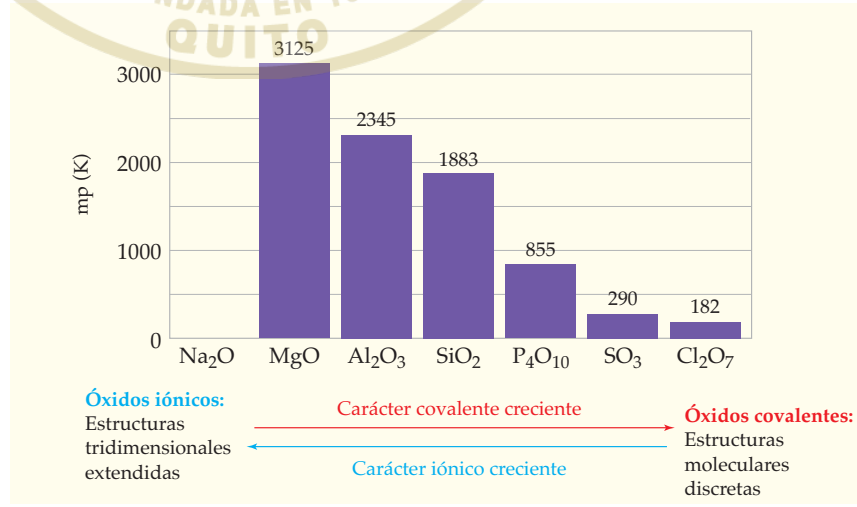


FIGURA 18.7
Puntos de fusión (en kelvin) de óxidos de elementos del tercer periodo en su máximo estado de oxidación. (No se indica el punto de fusión del Na_2O porque se sublima y tiene una presión de vapor de 1 atm a 1548 K.)

Los usos de los óxidos están determinados por sus propiedades. Por su gran estabilidad térmica, alta resistencia mecánica y alta resistencia eléctrica, el MgO y el Al_2O_3 se usan como aislantes eléctricos de alta temperatura en productos como calentadores eléctricos y bujías de automóviles. El SiO_2 es el principal componente de las fibras ópticas que se utilizan en comunicaciones. Los óxidos ácidos de los no metales son importantes como precursores de ácidos industriales como el HNO_3, el H_3PO_4 y el H_2SO_4.

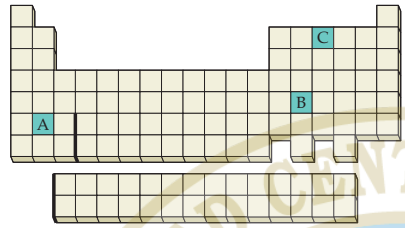


▲ Los mensajes telefónicos se transmiten por medio de luz que pasa por fibras ópticas hechas de SiO_2.

EJEMPLO RESUELTO DE CONCEPTO CLAVE 18.6

DETERMINACIÓN DE FÓRMULAS Y PROPIEDADES DE ÓXIDOS

Vea la ubicación de los elementos A, B y C en la tabla periódica:



a) Escriba la fórmula del óxido que forma cada uno de esos elementos en su estado de oxidación más alto.
b) ¿Cuál óxido es el más iónico y cuál es el más covalente?
c) Indique si cada óxido es básico, ácido o anfótero.

ESTRATEGIA

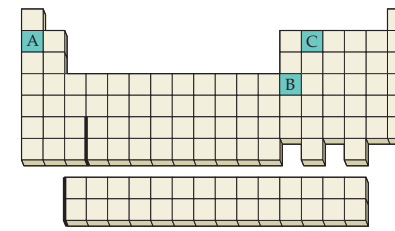
a) El número de oxidación de un elemento de una familia representativa en su estado de máxima oxidación y la fórmula de su óxido se determinan por el lugar del elemento en la tabla periódica. Por ejemplo, un elemento M en el grupo 1A tiene un número de oxidación de 1+ y su óxido tiene la fórmula M_2O, porque el número de oxidación del oxígeno en un óxido es 2−, mientras los números de oxidación de todos los átomos en un compuesto neutro suman cero.
b) Recuerde que el carácter iónico disminuye al aumentar el carácter covalente en la tabla periódica de izquierda a derecha y de abajo hacia arriba.
c) Recuerde que el carácter básico disminuye y el carácter ácido aumenta en la tabla periódica de izquierda a derecha y de abajo hacia arriba.

SOLUCIÓN

a) Los elementos A, B y C se pueden identificar como Ba, Sn y N, respectivamente. Como el Ba, el Sn y el N están en los grupos 2A, 4A y 5A, respectivamente, las fórmulas de sus óxidos con sus números de oxidación más altos son BaO, SnO_2 y N_2O_5.
b) El BaO es el más iónico, porque el Ba está en la región inferior izquierda de la tabla periódica, y el N_2O_5 es el más covalente, por estar el N en la región superior derecha.
c) El BaO es básico, el N_2O_5 es ácido y el SnO_2 es anfótero. Observe que el Sn es uno de los cinco elementos de las familias representativas que forman un óxido anfótero (figura 18.6).

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 18.10

Vea la ubicación de los elementos A, B y C en la siguiente tabla periódica.



a) Escriba la fórmula del óxido de cada uno de esos elementos con su número de oxidación más alto.
b) ¿Cuál óxido es el más iónico y cuál es el más covalente?
c) ¿Cuál óxido es el más ácido y cuál es el más básico?
d) ¿Qué óxido puede reaccionar tanto con $H^+(ac)$ como con $OH^?(ac)$?

PROBLEMA 18.11

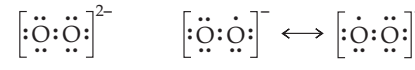
Escriba las ecuaciones iónicas netas balanceadas para las siguientes reacciones:

a) Disolución de Li_2O sólido en agua
b) Disolución de SO_3 en agua
c) Disolución del óxido anfótero Cr_2O_3 en ácido fuerte
d) Disolución de Cr_2O_3 en una base fuerte para formar iones $Cr(OH)_4^-$.

18.10 PERÓXIDOS Y SUPERÓXIDOS

Cuando se calientan los metales más pesados de los grupos 1A y 2A en un exceso de oxígeno, se forman peróxidos como el Na_2O_2 y el BaO_2, o superóxidos como el KO_2, el RbO_2 y el CsO_2. Sin embargo, en las mismas condiciones, los metales más ligeros de los grupos 1A y 2A forman óxidos normales como el Li_2O, el MgO, el CaO y el SrO. Todos esos compuestos son sólidos iónicos, por lo que la naturaleza del producto obtenido depende de la cantidad de O_2, la temperatura, el tamaño de los iones y la forma en que se empacan, así como de las energías de red resultantes de los diversos sólidos cristalinos.

Los peróxidos metálicos contienen el ion peróxido, O_2^{2-}, y los superóxidos metálicos, el ion superóxido, O_2^-:



Ion peróxido Ion superóxido

El ion peróxido es diamagnético y tiene una longitud de 149 pm en su enlace sencillo O–O. El ion superóxido tiene un electrón no apareado, es paramagnético y su enlace O–O cuenta con 133 pm de longitud, intermedia entre la del ion peróxido (O_2^{2-}) y la de 121 pm del doble enlace O=O en el O_2. Lo anterior parece indicar que el orden del enlace del O_2^- es 1.5.

La tendencia, tanto en longitudes como en propiedades magnéticas de O_2, O_2^- y O_2^{2-}, se explica muy bien con la **teoría de orbitales moleculares** descrita en la sección 7.14. Recuerde que los orbitales moleculares de máxima energía ocupados en el O_2 son los dos orbitales de antienlace degenerados π^*_{2p}. Cada uno de esos orbitales contiene un electrón y los dos electrones tienen el mismo espín, de acuerdo con la regla de Hund. Así, la molécula de O_2 es paramagnética y su orden de enlace es 2. El ion O_2^- tiene un electrón más (un total de 3) en los orbitales π^*_{2p} y el ion O_2^{2-} tiene dos electrones adicionales (un total de 4) en los orbitales π^*_{2p}. Al aumentar la ocupación electrónica de los orbitales π^*_{2p} de antienlace, el orden de enlace disminuye y se incrementa la longitud del enlace (tabla 18.2).

Recuerde...

La ocupación de los **orbitales moleculares del O_2**, por orden creciente de energía, es $\sigma_{2s}^2\ \sigma^*_{2s}{}^2\ \sigma_{2p}^2\ \pi_{2p}^4\ \pi^*_{2p}{}^2$. Así, el O_2 tiene ocho electrones de enlace y cuatro electrones de antienlace, y su orden de enlace es 2.

(Sección 7.14)

TABLA 18.2 Propiedades de enlace y magnéticas de las especies diatómicas de oxígeno

Especie	Número de electrones π^*_{2p}	Número de electrones no apareados	Orden de enlace	Longitud de enlace (pm)	Propiedades magnéticas
O_2	2	2	2	121	Paramagnético
O_2^-	3	1	1.5	133	Paramagnético
O_2^{2-}	4	0	1	149	Diamagnético

Al igual que el ion óxido, el ion peróxido es un anión básico. Cuando un peróxido metálico se disuelve en agua, el ion O_2^{2-} toma un protón del agua para formar los iones HO_2^- y OH^-. La disolución del Na_2O_2 es típica:

$$Na_2O_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,Na^+(ac) + HO_2^-(ac) + OH^-(ac)$$

En presencia de un ácido fuerte, el ion O_2^{2-} se combina con dos protones y forma peróxido de hidrógeno, H_2O_2. Por ejemplo, las disoluciones acuosas de H_2O_2 se preparan en un laboratorio mediante la reacción de peróxido de bario con una cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico:

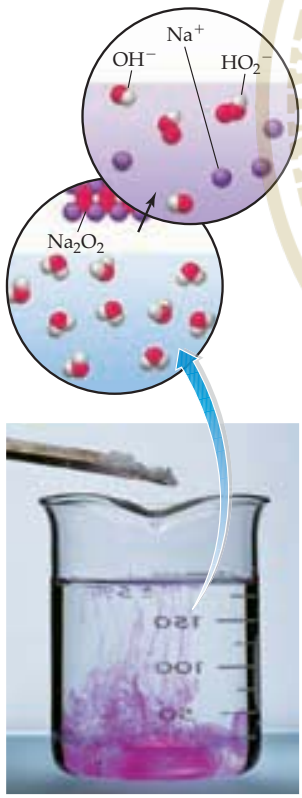
$$BaO_2(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow BaSO_4(s) + H_2O_2(ac)$$

El subproducto, sulfato de bario, es insoluble y se elimina con facilidad por filtración.

Cuando los superóxidos metálicos, como el KO_2, se disuelven en agua, se descomponen con desprendimiento de oxígeno:

$$2\,KO_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 2\,K^+(ac) + HO_2^-(ac) + OH^-(ac)$$

Números de oxidación: $-1/2$ en KO_2; 0 en O_2; 1– en HO_2^-



▲ La disolución del peróxido de sodio en agua que contiene fenolftaleína produce un color rojo por la formación de iones OH^-.

La descomposición es una reacción redox en la que el oxígeno del KO_2 se oxida simultáneamente, desde el estado de oxidación $-1/2$ en el O_2^- hasta el estado de oxidación 0 del O_2, que se reduce desde el estado de oxidación $-1/2$ en el O_2^- hasta el estado de oxidación $1-$ del HO_2^-. La reacción en la que una sustancia se oxida y se reduce, se conoce como reacción de **dismutación**.

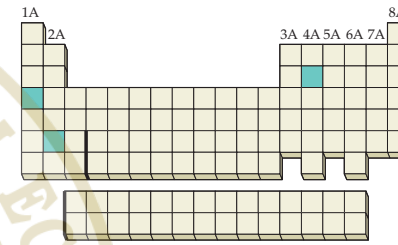
En el cuerpo humano, el ion superóxido es una especie muy reactiva y destructiva. Como tiene un electrón no apareado, captura rápidamente un electrón de un enlace de alguna otra molécula y provoca la ruptura de ese enlace. La ruptura de enlaces en las proteínas, ADN y otras moléculas de importancia biológica puede causar cáncer, enfermedades cardiacas y afecciones inflamatorias. Aunque el ion O_2^- se produce en pequeñas cantidades como subproducto de la respiración, por fortuna hay enzimas que se encargan de destruirlo en su mayoría.

EJEMPLO RESUELTO 18.7

IDENTIFICACIÓN DE ÓXIDOS, PERÓXIDOS Y SUPERÓXIDOS

¿Cuál es el número de oxidación del oxígeno en cada uno de los siguientes compuestos? Indique si el compuesto es un óxido, un peróxido o un superóxido.

a) KO_2 **b)** BaO_2 **c)** SiO_2



ESTRATEGIA

Primero, habrá que determinar el número de oxidación del otro elemento, que por lo general es igual a su número de grupo en la tabla periódica. Después, asigne un número de oxidación al oxígeno, de tal manera que la suma de los números de oxidación sea cero.

SOLUCIÓN

a) Como el K está en el grupo 1A, tiene un número de oxidación de 1+, por lo que el número de oxidación del oxígeno en el KO_2 debe ser $-1/2$. Por lo tanto, el KO_2 es un superóxido.

b) Como el Ba está en el grupo 2A, tiene un número de oxidación de 2+, por lo que el número de oxidación del oxígeno en el BaO_2 debe ser $1-$. Por lo tanto, el BaO_2 es un peróxido.

c) Como el Si está en el grupo 4A, tiene un número de oxidación de 4+, por lo que el número de oxidación del oxígeno en el SiO_2 debe ser $2-$. Por consiguiente, el SiO_2 es un óxido.

PROBLEMA 18.12 ¿Cuál es el número de oxidación del oxígeno en cada uno de los siguientes compuestos? Indique si el compuesto es un óxido, un peróxido o un superóxido.

a) Rb_2O_2 **b)** CaO **c)** CsO_2 **d)** SrO_2 **e)** CO_2

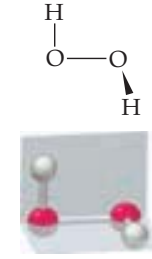
PROBLEMA 18.13 Escriba una ecuación iónica neta balanceada para la reacción del agua con cada uno de los compuestos oxigenados del problema 18.12.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 18.14 Dibuje un diagrama de niveles de energía del orbital molecular para el O_2^-, incluyendo los orbitales moleculares derivados de los orbitales 2*s* y 2*p* del oxígeno. Indique la ocupación electrónica de los orbitales moleculares y compruebe que el O_2^- es paramagnético y tiene un orden de enlace igual a 1.5.

18.11 PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

El peróxido de hidrógeno (HOOH) se vende en las farmacias como disolución acuosa al 3% para uso doméstico, así como disolución acuosa al 30% para uso industrial y de laboratorio. Por sus propiedades oxidantes, se usa como un antiséptico moderado, como blanqueador para textiles y pulpa de papel, y para aclarar el cabello. En la industria química, el peróxido de hidrógeno es una materia prima en la síntesis de otros peróxidos, algunos de los cuales se utilizan como catalizadores en la fabricación de plásticos.

El peróxido de hidrógeno puro es un líquido viscoso, casi incoloro, que se congela a -0.4 °C, y se estima que hierve a 150 °C. No se conoce con certeza el punto de ebullición exacto, porque el H_2O_2 puro explota cuando se le calienta. El punto de ebullición relativa-



▲ Los dos planos de H–O–O en la molécula de H_2O_2 son casi perpendiculares entre sí.

Recuerde...

Un **puente de hidrógeno** es una interacción de atracción entre un átomo de H unido a un átomo muy electronegativo (O, N o F) y un par de electrones compartidos en otro átomo electronegativo. Los puentes de hidrógeno son los responsables de los relativamente altos puntos de ebullición del H_2O, el NH_3 y el HF. (Sección 10.2)

mente alto estimado indica que hay fuertes **puentes de hidrógeno** entre las moléculas de H_2O_2 en el líquido (sección 10.2). En disoluciones acuosas, el peróxido de hidrógeno se comporta como ácido débil, disociándose parcialmente en iones H_3O^+ y HO_2^-.

El peróxido de hidrógeno es al mismo tiempo un oxidante fuerte y un agente reductor:

$$H_2O_2(ac) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E° = 1.81\ V$$
$$H_2O_2(ac) \longrightarrow O_2(g) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \qquad E° = -0.70\ V$$

Cuando el peróxido de hidrógeno funciona como agente oxidante, el oxígeno se reduce del estado de oxidación 1−, en el H_2O_2, al estado de oxidación 2−, en el H_2O (u OH^-). Por ejemplo, el peróxido de hidrógeno oxida el Br^- a Br_2 en disolución ácida:

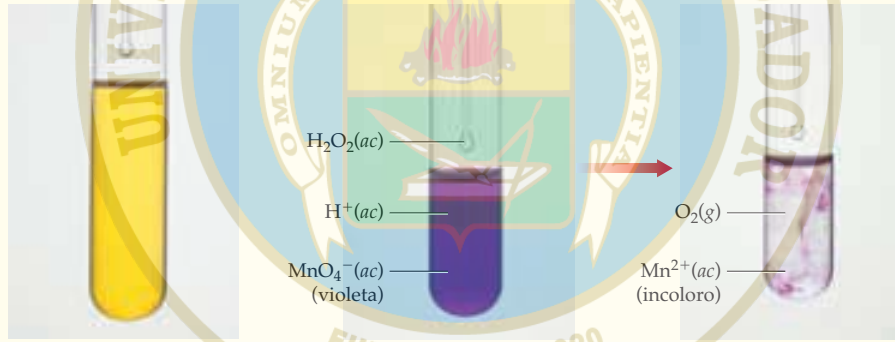
Números de oxidación:

$$\underset{\uparrow\ 1-}{H_2O_2(ac)} + 2\,H^+(ac) + 2\,\underset{\uparrow\ 1-}{Br^-(ac)} \longrightarrow 2\,\underset{\uparrow\ 2-}{H_2O(l)} + \underset{\uparrow\ 0}{Br_2(ac)}$$

Cuando el peróxido de hidrógeno actúa como agente reductor, el oxígeno se oxida desde el estado de oxidación 1− en el H_2O_2 hasta el estado de oxidación 0 en el O_2. Un ejemplo conocido es la reacción del peróxido de hidrógeno con el ion permanganato en una disolución ácida:

$$5\,\underset{\uparrow\ 1-}{H_2O_2(ac)} + 2\,\underset{\uparrow\ 7+}{MnO_4^-(ac)} + 6\,H^+(ac) \longrightarrow 5\,\underset{\uparrow\ 0}{O_2(g)} + 2\,\underset{\uparrow\ 2+}{Mn^{2+}(ac)} + 8\,H_2O(l)$$

En esta reacción, la reducción del manganeso desde el estado de oxidación 7+ en el MnO_4^- al estado de oxidación 2+ en el ion manganeso(II), Mn^{2+}, se acompaña de un bello cambio de color (figura 18.8).



La adición de una disolución acuosa incolora de H_2O_2 a una disolución ácida incolora de NaBr produce un color amarillo-naranja debido a la formación de bromo, Br_2.

La adición de H_2O_2 acuoso a una disolución ácida de $KMnO_4$, de color violeta, produce burbujas de O_2 gaseoso y decolora la disolución cuando el ion MnO_4^- violeta se convierte en el ion Mn^{2+} casi incoloro.

FIGURA 18.8
Algunas reacciones del peróxido de hidrógeno.

Por ser un agente oxidante y reductor a la vez, el H_2O_2 puede oxidarse y reducirse a sí mismo. Así, el peróxido de hidrógeno es inestable y sufre una dismutación, a agua y oxígeno:

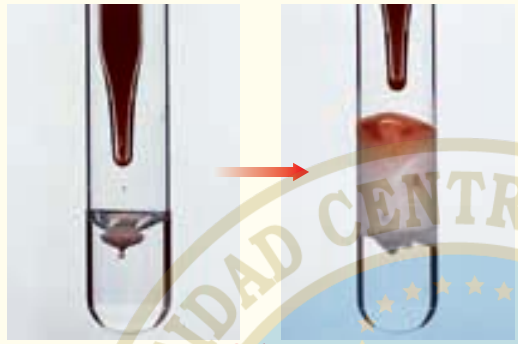
Números de oxidación:

$$\underset{\uparrow\ 1-}{2\,H_2O_2(ac)} \longrightarrow \underset{\uparrow\ 2-}{2\,H_2O(l)} + \underset{\uparrow\ 0}{O_2(g)} \qquad E° = 1.08\ V$$

En ausencia de un catalizador, la dismutación es demasiado lenta para poder observarla a temperatura ambiente. Sin embargo, la descomposición rápida, violenta y potencial-

mente explosiva del peróxido de hidrógeno se inicia por la acción del calor y mediante una amplia gama de catalizadores, que incluyen iones de metal de transición, ciertos aniones (como I^-), superficies metálicas, sangre (figura 18.9) y hasta partículas diminutas de polvo. Como la luz acelera la descomposición, el peróxido de hidrógeno se guarda en botellas oscuras. Se maneja mejor en disoluciones acuosas diluidas; las disoluciones concentradas y el líquido puro son materiales extremadamente peligrosos.

La dismutación del H_2O_2



$$2\,H_2O_2(ac) \xrightarrow{\text{Catalasa}} 2\,H_2O(l) + O_2(g)$$

FIGURA 18.9
Cuando unas pocas gotas de sangre se agregan a una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno (izquierda), éste se descompone con rapidez y desprende burbujas de oxígeno que forman una espuma espesa (derecha). Esta reacción es catalizada por la *catalasa*, una enzima presente en la sangre.

PROBLEMA 18.15 Dibuje una estructura de punto electrón para el H_2O_2. ¿Su estructura consistente es con su longitud de enlace O–O de 148 pm? (Vea cómo se relacionan la longitud de enlace y el orden de enlace en la tabla 18.2).

PROBLEMA 18.16 Las manchas y la restauración de pinturas antiguas implican reacciones químicas interesantes. Por exposición al aire contaminado con H_2S, los pigmentos blancos de carbonato de plomo se convierten en PbS, sólido negro. Se ha usado peróxido de hidrógeno para restaurar el color blanco original. Escriba una ecuación balanceada para la reacción que consiste en la oxidación de PbS negro para formar $PbSO_4$ blanco.

18.12 OZONO

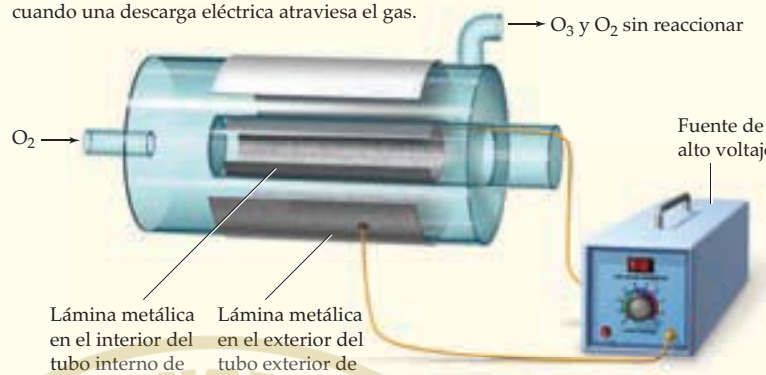
El oxígeno existe como dos alótropos: el dioxígeno ordinario (O_2) y el ozono (O_3). El ozono es un gas tóxico, azul pálido, con un olor agudo y penetrante que se puede detectar en concentraciones tan bajas como 0.01 ppm. Probablemente habrá notado el olor del ozono cerca de fotocopiadoras, o después de una tormenta eléctrica. El ozono se produce cuando una descarga eléctrica pasa por O_2 y proporciona la energía necesaria para que se efectúe la siguiente reacción endotérmica:

$$3\,O_2(g) \xrightarrow[\text{eléctrica}]{\text{Descarga}} 2\,O_3(g) \qquad \Delta H° = +285\ \text{kJ}$$

Aunque se puede preparar ozono en el laboratorio, al hacer pasar O_2 por un aparato eléctrico como el que se ilustra en la figura 18.10, es inestable y se descompone exotérmicamente para formar O_2. La descomposición del gas diluido es lenta, pero el gas concentrado, el ozono líquido (p eb −112 °C) o el ozono sólido (pf −192 °C) pueden descomponerse explosivamente.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST QUITO

FIGURA 18.10
Generador para preparar ozono.

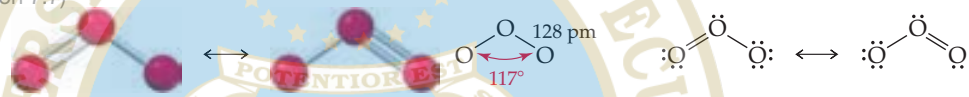


Recuerde...

Ninguna **estructura de resonancia** de punto electrón puede, por sí misma, explicar las dos longitudes iguales de los enlaces O–O en el O_3. La estructura electrónica real es un híbrido (promedio) de resonancia de las dos estructuras de resonancia.

(Sección 7.7)

Como se explicó en la sección 7.7, se requieren dos **estructuras de resonancia** para explicar la estructura de la molécula de ozono, porque los enlaces O–O tienen longitudes iguales:



Recuerde...

Según el **modelo de repulsión del par de electrones en la capa de valencia**, los electrones en los enlaces y en los pares solitarios se consideran nubes de carga que se repelen entre sí y quedan tan apartados como sea posible, haciendo que las moléculas adopten formas específicas.

(Sección 7.9)

La estructura doblada concuerda con el **modelo de repulsión del par de electrones en la capa de valencia** que se describió en la sección 7.9, según el cual el ángulo de enlace debe ser cercano a 120° para una molécula triatómica con un átomo central rodeado por tres nubes electrónicas. Los electrones π son compartidos por los tres átomos de oxígeno, lo que da un orden neto de enlace igual a 1.5 entre cada par de átomos de oxígeno (1 enlace σ + 0.5 enlace π). Esta descripción del enlace concuerda con la longitud del enlace O–O de 128 pm, intermedia entre las longitudes de un enlace O–O sencillo (148 pm) y uno O=O doble (121 pm).

El ozono es un oxidante extremadamente poderoso:

$$O_3(g) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O(l) \qquad E° = 2.08\ V$$

De hecho, de los agentes oxidantes comunes sólo el F_2 es más potente. Un método normal para detectar ozono en aire contaminado es pasar éste por una disolución básica de yoduro de potasio que contenga almidón como indicador. El ozono oxida al ion yoduro y forma yodo, I_2, que se combina con el almidón y produce el complejo almidón-yodo, que es de color azul profundo:

$$O_3(g) + 2\,I^-(ac) + H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + I_2(ac) + 2\,OH^-(ac)$$

Números de oxidación: 0 (en O_3), 1– (en I^-), 0 (en I_2), 2– (en OH^-)



▲ La adición de yodo acuoso a una disolución de almidón, produce el complejo almidón-yodo que es de color azul. El complejo se forma cuando el I^- se oxida a I_2 en presencia del almidón. ¿Qué es el color café?

Por sus propiedades oxidantes, el ozono se usa a veces para exterminar bacterias en el agua potable. En un descubrimiento reciente y notable, se encontró que el ozono está presente en el organismo humano y puede ser importante en el desarrollo de la arterioesclerosis.

18.13 AGUA

El agua es el compuesto más importante de hidrógeno y oxígeno, así como el compuesto más conocido y abundante en el planeta. Casi las tres cuartas partes de la superficie terrestre están cubiertas por agua; además, se estima que en los océanos hay 1.35×10^{18} m^3 de agua. (Es interesante observar que el volumen de agua en los océanos [1.35×10^{24} mL] es más o menos el doble del número de Avogadro.) El agua forma casi las dos terceras partes de la masa de un organismo humano adulto y el 95% de la masa del embrión humano en el primer mes.

Como el agua es esencial para la vida que conocemos, la reciente exploración del planeta Marte se ha concentrado en la búsqueda de agua. A principios de 2004, uno de los

vehículos exploradores de Marte descubrió rocas que contienen una alta concentración de sales: sulfatos bromuros y cloruros, prueba de que esas rocas se formaron por evaporación de agua de mar. Las propiedades de composición y superficie de las rocas parecen indicar que hubo un tiempo en que el agua era abundante en la superficie de Marte.

En la Tierra, aproximadamente el 97.3% de nuestra gran reserva de agua está en los océanos. La mayor parte del resto se encuentra en forma de casquetes de hielo polar y de glaciares (2.0%), así como de mantos freáticos (0.6%). Los lagos y los ríos de agua dulce forman menos del 0.01% del total, pero continúan siendo una enorme cantidad de agua (1.26×10^{14} m^3).

El agua de mar no es adecuada para beber ni para la agricultura, porque cada kilogramo contiene aproximadamente 35 g de sales disueltas. La sal más importante en el agua de mar es el cloruro de sodio, pero hay más de 60 elementos presentes en pequeñas cantidades. La tabla 18.3 es una lista de los iones que forman más del 99% de la masa de sales disueltas. Aunque los océanos representan una fuente casi ilimitada de sustancias químicas, las concentraciones iónicas son tan bajas que sus costos de recuperación son muy altos. Sólo se obtienen comercialmente tres sustancias del agua de mar: cloruro de sodio, magnesio y bromo.

El agua para uso en los hogares, agricultura e industria se obtiene generalmente de lagos, ríos o acuíferos subterráneos. El agua que tomamos debe purificarse para eliminarle partículas sólidas, materia coloidal, bacterias y otras impurezas dañinas. Los pasos importantes en un proceso típico de purificación comprenden la filtración preliminar, sedimentación, filtración por arena, aereación y esterilización (figura 18.11).

TABLA 18.3 Principales componentes iónicos del agua de mar

Ion	g/kg de agua de mar
Cl^-	19.0
Na^+	10.5
SO_4^{2-}	2.65
Mg^{2+}	1.35
Ca^{2+}	0.40
K^+	0.38
HCO_3^-	0.14
Br^-	0.065

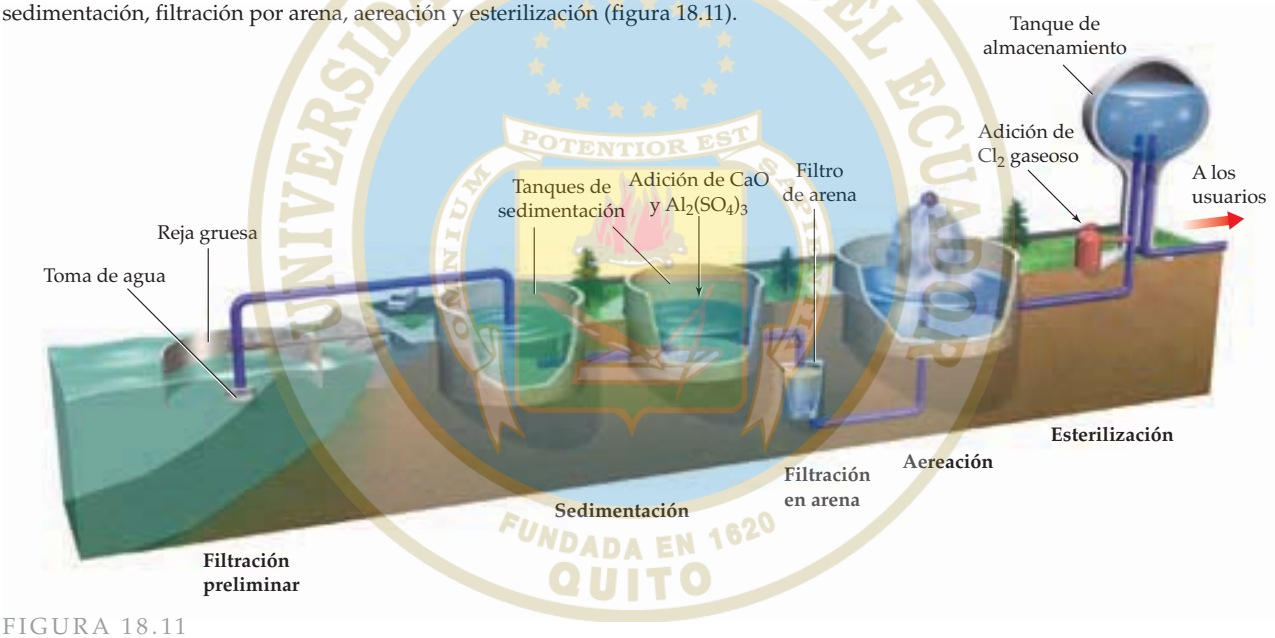


FIGURA 18.11
Purificación del agua potable.

La sedimentación o el asentamiento de la materia suspendida se efectúa en grandes tanques y se acelera agregando cal, CaO, y sulfato de aluminio, $Al_2(SO_4)_3$. La cal hace que el agua sea ligeramente básica, con lo que precipitan los iones Al^{3+} agregados en forma de hidróxido de aluminio:

$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + 2\ OH^-(ac)$$

$$Al^{3+}(ac) + 3\ OH^-(ac) \longrightarrow Al(OH)_3(s)$$

Al asentarse lentamente el precipitado de hidróxido de aluminio, arrastra consigo los sólidos suspendidos, el material coloidal y la mayoría de las bacterias. A continuación se filtra el agua con un filtro de arena y después se esparce al aire para oxidar las impurezas orgánicas disueltas. Por último, el agua se esteriliza agregándole cloro u ozono, sustancias que matan las bacterias que quedan. El agua todavía contiene hasta 0.5 g/L de iones inorgánicos, como Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, F^-, SO_4^{2-} y HCO_3^-, pero en concentraciones tan bajas que no son perjudiciales.

El agua que contiene concentraciones apreciables de cationes con doble carga, como Ca^{2+}, Mg^{2+} y Fe^{2+}, se llama *agua dura*. Esos cationes se combinan con los aniones orgánicos de los jabones para formar precipitados insolubles no deseados (nata de jabón), que se observan con frecuencia en lavabos y tinas de baño. También forman los precipitados metálicos perjudiciales llamados *costras de caldera*, que se depositan en las calderas, los calentadores de agua y las teteras, lo que reduce la eficiencia de la transferencia de calor.

Se puede comprender la formación de la costra de calderas en términos del **principio de Le Châtelier** (sección 13.6). Cuando se calienta agua dura que contiene aniones HCO_3^-, el equilibrio para la descomposición de HCO_3^- a CO_2 y CO_3^{2-} se desplaza hacia la derecha conforme el CO_2 gaseoso escapa de la disolución. Los iones resultantes de CO_3^{2-} se combinan entonces con cationes como Ca^{2+} para formar carbonatos metálicos insolubles.

$$2\,HCO_3^-(ac) \overset{\text{Calor}}{\rightleftharpoons} CO_2(g) + H_2O(l) + CO_3^{2-}(ac)$$

$$Ca^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac) \longrightarrow CaCO_3(s)$$

El agua dura se puede ablandar por **intercambio iónico**, proceso en el que los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} se sustituyen por Na^+. El intercambio se efectúa cuando se pasa agua dura por una resina con grupos iónicos $SO_3^-Na^+$ unidos a ella. Los cationes con más carga Ca^{2+} y Mg^{2+} se unen con los grupos SO_3^- negativos con más fuerza que el Na^+, en tanto que los iones Na^+ liberados pasan al agua. Es posible representar el proceso de intercambio iónico con la siguiente ecuación, en la que RSO_3^- representa los grupos iónicos de la resina:

$$2\,RSO_3^-Na^+(s) + Ca^{2+}(ac) \longrightarrow (RSO_3^-)_2Ca^{2+}(s) + 2\,Na^+(ac)$$

Agua dura — Agua blanda

Con las resinas de intercambio iónico se fabrican ablandadores domésticos de agua, ya que la forma iónica Na^+ de la resina se regenera fácilmente por tratamiento de la resina agotada con una disolución concentrada de NaCl. Para las personas que deben restringir su ingestión de sodio, la resina llega a regenerarse con una disolución concentrada de KCl.

PROBLEMA 18.17 Al consumir alimentos, usted habrá notado partículas blancas y diminutas que se sedimentan en el agua helada. Identifique esas partículas y escriba una ecuación iónica neta balanceada de su formación.

Recuerde...

El **principio de Le Châtelier** dice que la perturbación por concentración de un producto eliminado, en este caso $CO_2(g)$, se contrarresta con una reacción neta en la dirección que se forme la sustancia eliminada.

(Sección 13.6)



▲ La costra de calderas, formada por carbonatos metálicos insolubles, como $CaCO_3$ y $MgCO_3$, se forma al calentar agua dura.

18.14 REACTIVIDAD DEL AGUA

El agua reacciona con los metales alcalinos, los metales alcalinotérreos más pesados (Ca, Sr, Ba y Ra) y los halógenos. Con la mayoría de los demás elementos, el agua es inerte a temperatura ambiente. Los metales alcalinos y los alcalinotérreos reducen al agua formando hidrógeno, mientras que los metales se oxidan formando hidróxidos metálicos acuosos:

$$2\,Na(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow H_2(g) + 2\,Na^+(ac) + 2\,OH^-(ac)$$

$$Ca(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow H_2(g) + Ca^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac)$$

Números de oxidación: 0 (Ca), 1+ (H), 0 (H_2), 2+ (Ca^{2+})

Sólo el flúor es más electronegativo que el oxígeno, por lo que es el único elemento capaz de oxidar el agua y formar oxígeno. En el proceso, el flúor se reduce y forma ácido fluorhídrico:

$$2\,F_2(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4\,HF(ac)$$

Números de oxidación: 0 (F_2), 2– (O), 0 (O_2), 1– (F)

El cloro no oxida al agua, sino se dismuta hasta cierto grado. Los productos son ácido hipocloroso, HClO, ácido débil en el que el cloro tiene un estado de oxidación 1+, y ácido clorhídrico, un ácido fuerte en el que el cloro tiene un el estado de oxidación 1−:

$$Cl_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons HOCl(ac) + H^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Números de oxidación: 0 (Cl_2), 1+ (Cl), 1– (Cl^-)

El bromo y el yodo se comportan en forma similar, pero el grado de dismutación decrece marcadamente en el orden $Cl_2 > Br_2 > I_2$.

PROBLEMA 18.18 Escriba una ecuación iónica neta balanceada para la reacción de agua con cada uno de los siguientes elementos:

a) Li **b)** Sr **c)** Br_2

18.15 HIDRATOS

Los compuestos sólidos que contienen moléculas de agua se llaman **hidratos**. Las sales hidratadas, como el perclorato de magnesio hexahidratado, $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, y el cloruro de aluminio hexahidratado, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, son ejemplos de ello. Como a veces las estructuras de los hidratos complejos se desconocen, se usa un punto en la fórmula de un hidrato para especificar la composición, sin indicar cómo está unida el agua. Si se conoce la estructura, puede escribirse una fórmula con más información. Por ejemplo, las fórmulas $[Mg(H_2O)_6](ClO_4)_2$ y $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ indican que las seis moléculas de agua, en cada compuesto, están unidas al ion del metal. Puesto que la fuerza del enlace entre las moléculas de agua y un catión metálico aumenta al incrementarse la carga del catión, la formación de hidratos es común en sales que contienen cationes con carga 2+ y 3+.

Cuando se calientan los hidratos, el agua que contienen es expulsada en forma de vapor. Por ejemplo, si se calientan cristales azules de sulfato de cobre(II), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, arriba de 350 °C, se observará la formación de sulfato de cobre anhidro, $CuSO_4$, que es un compuesto de color blanco (figura 18.12).

Algunos compuestos anhidros tienen tal tendencia a formar hidratos que absorben agua de la atmósfera. Por ejemplo, el $Mg(ClO_4)_2$ anhidro toma agua del aire húmedo y forma el $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$. A los compuestos que absorben agua del aire se les llama **higroscópicos** y se utilizan frecuentemente como agentes secantes.



FIGURA 18.12
Los cristales azules de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ se convierten en $CuSO_4$ anhidro blanco, cuando son calentados a la flama del mechero Bunsen.

EJEMPLO RESUELTO 18.8

DETERMINACIÓN DE LA FÓRMULA DE UN HIDRATO

Cuando se calentaron 1.823 g del hidrato $CaCrO_4 \cdot xH_2O$, a 200 °C, se obtuvieron 1.479 g de $CaCrO_4$ anhidro. ¿Cuál es la fórmula del hidrato?

ESTRATEGIA

El valor de x en la fórmula del hidrato corresponde a los moles de H_2O que hay por cada mol de $CaCrO_4$, así que se necesitan usar las masas y las masas molares de H_2O (18.02 g/mol) y $CaCrO_4$ (156.1 g/mol) para calcular su relación molar.

SOLUCIÓN

Gramos de $H_2O = 1.823\ g - 1.479\ g = 0.344\ g\ H_2O$

$$\text{Moles de } H_2O = 0.344\ g\ H_2O \times \frac{1\ mol\ H_2O}{18.02\ g\ H_2O} = 1.91 \times 10^{-2}\ \text{moles de } H_2O$$

$$\text{Moles de } CaCrO_4 = 1.479\ g\ CaCrO_4 \times \frac{1\ mol\ de\ CaCrO_4}{156.1\ g\ CaCrO_4} = 9.475 \times 10^{-3}\ \text{moles de } CaCrO_4$$

$$x = \frac{\text{Moles de } H_2O}{\text{Moles de } CaCrO_4} = \frac{1.91 \times 10^{-2}\ \text{moles}}{9.475 \times 10^{-3}\ \text{moles}} = 2.02$$

Como $x = 2$ dentro de la incertidumbre experimental, la fórmula del hidrato es $CaCrO_4 \cdot 2H_2O$.

✓ ESTIMACIÓN DEL RESULTADO

Si el hidrato contuviera un mol de H_2O por mol de $CaCrO_4$, la relación de masas de H_2O a $CaCrO_4$ sería 18 g/mol dividido entre 156 g/mol, aproximadamente 0.1. La relación real de masas de H_2O a $CaCrO_4$ en el hidrato es aproximadamente $(1.8 - 1.5)g/1.5\ g = 0.2$, así que el hidrato debe contener dos moles de H_2O por mol de $CaCrO_4$. La estimación aproximada concuerda con el resultado.

PROBLEMA 18.19 Una muestra de 3.10 g de $NiSO_4$ anhidro quedó expuesta al aire húmedo. Si se obtuvieron 5.62 g de sulfato de níquel hidratado, ¿cuál es la fórmula del hidrato?

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO FUNDADA EN 1620 QUITO

Interludio

Una "economía de hidrógeno"



▲ Un automóvil Honda FCX con celda de combustible de hidrógeno.

El hidrógeno es un combustible enormemente atractivo porque es limpio para el ambiente, ya que sólo emite agua como producto de su combustión. Si el hidrógeno se quema en el aire, se pueden producir pequeñas cantidades de óxidos de nitrógeno, por la alta temperatura que genera la combinación del nitrógeno y el oxígeno, pero los productos de combustión no contienen CO, CO_2, SO_2, hidrocarburos sin quemar, ni otros contaminantes del ambiente que sí genera la combustión de productos derivados del petróleo. Además, el calor que se libera cuando arde el hidrógeno es de 242 kJ/mol (121 kJ/g), más del doble que con la gasolina, el petróleo o el gas natural, en masa.

$$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H° = -242\ \text{kJ}$$

Por lo anterior, hay personas que prevén lo que llaman una "economía del hidrógeno", en la que nuestras necesidades de energía se satisfarán con hidrógeno gaseoso, líquido y sólido. Para la calefacción en los hogares, podría conducirse al hidrógeno por tuberías subterráneas en forma muy parecida a como sucede con el gas natural, mientras que se podría transportar hidrógeno líquido en camiones o ferrocarriles con grandes tanques aislados al vacío. Los automóviles funcionarían con hidrógeno gaseoso comprimido, hidrógeno líquido o "hidrógeno sólido", que sería hidrógeno almacenado en forma de hidruros metálicos sólidos porosos, con gran superficie de contacto, o bien, en forma de compuestos que almacenan hidrógeno, como el NH_3BH_3. Ya se han construido vehículos prototipo con motores modificados para trabajar con celdas de combustible de hidrógeno. Los trabajos actuales se centran en el desarrollo de vehículos eléctricos movidos por celdas de combustible de hidrógeno (sección 17.10) y en el descubrimiento de nuevos materiales sólidos para almacenar hidrógeno a bordo.

¿Qué evita que lleguemos a una economía del hidrógeno? Antes de que se vuelva realidad esa economía, deben encontrarse formas menos costosas para producir el hidrógeno. Puesto que el hidrógeno no es una fuente natural de energía como el carbón, el petróleo o el gas natural, primero debe gastarse energía para producir el hidrógeno necesario. En consecuencia, las investigaciones se enfocan en encontrar métodos menos costosos para extraer el hidrógeno de sus compuestos.

Actualmente, el hidrógeno se produce principalmente mediante el proceso de reformación de hidrocarburos con vapor de agua (sección 18.3). Este método contribuye al calentamiento global porque uno de sus subproductos es el CO_2. Sin embargo, se podría capturar el CO_2 y almacenarse en pozos agotados de gas o acuíferos salinos profundos, con lo que se evitaría agregar más CO_2 a la atmósfera.

Donde la energía eléctrica es barata (por ejemplo, en horarios fuera de las horas pico en plantas hidroeléctricas o nucleares), se puede producir hidrógeno por electrólisis del agua. Otra opción es usar la energía solar para separar el agua en H_2 y O_2. No obstante, la factibilidad económica de este esquema depende del desarrollo de catalizadores que primero absorban la luz solar y después utilicen esa energía para reducir el agua a hidrógeno.

Se ha usado hidrógeno líquido en el programa espacial estadounidense durante muchos años. Por ejemplo, el cohete *Saturno V*, que llevó a los primeros astronautas a la Luna, era impulsado por hidrógeno, lo mismo que ocurre con los motores del transbordador espacial. Sin embargo, es una sustancia extremadamente peligrosa, cuyo almacenamiento y distribución representan grandes riesgos.

PROBLEMA 18.20 El hidrógeno es un gas a temperaturas ordinarias. Explique cómo se puede almacenar como un sólido.

PROBLEMA 18.21 El tanque de combustible para el transbordador espacial contiene 1.45×10^6 L de hidrógeno líquido, con una densidad de 0.088 g/L. ¿Cuánta energía calorífica (en kilojoules) se libera cuando se quema el hidrógeno en un exceso de oxígeno? ¿Cuántos kilogramos de oxígeno se necesitan para oxidar al hidrógeno?

RESUMEN

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo; tiene tres isótopos: protio (^1_1H o H), deuterio (^2_1H o D) y tritio (^3_1H o T). Los isótopos del hidrógeno cuentan con pequeñas diferencias en sus propiedades, que se conocen como **efectos isotópicos**. Un átomo de hidrógeno, cuya configuración electrónica es $1s^1$, puede perder su electrón y formar un catión hidrógeno (H^+), o bien, ganar un electrón y producir un anión hidruro (H^-). A temperatura ordinaria, el hidrógeno existe como moléculas diatómicas de H_2, que son térmicamente estables e inertes, por el fuerte enlace H–H.

El hidrógeno para usos industriales se produce con el **proceso de reformación de hidrocarburos con vapor de agua** y se usa en la síntesis de amoniaco y metanol. En el laboratorio, el hidrógeno se prepara con la reacción de un ácido diluido y un metal activo como el cinc.

El hidrógeno forma tres tipos de **hidruros binarios**. Los metales activos forman **hidruros iónicos** como el LiH y el CaH_2; los no metales forman **hidruros covalentes**, como el NH_3, el H_2O y el HF, y los metales de transición forman **hidruros metálicos**, o **intersticiales**, como el PdH_2. Con frecuencia, los hidruros metálicos son **compuestos no estequiométricos**.

El oxígeno es el elemento más abundante en la corteza terrestre. El dioxígeno (O_2) se puede preparar en el laboratorio por electrólisis del agua, por descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno o por la descomposición térmica del $KClO_3$. En la industria se prepara por destilación fraccionada del aire líquido y se utiliza para fabricar acero. La molécula de O_2 es paramagnética y tiene un doble enlace O=O. El ozono (O_3) es un alótropo del oxígeno y un oxidante poderoso.

El oxígeno forma **óxidos** iónicos, como el Li_2O y el MgO, con los metales activos; forma óxidos covalentes, como el P_4O_{10} y el SO_3, con los no metales. También se clasifica a los óxidos de acuerdo con sus propiedades ácido-base. Los óxidos básicos son iónicos y los óxidos ácidos son covalentes. Los óxidos anfóteros, como el Al_2O_3, tienen propiedades ácidas y básicas a la vez.

Los **peróxidos** metálicos, como el Na_2O_2, son compuestos iónicos que contienen el anión O_2^{2-} en el que el oxígeno tiene un estado de oxidación de 1−. Los **superóxidos** metálicos, como el KO_2, contienen al anión O_2^- en el que el oxígeno tiene un estado de oxidación −1/2. El peróxido de hidrógeno (H_2O_2), un poderoso agente oxidante y además agente reductor, es inestable con respecto a la **dismutación** en H_2O y O_2. Una reacción de dismutación es aquella en la que un elemento de una sustancia se oxida y se reduce al mismo tiempo.

El agua es el compuesto más abundante en la corteza terrestre. El agua de mar, que forma el 97.3% de las reservas mundiales de agua, contiene un 3.5% en masa de sales disueltas. En la purificación del agua potable intervienen procesos de filtración preliminar, sedimentación, filtración por arena, aereación y esterilización. El agua dura, que contiene concentraciones apreciables de cationes doblemente cargados, como el Ca^{2+}, el Mg^{2+} y el Fe^{2+}, se puede ablandar por **intercambio iónico**. El agua se reduce a H_2 por los metales alcalinos y los alcalinotérreos más pesados, mientras que se oxida a O_2 por el flúor. Los compuestos sólidos que contienen agua se llaman **hidratos**.

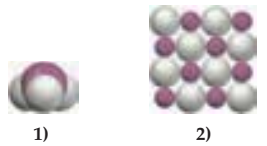
TÉRMINOS CLAVE

compuesto no estequiométrico *744*
dismutación *755*
efecto isotópico *739*
hidrato *761*
hidruro binario *742*
hidruro covalente *743*
hidruro intersticial *744*
hidruro iónico *743*
hidruro metálico *744*
higroscópico *761*
intercambio iónico *760*
óxido *750*
peróxido *750*
proceso Bayer *751*
proceso de reformación de hidrocarburos con vapor de agua *740*
reacción de desplazamiento agua-gas *741*
superóxido *750*

PROBLEMAS DE CONCEPTOS CLAVE

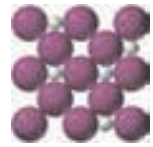
Los problemas 18.1 a 18.21 están en el capítulo.

18.22 En las siguientes figuras de hidruros binarios, las esferas de color marfil representan átomos o iones H y las esferas moradas representan átomos o iones del otro elemento.


1)

2)

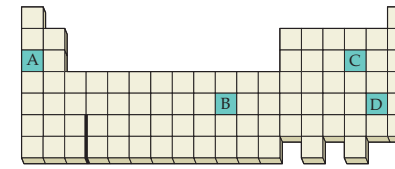

3)


4)

a) Indique si cada hidruro binario es iónico, covalente o intersticial.

b) ¿Cuál es el estado de oxidación del hidrógeno en los compuestos (1), (2) y (3)? ¿Cuál es el número de oxidación del otro elemento?

18.23 Observe las posiciones de los elementos A, B, C y D en la siguiente tabla periódica:



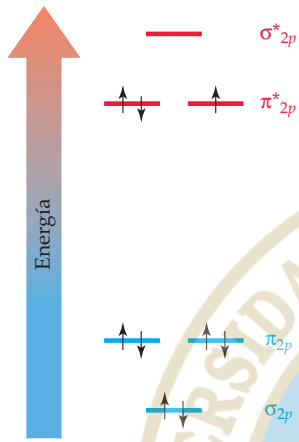
a) Escriba la fórmula del hidruro binario más simple de cada elemento.

b) Clasifique cada hidruro binario como iónico, covalente o intersticial.

c) ¿Cuáles de esos hidruros son moleculares? ¿Cuáles son sólidos con una estructura cristalina tridimensional de extensión infinita?

d) ¿Cuáles son los estados de oxidación del hidrógeno y del otro elemento en los hidruros de A, C y D?

18.24 El siguiente diagrama de niveles de energía de orbital molecular muestra las energías y las ocupaciones con electrones de los orbitales moleculares derivados de los orbitales atómicos 2*p* para un compuesto oxigenado binario de potasio.



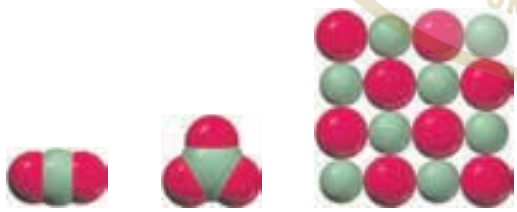
a) El compuesto ¿es un peróxido o un superóxido? Escriba su fórmula química.

b) ¿El compuesto es atraído o repelido por los campos magnéticos?

c) Compare la energía del enlace oxígeno-oxígeno y su longitud en este compuesto con las propiedades correspondientes en la molécula de O_2.

d) Cuando este compuesto se trata con agua, la disolución que resulta ¿es ácida o básica? Justifique su respuesta.

18.25 En las siguientes figuras de óxidos, las esferas rojas representan átomos o iones de O y las verdes representan átomos o iones de un elemento del segundo o tercer renglones de la tabla periódica en su estado de máxima oxidación.



1) 2) 3)

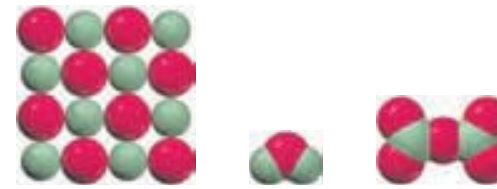
a) ¿Cuál es el número de oxidación del oxígeno en cada óxido? ¿Cuál es el número de oxidación del otro elemento?

b) Identifique a cada óxido como iónico o covalente.

c) Indique si cada óxido es ácido o básico.

d) ¿Cuál es la identidad del otro elemento en 1) y 2)?

18.26 En los siguientes esquemas de óxidos, las esferas rojas representan átomos o iones de O y las verdes representan átomos o iones de un elemento del primero o segundo renglón de la tabla periódica en su estado de máxima oxidación.



1) 2) 3)

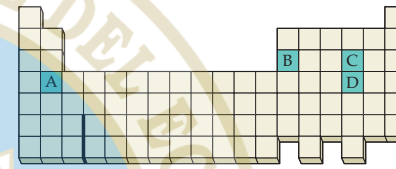
a) ¿Cuál es el número de oxidación del oxígeno en cada óxido? ¿Cuál es el número de oxidación del otro elemento?

b) ¿Cuál o cuáles de estos óxidos son moleculares y cuál o cuáles tienen una estructura tridimensional que se extiende al infinito?

c) ¿Cuál o cuáles de estos óxidos es probable que sean gas o líquido y cuál o cuáles es probable que sean sólidos con alto punto de fusión?

d) Identifique al otro elemento en 2) y3).

18.27 Vea el lugar que ocupan los elementos A, B, C y D en la siguiente tabla periódica:



a) Escriba la fórmula del óxido que forman cada uno de esos elementos en su estado de máxima oxidación.

b) Clasifique cada óxido como básico, ácido o anfótero.

c) ¿Cuál óxido es el más iónico? ¿Cuál es el más covalente?

d) ¿Cuál o cuáles de esos óxidos son moleculares? ¿Cuál o cuáles son sólidos con una estructura cristalina tridimensional de extensión infinita?

e) ¿Cuál de esos óxidos tiene el máximo punto de fusión? ¿Cuál tiene el mínimo punto de fusión?

18.28 Las siguientes figuras representan estructuras de hidratos de cuatro elementos del segundo renglón de la tabla periódica.



1) 2) 3) 4)

a) ¿Cuál compuesto tiene el máximo punto de fusión?

b) ¿Cuál compuesto tiene el mínimo punto de ebullición?

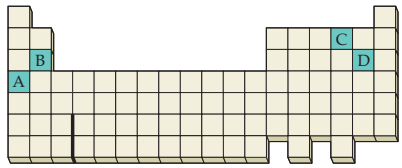
c) ¿Cuáles compuestos producen H_2 gaseoso cuando se mezclan entre sí?

18.29 Las siguientes figuras representan estructuras de óxidos de carbono y azufre. ¿Cuál tiene los enlaces más fuertes? Explique por qué.



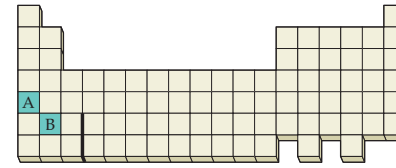
1) 2)

18.30 De acuerdo con el lugar de los elementos A, B, C y D en la siguiente tabla periódica:



a) Escriba la fórmula del hidruro binario más simple de cada elemento.
b) ¿Cuál hidruro tiene el punto de ebullición menor?
c) ¿Cuáles hidruros reaccionan con el agua desprendiendo H_2 gaseoso? Escriba una ecuación iónica neta balanceada para cada reacción.
d) ¿Cuáles hidruros reaccionan con agua para formar una disolución ácida y cuáles producen una disolución básica?

18.31 De acuerdo con el lugar de los elementos A y B en la siguiente tabla periódica:



a) Escriba la fórmula del óxido, el peróxido y el superóxido de los elementos A y B.
b) ¿Cuál o cuáles de los seis compuestos del inciso a) son paramagnéticos?
c) Escriba una ecuación balanceada para la reacción del óxido, el peróxido y el superóxido del elemento B con agua.

PROBLEMAS POR SECCIONES

Química del hidrógeno (secciones 18.1 a 18.5)

18.32 Explique qué quiere decir efecto isotópico y escriba dos ejemplos.

18.33 ¿Cómo se pueden separar el protio y el deuterio?

18.34 Calcule la diferencia en el porcentaje de masa entre:
a) ^1H y ^2H **b)** ^2H y ^3H
¿Cree usted que las diferencias en las propiedades del H_2O y el D_2O sean mayores o menores que las diferencias en las propiedades del D_2O y el T_2O? Los datos de la tabla 18.1, ¿respaldan su hipótesis?

18.35 **a)** Si el volumen de los océanos es 1.35×10^{18} m^3 y la abundancia del deuterio es de 0.0156 % de átomo, ¿cuántos kilogramos de deuterio hay en los océanos? (No tome en cuenta la presencia de sustancias disueltas y suponga que la densidad del agua es de 1.00 g/cm^3.)
b) Haga los mismos cálculos que en a) para el tritio, pero ahora suponga que la abundancia aproximada del tritio es de 10^{-16} % de átomo.

18.36 Hay tres isótopos del hidrógeno y tres isótopos naturales del oxígeno (^{16}O, ^{17}O y ^{18}O). ¿Cuántas clases de agua son posibles? Escriba sus fórmulas.

18.37 Hay tres isótopos del hidrógeno y sólo un isótopo natural del fósforo, ^{31}P. ¿Cuántas clases de fosfina (PH_3) son posibles? Escriba sus fórmulas.

18.38 Escriba una ecuación balanceada para la síntesis del hidrógeno usando cada una de las siguientes materias primas:
a) Zn **b)** C
c) CH_4 **d)** H_2O

18.39 Complete y balancee la ecuación para cada una de las siguientes reacciones:
a) $Fe(s) + H^+(ac) \rightarrow$
b) $Ca(s) + H_2O(l) \rightarrow$
c) $Al(s) + H^+(ac) \rightarrow$
d) $C_2H_6(g) + H_2O(g) \xrightarrow[\text{Catalizador}]{\text{Calor}}$

18.40 ¿Cuál es el método más importante para la producción industrial del hidrógeno? Escriba ecuaciones balanceadas de las reacciones implicadas.

18.41 Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones:
a) Reducción de vapor de agua por hierro caliente
b) Producción de gas de síntesis a partir de propano, C_3H_8
c) La reacción de desplazamiento agua-gas

18.42 Los hidruros iónicos metálicos reaccionan con agua desprendiendo hidrógeno gaseoso y produciendo una disolución acuosa del hidróxido del metal.
a) En la reacción de masas iguales de LiH y CaH_2 con agua, ¿cuál compuesto produce más hidrógeno?
b) ¿Cuántos kilogramos de CaH_2 se necesitan para llenar un tanque de 100 L con H_2 comprimido a 150 atm y 25 °C?

18.43 El Hindenburg fue un dirigible lleno de hidrógeno, cuyo volumen era de 1.99×10^8 L. Si el hidrógeno usado fuera producido por la reacción de carbón con vapor de agua, ¿cuántos kilogramos de carbón se hubieran necesitado para producir el hidrógeno suficiente para llenar el dirigible a 20 °C y 740 mm de presión?

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$

18.44 En los siguientes compuestos, ¿el hidrógeno está presente como H^+, H^- o como un átomo de H enlazado covalentemente?
a) MgH_2 **b)** PH_3
c) KH **d)** HBr

18.45 En los siguientes compuestos, ¿el hidrógeno está presente como H^+, H^- o como un átomo de H enlazado covalentemente?
a) H_2Se **b)** RbH
c) CaH_2 **d)** GeH_4

18.46 Compare algunas de las propiedades físicas del H_2S, NaH y PdH_x.

18.47 Compare algunas de las propiedades físicas del $TiH_{1.7}$, HCl y CaH_2.

18.48 Describa el enlace en:
a) CH_4 **b)** NaH

18.49 Describa el enlace en:
a) CaH_2 **b)** NH_3

18.50 Describa la estructura molecular de:
a) H_2Se **b)** AsH_3 **c)** SiH_4

18.51 Describa la geometría molecular de:
a) GeH_4 **b)** H_2S **c)** NH_3

18.52 ¿Qué es un compuesto no estequiométrico? Dé un ejemplo y explique su falta de estequiometría en términos de su estructura.

18.53 Explique por qué los átomos de hidrógeno en los hidruros intersticiales son móviles.

18.54 El hidruro de titanio, TiH_2, tiene densidad 3.9 g/cm^3.
a) Calcule la densidad del hidrógeno en el TiH_2 y compárela con la del H_2 líquido (0.070 g/cm^3).
b) ¿Cuántos centímetros cúbicos de H_2 en condiciones TPE se absorben en la preparación de 1.00 cm^3 de TiH_2?

18.55 La densidad del LiH es 0.82 g/cm^3.
a) Calcule la densidad del hidrógeno en el LiH y el número de átomos de H en 5.0 cm^3 de LiH.
b) ¿Cuántos litros de H_2 a 20 °C y 740 mm Hg se requieren para preparar 5.0 cm^3 de LiH?

Química del oxígeno (secciones 18.6 a 18.12)

18.56 ¿Cómo se prepara el O_2 en a) la industria y b) el laboratorio? Escriba ecuaciones balanceadas de las reacciones implicadas.

18.57 ¿En qué formas se suele encontrar el oxígeno en la naturaleza?

18.58 ¿Cuántos litros de O_2 gaseoso a 25 °C y 0.985 atm se pueden obtener por descomposición catalítica de 20.4 g de peróxido de hidrógeno?

18.59 En un soplete de oxiacetileno, ¿cuántos gramos de acetileno y cuántos litros de O_2 en condiciones TPE se necesitan para generar 1000 kJ de calor?

18.60 Escriba una ecuación balanceada para la reacción de un exceso de O_2 con cada uno de los siguientes elementos:
a) Li **b)** P
c) Al **d)** Si

18.61 Escriba una ecuación balanceada para la reacción de un exceso de O_2 con cada uno de los siguientes elementos:
a) Ca **b)** C
c) As **d)** B

18.62 Trace algunas estructuras de punto electrón para el O_2 y explique por qué no son consistentes ni con el paramagnetismo del O_2 ni con su doble enlace O=O.

18.63 Use la teoría de orbitales moleculares para explicar el paramagnetismo del O_2 y su doble enlace O=O.

18.64 Ordene los siguientes óxidos por carácter covalente creciente: B_2O_3, BeO, CO_2, Li_2O, N_2O_5.

18.65 Ordene los siguientes óxidos por carácter iónico creciente: SiO_2, K_2O, P_4O_{10}, Ga_2O_3, GeO_2.

18.66 Ordene los siguientes óxidos por carácter básico creciente: Al_2O_3, Cs_2O, K_2O, N_2O_5.

18.67 Ordene los siguientes óxidos por carácter ácido creciente: BaO, Cl_2O_7, SO_3, SnO_2.

18.68 ¿Cuál de estos compuestos es el más ácido?
a) Cr_2O_3 o CrO_3 **b)** N_2O_5 o N_2O_3 **c)** SO_2 o SO_3

18.69 ¿Cuál de estos compuestos es el más básico?
a) CrO o Cr_2O_3
b) SnO_2 o SnO
c) As_2O_3 o As_2O_5

18.70 Escriba una ecuación iónica neta balanceada para la reacción de cada uno de los siguientes óxidos con agua:
a) Cl_2O_7 **b)** K_2O **c)** SO_3

18.71 Escriba una ecuación iónica neta balanceada para la reacción de cada uno de los siguientes óxidos con agua:
a) BaO **b)** Cs_2O **c)** N_2O_5

18.72 Escriba una ecuación iónica neta balanceada para la reacción del óxido anfótero ZnO con:
a) Ácido clorhídrico
b) Hidróxido de sodio acuoso; el producto es $Zn(OH)_4^{2-}$

18.73 Escriba una ecuación iónica neta balanceada para la reacción del óxido anfótero Ga_2O_3 con:
a) Ácido sulfúrico acuoso
b) Hidróxido de potasio acuoso; el producto es $Ga(OH)_4^-$

18.74 Describa la diferencia entre un peróxido y un superóxido; además, dé un ejemplo de cada uno.

18.75 Clasifique cada uno de los siguientes compuestos como óxido, peróxido o superóxido:
a) Na_2O_2 **b)** GeO_2
c) RbO_2 **d)** BaO_2

18.76 ¿Qué productos se forman cuando se quema cada uno de los siguientes metales en un exceso de aire?
a) Ba **b)** Ca
c) Cs **d)** Li
e) Na

18.77 Escriba ecuaciones iónicas netas balanceadas para la reacción de agua con:
a) BaO_2 **b)** CsO_2

18.78 Trace diagramas de niveles de energía de orbital molecular para O_2, O_2^- y O_2^{2-}; sólo incluya los orbitales moleculares derivados de los orbitales atómicos 2*p* del oxígeno. Indique la ocupación electrónica de los orbitales moleculares. (Véase la sección 7.14).
a) ¿Por qué la longitud del enlace O–O aumenta en la serie O_2, O_2^-, O_2^{2-}?
b) ¿Por qué el O_2^- es paramagnético mientras que el O_2^{2-} es diamagnético?

18.79 Trace un diagrama de niveles de energía de orbital molecular para el O_2^+, que sólo incluya los orbitales moleculares derivados de los orbitales atómicos 2*p* del oxígeno. Muestre la ocupación electrónica de los orbitales moleculares.
a) Indique el orden de enlace en el O_2^+ y si el enlace O–O debe ser más largo o más corto que en el O_2.
b) ¿El O_2^+ es paramagnético o diamagnético?

18.80 Escriba una ecuación iónica neta balanceada para cada una de las siguientes reacciones:
a) Oxidación del I^- a I_2 por el H_2O_2 en disolución ácida.
b) Reducción del $Cr_2O_7^{2-}$ a Cr^{3+} en disolución ácida por el H_2O_2.

18.81 Escriba una ecuación iónica neta balanceada para cada una de las siguientes reacciones:
a) Oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} por el H_2O_2 en disolución ácida.
b) Reducción del IO_4^- a IO_3^- en disolución básica por el H_2O_2.

18.82 Describa una estructura electrónica del ozono que sea consistente con la igualdad de la longitud de los dos enlaces O–O.

18.83 ¿Qué experimento diseñaría para diferenciar al O_3 del O_2?

18.84 ¿Cómo se prepara el ozono en un laboratorio?

18.85 ¿Cuántos kilojoules deben suministrarse para convertir 10.0 g de O_2 a O_3?

Química del agua (secciones 18.13 a 18.15)

18.86 Escriba una ecuación iónica neta balanceada para la reacción del agua con cada uno de los siguientes elementos:
a) F_2 **b)** Cl_2
c) I_2 **d)** Ba

18.87 ¿Puede sufrir el agua una reacción de dismutación? Explique por qué.

18.88 Dé un ejemplo de un hidrato e indique cómo está unida el agua.

18.89 Describa la estructura del catión en $[Fe(H_2O)_6](NO_3)_3$.

18.90 ¿Cuál es el porcentaje en masa agua en el yeso, $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$?

18.91 Calcule el porcentaje en masa de agua en el $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

18.92 Cuando se calientan 3.44 g del mineral yeso, $CaSO_4 \cdot xH_2O$, a 128 °C se obtienen 2.90 g de $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$. ¿Cuál es el valor de x en la fórmula del yeso?

18.93 El $CoCl_2$ anhidro es azul e higroscópico y forma $CoCl_2 \cdot xH_2O$ rojo-violeta al exponerse al aire húmedo. Si el cambio de color se acompaña por un aumento del 83.0% en masa, ¿cuál es la fórmula del hidrato?

18.94 Si el agua de mar contiene un 3.5% en masa de sales disueltas, ¿cuántos kilogramos de sales contiene 1.0 mi^3 de agua de mar? (1 mi = 1609 m; la densidad del agua de mar es de 1.025 g/cm^3).

18.95 ¿Cuántos kilogramos de magnesio hay en un metro cúbico de agua de mar? Suponga que la concentración del ion Mg^{2+} es la que muestra la tabla 18.3 y que la densidad del agua de mar es 1.025 g/cm^3.

PROBLEMAS DEL CAPÍTULO

18.96 Para preparar H_2 a partir de agua, ¿se debe hacer reaccionar al agua con un oxidante o con un reductor? ¿Cuál o cuáles de los siguientes metales se podrían usar en tal reacción? (*Sugerencia:* Revise la serie de actividades en la sección 4.8.)
a) Ag **b)** Al
c) Au **d)** Ca

18.97 ¿Cuántas toneladas de hidrógeno se requieren en la producción anual de amoniaco en Estados Unidos (12 millones de toneladas)?

18.98 ¿Cuántos litros de H_2 en condiciones TPE se requieren para hidrogenar 2.7 kg de 1,3-butadieno?

$$\underset{\text{1,3-Butadieno}}{H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2(g)} + 2\,H_2(g) \longrightarrow \underset{\text{Butano}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3(g)}$$

18.99 Indique la fórmula química de cada uno de los siguientes compuestos:
a) Hidróxido de calcio
b) Óxido de cromo(III)
c) Superóxido de rubidio
d) Peróxido de sodio
e) Hidruro de bario
f) Selenuro de hidrógeno

18.100 Indique el nombre de cada uno de los siguientes compuestos:
a) B_2O_3 **b)** H_2O_2 **c)** SrH_2
d) CsO_2 **e)** $HClO_4$ **f)** BaO_2

18.101 ¿Cuáles de las siguientes moléculas tienen propiedades semejantes y cuáles tienen propiedades muy diferentes?
a) $H_2{}^{16}O$ **b)** $D_2{}^{17}O$ **c)** $H_2{}^{16}O_2$
d) $H_2{}^{17}O$ **e)** $D_2{}^{17}O_2$

18.102 Existen tres isótopos del oxígeno: ^{16}O, ^{17}O y ^{18}O.
a) ¿Cuántas clases diferentes de moléculas de dioxígeno (O_2) son posibles? Escriba sus fórmulas.
b) ¿Cuántas clases de moléculas de ozono son posibles? Escriba sus fórmulas.

18.103 ¿Cuál es el número de oxidación del oxígeno en cada uno de los siguientes compuestos?
a) Al_2O_3 **b)** SrO_2
c) SnO_2 **d)** CsO_2

18.104 Escriba una ecuación balanceada para la reacción en la que cada uno de los siguientes compuestos actúa como agente oxidante:
a) O_2 **b)** O_3
c) H_2O_2 **d)** H_2
e) H_2O

18.105 Escriba una ecuación balanceada para la reacción en la que cada uno de los siguientes compuestos actúa como agente reductor:
a) H_2 **b)** H_2O_2
c) H_2O

18.106 ¿Cuáles de los siguientes elementos son oxidados por el agua? ¿Cuáles son reducidos por el agua? ¿Cuál participa en una reacción de dismutación cuando reacciona con el agua?
a) Cl_2 **b)** F_2
c) K **d)** Br_2

18.107 ¿Cuántos litros de agua de mar (densidad 1.025 g/cm^3) deben procesarse para obtener 2.0 millones de kg de bromo? Suponga que la concentración de iones Br^- es la de la tabla 18.3 y que la eficiencia de la recuperación es del 20%.

18.108 Use los calores de formación estándar del apéndice B para calcular $\Delta H°$ (en kilojoules) para cada una de las siguientes reacciones:
a) $CO(g) + 2\,H_2(g) \rightarrow CH_3OH(l)$
b) $CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$
c) $2\,KClO_3(s) \rightarrow 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$
d) $6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \rightarrow 6\,O_2(g) + C_6H_{12}O_6(s)$

18.109 Un modelo para la reacción de un ácido con una base implica la transferencia de un protón del ácido a una molécula de agua presente como disolvente para formar un ion H_3O^+. Escriba ecuaciones químicas balanceadas que muestren la forma en que las disoluciones acuosas de óxidos ácidos, como SO_2 y SO_3, pueden formar iones H_3O^+. ¿Cuál de esos dos óxidos produce una mayor concentración de iones H_3O^+? Explique por qué.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1622 QUITO

PROBLEMAS DE CONCEPTOS MÚLTIPLES

18.110 ¿Cuánta energía en forma de calor (en joules) se desprende cuando se descompone 1.000 L de ozono a 20 °C y 63.6 mm Hg, formando oxígeno ordinario, O_2?

18.111 El hidruro de sodio, que tiene la misma estructura cristalina que el NaCl, cuenta con una densidad de 0.92 g/cm^3. Si el radio iónico del Na^+ es 102 pm, ¿cuál es el radio iónico del H^- en el NaH?

18.112 Se trató una muestra de 1.84 g de un hidruro de un metal alcalinotérreo con un exceso de ácido clorhídrico diluido, y el gas que se obtuvo se recolectó en un recipiente de 1.000 L a 20 °C. La presión medida del gas fue de 750.0 mm Hg. Indique cuál fue el metal alcalinotérreo y escriba la fórmula del hidruro metálico.

18.113 Una muestra gaseosa de 250.0 mL de un óxido de azufre, a 77 °C y 720.0 mm Hg, se dejó reaccionar totalmente con un exceso de agua. Antes de la reacción, se determinó que la densidad del gas era de 2.64 g/L.

a) ¿Cuál es la fórmula del óxido de azufre?

b) ¿Cuánta energía en forma de calor (en kilojoules) se desprende cuando el gas reacciona con el agua?

c) ¿Cuántos mililitros de NaOH 0.160 M se necesitan para neutralizar la disolución obtenida?

18.114 Se dejó reaccionar una muestra de 300 mL de agua con 5.4 g de N_2O_5 y a continuación se agregó un exceso de cinc metálico. El gas resultante se recolectó en un recipiente de 500.0 mL a 25 °C.

a) ¿Cuál es la presión parcial (en mm Hg) del HD en el recipiente?

b) ¿Cuántas moléculas de HD hay en el recipiente?

c) ¿Cuántas moléculas de D_2 hay en el recipiente?

18.115 La amalgama de sodio es una aleación de sodio y mercurio. El porcentaje de sodio en esa aleación se puede determinar haciendo reaccionar la amalgama con un exceso de ácido clorhídrico y recolectando el H_2 gaseoso liberado.

a) Cuando se trató una muestra de 5.26 g de amalgama con 250.0 mL de HCl 0.2000 M y se recolectó el H_2 liberado en un recipiente de 500.0 mL, a 22 °C, la presión del gas fue de 434 mm Hg. ¿Cuál es el porcentaje en masa de sodio en la amalgama?

b) Después de la reacción del inciso *a*), una alícuota de 50.00 mL de la disolución se trató con NaOH 0.1000 M. ¿Cuántos mililitros de la disolución de NaOH se necesitan para neutralizar el exceso de HCl?

18.116 Es peligroso tratar de medir directamente el punto de ebullición normal del peróxido de hidrógeno puro, porque explota al calentarlo. Sin embargo, se puede estimar con datos de presión de vapor. Use las presiones de vapor de 75.0 mm Hg a 89.0 °C y 319.2 mm Hg a 125.0 °C para estimar el punto de ebullición. Compare su resultado con el valor indicado en la sección 18.11.

18.117 Use los datos que aparecen en este capítulo para calcular el número de iones Mg^{2+} y Br^- en los océanos terrestres. ¿Cuántas toneladas de $MgBr_2$ se podrían obtener con esos iones, suponiendo un 100% de recuperación? (La densidad del agua de mar es de 1.025 g/cm^3).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM INTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

CAPÍTULO

19

Elementos de las familias o grupos representativos



▲ El fósforo blanco finamente dividido, depositado en un papel filtro por evaporación de una disolución de P_4 en disulfuro de carbono, arde en el aire.

Los elementos de las familias representativas son los 46 que ocupan los grupos del 1A al 8A de la tabla periódica. Se subdividen en los elementos de bloque *s* que son los de los grupos 1A y 2A, con configuraciones electrónicas de la capa de valencia ns^1 o ns^2, y los elementos del bloque *p* que pertenecen a los grupos 3A a 8A, con configuraciones electrónicas de la capa de valencia $ns^2\,np^{1-6}$. Los elementos de las familias representativas son importantes por su gran abundancia en la naturaleza y su presencia en compuestos químicos de alto valor comercial. Ocho de los 10 elementos más abundantes de la corteza terrestre y los 10 más abundantes en el cuerpo humano son elementos que pertenecen a alguna familia o grupo representativo (figura 19.1). Por otro lado, los 10 productos químicos de mayor uso en la industria sólo contienen elementos de estas familias (tabla 19.1).

CONTENIDO

19.1 Revisión de las propiedades generales y tendencias periódicas
19.2 Propiedades distintivas de los elementos del segundo periodo
19.3 Elementos del grupo 3A
19.4 Boro
19.5 Elementos del grupo 4A
19.6 Carbono
19.7 Silicio
19.8 Germanio, estaño y plomo
19.9 Elementos del grupo 5A
19.10 Nitrógeno
19.11 Fósforo
19.12 Elementos del grupo 6A
19.13 Azufre
19.14 Los halógenos: Oxoácidos y sus sales
Interludio: Fotocopiadoras

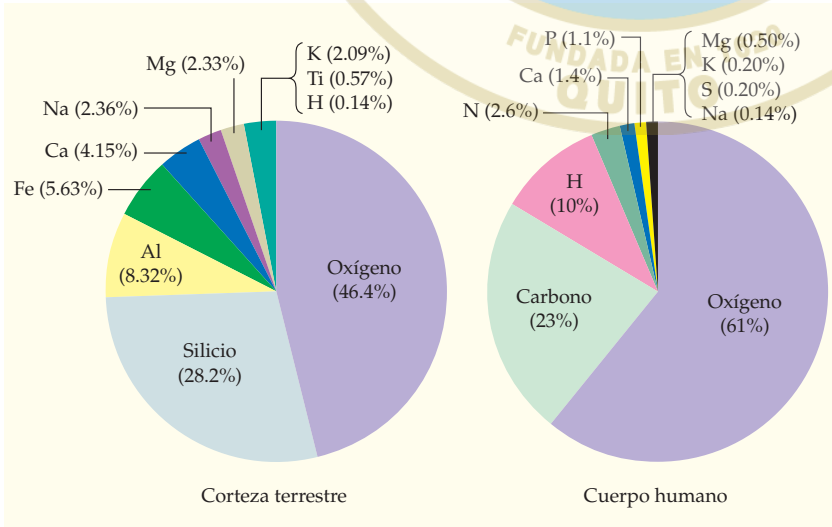


FIGURA 19.1
Los 10 elementos más abundantes en masa, en la corteza terrestre y en el cuerpo humano. Todos son elementos de alguna familia representativa, excepto el hierro y el titanio.

TABLA 19.1 Los principales 10 productos químicos (Estados Unidos, 2004)

Producto químico	Millones de toneladas	Usos principales
Ácido sulfúrico (H_2SO_4)	41.3	Fertilizantes, sustancias químicas, refinación de petróleo
Nitrógeno (N_2)	36.8	Atmósferas inertes, bajas temperaturas
Oxígeno (O_2)	30.8	Producción de acero, soldadura, usos médicos
Etileno ($CH_2=CH_2$)	28.3	Plásticos, anticongelantes
Cal (CaO)	20.1	Producción de acero, sustancias químicas, tratamiento de aguas
Propileno ($CH_3CH=CH_2$)	16.9	Plásticos, fibras, disolventes
Cloro (Cl_2)	13.4	Sustancias químicas, plásticos, tratamiento de aguas
Dicloruro de etileno ($ClCH_2CH_2Cl$)	13.4	Plásticos, insecticidas, disolventes
Ácido fosfórico (H_3PO_4)	12.6	Fertilizantes, detergentes
Amoniaco (NH_3)	11.9	Fertilizantes, ácido nítrico

En las secciones de la 6.9 a la 6.13 describimos los metales alcalinos y alcalinotérreos (grupos 1A y 2A), el aluminio (grupo 3A), los halógenos (grupo 7A) y los gases nobles (grupo 8A). En el capítulo 18 describimos con detalle la química del hidrógeno y del oxígeno. Ahora examinaremos a los restantes elementos de familias representativas, con atención especial en el boro (grupo 3A), el carbono y el silicio (grupo 4A), el nitrógeno y el fósforo (grupo 5A), y el azufre (grupo 6A).

19.1 REVISIÓN DE LAS PROPIEDADES GENERALES Y TENDENCIAS PERIÓDICAS

Comenzaremos nuestra descripción de los elementos de los grupos representativos repasando las tendencias periódicas, las cuales hacen posible clasificarlos como metales, no metales o semimetales. La figura 19.2 muestra las regiones donde se encuentran las familias

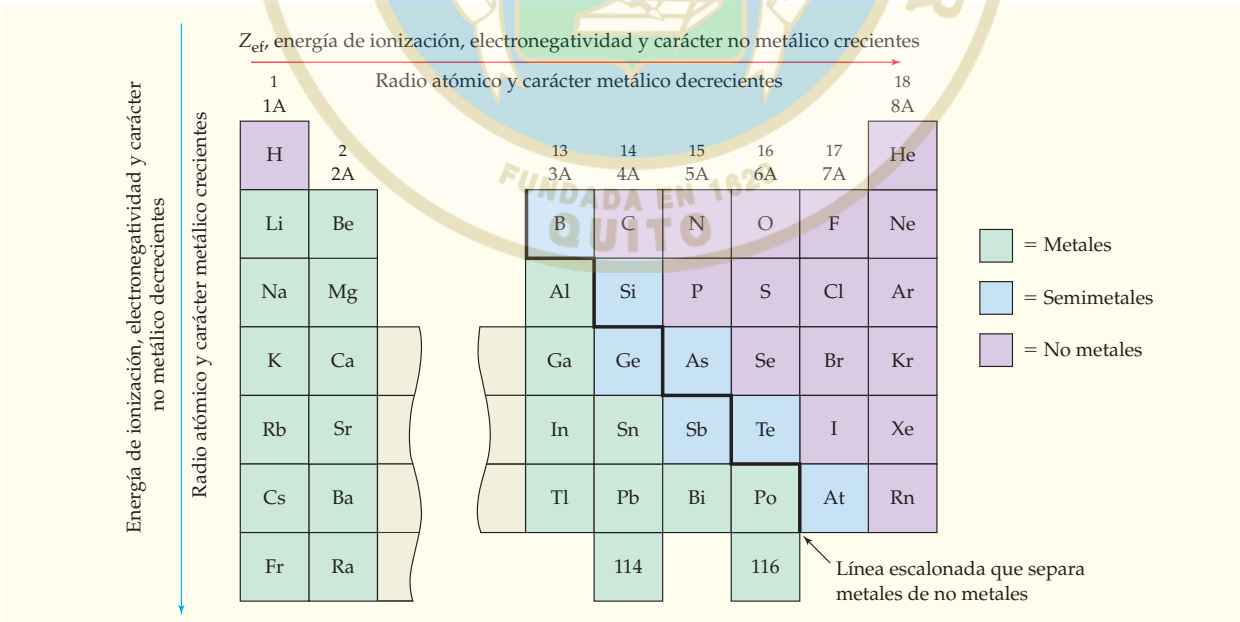


FIGURA 19.2
Tendencias periódicas en las propiedades de los elementos de las familias representativas.

representativas en la tabla periódica, con los metales en el lado izquierdo de la línea gruesa escalonada, los no metales a la derecha de esta última y los semimetales, que son elementos con propiedades intermedias, están a lo largo de la línea. Los elementos que se suelen clasificar como semimetales son el boro (grupo 3A), el silicio y el germanio (grupo 4A), el arsénico y el antimonio (grupo 5A), el teluro (grupo 6A) y el ástato (grupo 7A).

De izquierda a derecha en la tabla periódica, la **carga nuclear efectiva Z_{ef}** aumenta, porque cada electrón de valencia adicional no apantalla por completo la carga nuclear adicional (sección 5.11). El resultado es que los electrones del átomo son atraídos con más fuerza hacia el núcleo, aumenta la energía de ionización, disminuye el radio atómico y se incrementa la electronegatividad. Los elementos del lado izquierdo de la tabla tienden a formar cationes al perder electrones, mientras que los de la derecha tienden a formar aniones al ganar electrones. Por ello, el carácter metálico decrece y el carácter no metálico aumenta al recorrer la tabla de izquierda a derecha. Por ejemplo, en el tercer periodo el sodio, el magnesio y el aluminio son metales; el silicio es semimetal y el fósforo, el azufre y el cloro son no metales.

Si se baja por un grupo en la tabla periódica, se encontrarán más niveles de electrones ocupados; en consecuencia, aumenta el radio atómico. Como los electrones de valencia están más lejos del núcleo, la energía de ionización y la electronegatividad por lo general decrecen. La consecuencia es que el carácter metálico aumenta y el carácter no metálico disminuye. Por ejemplo, en el grupo 4A el carbono es no metal, el silicio y el germanio son semimetales, y el estaño y el plomo son metales. Las tendencias periódicas, horizontal y vertical, se combinan para que el elemento con el mayor carácter metálico (francio) esté en la parte inferior izquierda, el elemento con el mayor carácter no metálico (flúor) esté arriba a la derecha, y los semimetales estén a lo largo de la diagonal escalonada que se extiende por la parte media.

En los capítulos anteriores se describió cómo afecta el carácter metálico o no metálico de un elemento a las propiedades químicas de éste. Los metales tienden a formar compuestos iónicos con los no metales, mientras que los no metales tienden a formar compuestos moleculares covalentes entre sí. Así, los **hidruros metálicos binarios**, como el NaH y el CaH_2, son sólidos iónicos con altos puntos de fusión, mientras que los **compuestos binarios de hidrógeno y un no metal**, como el CH_4, el NH_3, el H_2O y el HF, son compuestos moleculares covalentes que existen en forma de gases o líquidos volátiles a temperatura ambiente (sección 18.5).

Los óxidos cuentan con tendencias similares. Por ejemplo, en el tercer periodo, el Na_2O y el MgO son sólidos iónicos típicos, con altos puntos de fusión, mientras que el P_4O_{10}, el SO_3 y el Cl_2O_7 son compuestos covalentes moleculares volátiles (sección 18.9). El carácter metálico o no metálico de un óxido también afecta sus propiedades ácido-base. Por ejemplo, el Na_2O y el MgO son básicos, mientras que el P_4O_{10}, el SO_3 y el Cl_2O_7 son ácidos. La tabla 19.2 resume algunas de las propiedades que distinguen a los elementos metálicos y a los no metálicos.

TABLA 19.2 Propiedades de los elementos metálicos y de los no metálicos

Metales	No metales
Todos son sólidos a 25 °C, excepto el Hg, que es líquido	Once son gases a 25 °C, uno es líquido (Br) y cinco son sólidos (C, P, S, Se y I)
La mayoría brilla como la plata	La mayoría carece de lustre metálico
Maleables y dúctiles	Son no maleables y frágiles
Buenos conductores del calor y la electricidad	Malos conductores del calor y la electricidad, excepto el grafito
Energías de ionización relativamente bajas	Energías de ionización relativamente altas
Electronegatividades relativamente bajas	Electronegatividades relativamente altas
Pierden electrones para formar cationes	Ganan electrones para formar aniones; comparten electrones para formar oxoaniones
Los hidruros son iónicos (o intersticiales)	Los compuestos binarios de hidrógeno y un no metal son covalentes y moleculares
Los óxidos son iónicos y básicos	Los óxidos son covalentes, moleculares y ácidos

Recuerde...

La carga nuclear que siente en realidad un electrón se conoce como **carga nuclear efectiva, Z_{ef}**, que es menor que la carga nuclear real, debido al apantallamiento de los electrones. Los electrones de valencia quedan menos apantallados por otros electrones de valencia que por los electrones de niveles internos.

(Sección 5.11)

Recuerde...

Los **hidruros binarios** son compuestos que contienen hidrógeno y sólo un elemento más. Los iones de los hidruros iónicos se mantienen unidos por fuertes enlaces iónicos, mientras que las moléculas de los compuestos de hidrógeno y un no metal, que presentan un enlace covalente, se mantienen unidas por fuerzas intermoleculares relativamente débiles.

(Sección 18.5)

EJEMPLO RESUELTO 19.1

USO DE LA TABLA PERIÓDICA PARA DETERMINAR EL CARÁCTER METÁLICO

Use la tabla periódica para determinar cuál elemento, de cada uno de los siguientes pares, tiene mayor carácter metálico:

a) Ga o As **b)** P o Bi **c)** Sb o S **d)** Sn o Ba

ESTRATEGIA

Como el carácter metálico aumenta de derecha a izquierda y de arriba a abajo de la tabla periódica, hay que ver cuál elemento del par está más hacia la parte inferior izquierda de la tabla.

SOLUCIÓN

a) El Ga y el As están en el mismo periodo de la tabla periódica, pero el Ga (grupo 3A) se encuentra a la izquierda del As (grupo 5A). Entonces, el Ga es el más metálico.

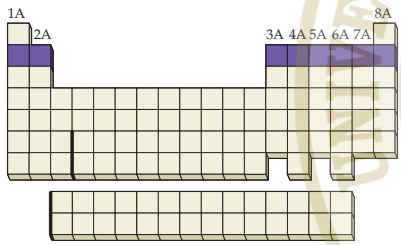
b) El Bi está debajo del P en el grupo 5A, por lo que es más metálico.

c) El Sb (grupo 5A) tiene mayor carácter metálico porque está abajo y a la izquierda del S (grupo 6A).

d) El Ba (grupo 2A) es más metálico, porque está abajo y a la izquierda del Sn (grupo 4A).

PROBLEMA 19.1 Indique cuál elemento de cada uno de los siguientes pares tiene mayor carácter no metálico:

a) B o Al **b)** Ge o Br **c)** In o Se **d)** Cl o Te



Recuerde...

Un **puente de hidrógeno** es una interacción de atracción entre un átomo de H unido a un átomo muy electronegativo (O, N o F) y un par de electrones no compartido en otro átomo electronegativo. (Sección 10.2)

Recuerde...

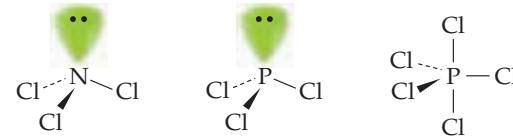
Un **ácido débil** HA sólo se disocia parcialmente en agua para formar iones H_3O^+ y A^-, mientras que un ácido fuerte está prácticamente 100% disociado. (Sección 14.2)

19.2 PROPIEDADES DISTINTIVAS DE LOS ELEMENTOS DEL SEGUNDO PERIODO

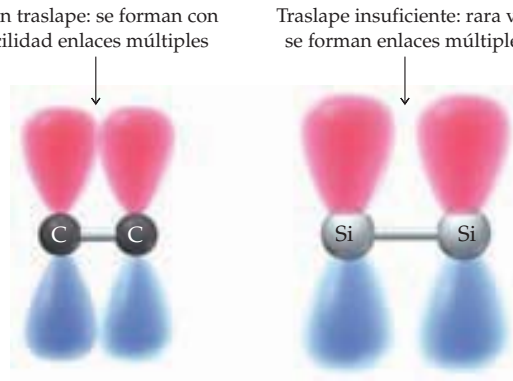
Las propiedades de los elementos del segundo periodo de la tabla periódica son bastante diferentes de las de los elementos más pesados del mismo grupo. Los átomos del segundo periodo tienen tamaños notablemente más pequeños y electronegatividades notablemente más altas. Por ejemplo, en el grupo 5A la electronegatividad del N es 3.0, mientras que las del P, el As, el Sb y el Bi están todas entre 2.1 y 1.9. La figura 7.4 (página 228) muestra en forma gráfica la discontinuidad de electronegatividades que distingue a los elementos del segundo periodo frente a otros elementos del mismo grupo.

Los radios pequeños y las electronegatividades grandes de los elementos del segundo periodo acentúan su comportamiento no metálico. En consecuencia, el BeO es anfótero, pero los óxidos de los demás elementos del grupo 2A son básicos. El boro difiere de los elementos metálicos del grupo 3A, porque forma sobre todo compuestos moleculares covalentes. Por ejemplo, el BF_3 (p eb = −100 °C) es un halogenuro molecular gaseoso, pero el AlF_3 (pf = 1290 °C) es un sólido iónico típico, de alto punto de fusión. Además, las interacciones por **puente de hidrógeno** en general se restringen a los compuestos de los elementos muy electronegativos del segundo periodo N, O y F (sección 10.2). Recuerde que también el HF se diferencia del HCl, el HBr y el HI, porque es el único **ácido débil** de la serie (sección 14.2).

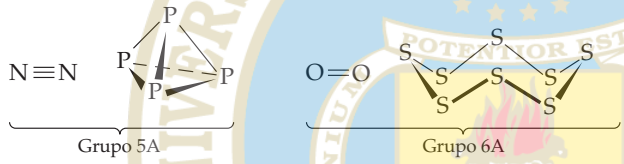
En virtud del pequeño tamaño de sus átomos, los elementos del segundo periodo forman, en general, un máximo de cuatro enlaces covalentes. En contraste, los átomos mayores de los elementos del tercer periodo pueden dar cabida a más de cuatro vecinos cercanos y, en consecuencia, formar más de cuatro enlaces. Así, mientras que el nitrógeno sólo da lugar al NCl_3, el fósforo forma tanto PCl_3 como PCl_5.



Una consecuencia más del tamaño pequeño de los átomos C, N y O, del segundo periodo, es su capacidad para originar enlaces múltiples por traslape π de los orbitales $2p$. En contraste, los orbitales $3p$ de los átomos correspondientes del tercer periodo, Si, P y S, son más difusos, mientras que las mayores distancias de enlace para esos átomos proporcionan un traslape π muy deficiente.



Como resultado de este traslape insuficiente, los enlaces π, que forman orbitales p, son raros para elementos de los periodos tercero y mayores. Aunque son comunes los compuestos con enlaces múltiples C=C y C=C, son raras las moléculas con enlaces múltiples Si=Si y Si=Si, que se sintetizaron hasta hace muy poco. En el grupo 5A, el nitrógeno elemental contiene moléculas de N_2 con triple enlace, en tanto que el fósforo blanco contiene moléculas tetraédricas de P_4, en las que cada átomo de P forma tres enlaces sencillos y no un enlace triple. De igual modo, el O_2 contiene un doble enlace O=O, mientras que el azufre elemental contiene anillos de S_8, con lo que forma una corona, no un enlace doble.

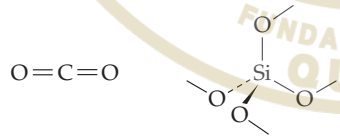


EJEMPLO RESUELTO 19.2

INVESTIGACIÓN DE LAS DIFERENCIAS ENTRE ELEMENTOS DEL SEGUNDO Y TERCER PERIODOS

Explique las siguientes observaciones:

a) El CO_2 es una sustancia molecular gaseosa, mientras que el SiO_2 es un sólido que forma una red covalente, donde hay tetraedros de SiO_4 unidos a cuatro tetraedros vecinos de SiO_4 a través de átomos de oxígeno compartidos.





Dióxido de carbono



Una parte de la estructura del SiO_2

b) El vidrio hecho de SiO_2 es atacado por el ácido fluorhídrico con formación de aniones SiF_6^{2-}. No existe el anión análogo CF_6^{2-}.

ESTRATEGIA

Para explicar tales diferencias, hay que recordar que **a)** los átomos del segundo periodo de la tabla periódica son más pequeños y forman enlaces múltiples más fuertes que los átomos del tercer periodo, y **b)** los átomos del tercer periodo pueden dar origen a más de cuatro enlaces, por su mayor tamaño.

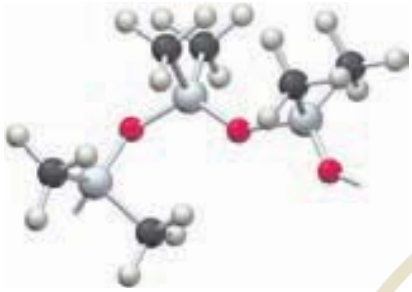
SOLUCIÓN

a) Por su pequeño tamaño y buen traslape π con otros átomos pequeños, el carbono forma dobles enlaces fuertes con dos oxígenos, dando lugar a moléculas discretas de CO_2. Como el átomo de Si es mayor, no tiene buen traslape π con otros átomos, usa sus cuatro electrones de valencia para originar cuatro enlaces sencillos, no dos enlaces dobles.

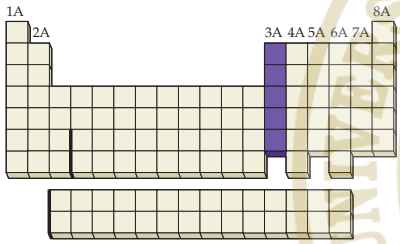
b) El átomo de silicio es más grande y se puede unir a seis iones F^-, mientras que el átomo de carbono es más pequeño y puede formar un máximo de cuatro enlaces.



Acetona



Una parte de la cadena polimérica del dimetilsiloxano

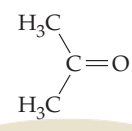


PROBLEMA 19.2

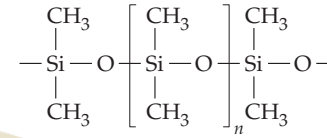
a) Dibuje estructuras electrónicas de punto para el HNO_3 y el H_3PO_3, y sugiera una razón para la diferencia en las fórmulas de esos ácidos.

b) El azufre forma SF_6, pero el oxígeno se une a un máximo de dos átomos de F, lo que da lugar al OF_2. Explique por qué.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 19.3 La acetona, que es un disolvente orgánico, tiene la fórmula molecular $(CH_3)_2CO$. El análogo de silicio, un lubricante térmicamente estable, es un polímero cuya fórmula es $[(CH_3)_2SiO]_n$. Explique la diferencia de estructuras.



Acetona



Polidimetilsiloxano (aceite de silicona)

19.3 ELEMENTOS DEL GRUPO 3A

Los elementos del grupo 3A son el boro, el aluminio, el galio, el indio y el talio. Ya describimos al aluminio, que es el más importante de ellos, en la sección 6.11; en la siguiente sección hablaremos sobre el boro. El galio es notable por su punto de fusión excepcionalmente bajo (29.7 °C) y su intervalo en estado líquido excepcionalmente grande (de 29.7 a 2204 °C). Su uso más importante es en la preparación de arseniuro de galio (GaAs), un material semiconductor que se utiliza en la fabricación de láseres de diodo para impresoras láser, reproductores de discos compactos y aparatos de comunicaciones de fibra óptica. (En las secciones 21.5 y 21.6 hay más explicaciones sobre semiconductores.) El indio también se emplea en la fabricación de dispositivos semiconductores como transistores y los termómetros de resistencia eléctrica llamados *termistores*. El talio es extremadamente tóxico y no tiene usos comerciales.



Galio metálico (punto de fusión: 29.7 °C)



El material semiconductor arseniuro de galio se prepara calentando un tubo que contiene barras de galio metálico (izquierda) y piezas de arsénico (derecha) en un horno.

La configuración de los electrones de valencia en los elementos del grupo 3A es $ns^2\ np^1$, y su estado de oxidación primario es 3+. Además, los elementos más pesados tienen un estado de oxidación de 1+, que es raro en el galio y el indio, pero es más estable para el talio.

No obstante algunas irregularidades, las propiedades de los elementos del grupo 3A en general son consistentes con un carácter metálico creciente al descender en el grupo (tablas 6.6 y 19.3). Todos los elementos del grupo 3A son metales, excepto el boro, el cual tiene un radio atómico mucho menor y mayor electronegatividad que los demás elementos del grupo, por eso comparte sus electrones de valencia en enlaces covalentes, pero no los transfiere a otro elemento. En consecuencia, el boro posee algunas propiedades no metálicas.

TABLA 19.3 Propiedades de los elementos del grupo 3A

Propiedad	Boro	Aluminio	Galio	Indio	Talio
Configuración de los electrones de valencia	$2s^2\,2p^1$	$3s^2\,3p^1$	$4s^2\,4p^1$	$5s^2\,5p^1$	$6s^2\,6p^1$
Estados de oxidación comunes	+3	+3	+3	+3	+3, +1
Radio atómico (pm)	83	143	135	167	170
Radio iónico de M^{3+} (pm)		51	62	81	95
Primera energía de ionización (kJ/mol)	801	578	579	558	589
Electronegatividad	2.0	1.5	1.6	1.7	1.8
Potencial redox, $E°$ (V) para $M^{3+}(ac) + 3\,e^- \rightarrow M(s)$	−0.87*	−1.66	−0.55	−0.34	−0.34†

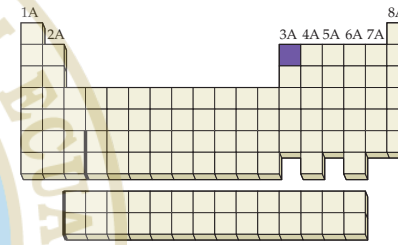
*$E°$ para la reacción $B(OH)_3(ac) + 3\,H^+(ac) + 3\,e^- \rightarrow B(s) + 3\,H_2O(l)$
†$E°$ para la reacción $Tl^+(ac) + e^- \rightarrow Tl(s)$

19.4 BORO

El boro es un elemento relativamente raro; sólo forma aproximadamente el 0.001% en masa de la corteza terrestre. Sin embargo, se consigue con facilidad porque existe en depósitos concentrados de minerales de borato como el bórax, $Na_2B_4O_7{\cdot}10\,H_2O$.



◀ Minerales de borato en esta mina de bórax a cielo abierto cerca de Boron, California. Se cree que se formaron por evaporación del agua de manantiales termales que hubo alguna vez.



El boro elemental se puede preparar por reducción de B_2O_3 a alta temperatura con magnesio, aunque el producto es impuro y amorfo:

$$B_2O_3(l) + 3\,Mg(s) \longrightarrow 2\,B(s) + 3\,MgO(s)$$

El boro cristalino de alta pureza se obtiene con la reacción del tribromuro de boro con hidrógeno en un filamento caliente de tántalo, a alta temperatura:

$$2\,BBr_3(g) + 3\,H_2(g) \xrightarrow[1200\,°C]{\text{Alambre de Ta}} 2\,B(s) + 6\,HBr(g)$$

El boro cristalino es una sustancia resistente, dura y de alto punto de fusión (2075 °C), así como químicamente inerte a temperatura ambiente, excepto para la reacción con flúor. Esas propiedades hacen que las fibras de boro sean un componente apreciado en los materiales compuestos (materiales llamados compósitos) de alta resistencia que se utilizan en equipos deportivos y aviones militares. (En la sección 21.9 describiremos estos materiales). A diferencia del Al, el Ga, el In y el Tl, que son conductores metálicos, el boro es un semiconductor.

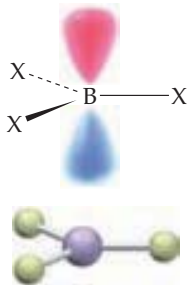
Compuestos de boro

Halogenuros de boro Los halogenuros de boro son compuestos covalentes, muy reactivos y volátiles, formados por moléculas trigonales planas de BX_3. A temperatura ambiente, el BF_3 y el BCl_3 son gases, el BBr_3 es líquido y el BI_3 es un sólido de bajo punto de

Recuerde...

Un **aducto ácido-base de Lewis** se forma cuando una base de Lewis, donadora de pares de electrones, comparte un par de electrones con un ácido de Lewis, que es aceptor de pares de electrones.

(Sección 14.16)



▲ Los halogenuros de boro son ácidos de Lewis porque tienen un orbital 2*p* vacío.

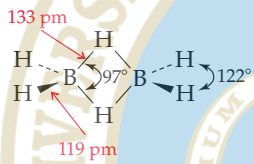
fusión (43 °C). En sus reacciones importantes, los halogenuros de boro se comportan como ácidos de Lewis. Por ejemplo, el BF_3 reacciona con amoniaco, con el que forma el **aducto ácido-base de Lewis $F_3B{-}NH_3$** (sección 14.16); reacciona con los fluoruros metálicos, con los que forma sales que contienen el anión tetraédrico BF_4^-, y actúa como ácido de Lewis, catalizador en muchas reacciones orgánicas de importancia industrial. En todas esas reacciones, el átomo de boro usa su orbital 2*p* vacío para aceptar un par de electrones de una base de Lewis.

Hidruros de boro Los hidruros de boro, o **boranos**, son compuestos moleculares volátiles, con fórmulas BnHm. El más simple es el diborano (B_2H_6), dímero del BH_3 inestable. El diborano se puede preparar mediante la reacción de borohidruro de sodio ($NaBH_4$), con yodo, en un disolvente orgánico adecuado:

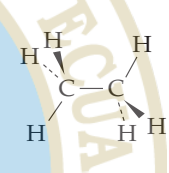
$$2\,NaBH_4 + I_2 \longrightarrow B_2H_6 + H_2 + 2\,NaI$$

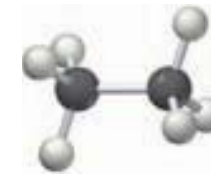
Como los boranos tienen calores de combustión elevados, alguna vez se consideraron potenciales combustibles ligeros y de alta energía para cohetes, pero su preparación resultó demasiado costosa. Sin embargo, los boranos continúan siendo de interés en química por sus estructuras y enlaces excepcionales.

La molécula de diborano cuenta con una estructura en la que dos grupos BH_2 se conectan por dos átomos de H que forman puente. La geometría en torno a los átomos de B es más o menos tetraédrica, mientras que los puentes B–H son apreciablemente más largos que los enlaces terminales B–H: 133 pm contra 119 pm. La estructura difiere de la del etano (C_2H_6) y es rara, porque el hidrógeno sólo suele dar lugar a un enlace.



Diborano



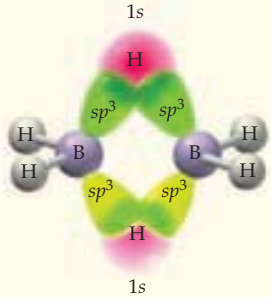


Etano

Si cada línea en la fórmula estructural del diborano representara un enlace covalente ordinario de dos electrones entre dos átomos (un enlace de *dos centros* y *dos electrones* o 2c-2e), habría ocho pares de electrones o 16 electrones de valencia. Sin embargo, el diborano tiene sólo un total de 12 electrones de valencia: tres de cada átomo de boro y uno de cada hidrógeno. Por lo tanto, se dice que el diborano es *deficiente en electrones*. No cuenta con los electrones suficientes para formar un enlace 2c-2e entre cada par de átomos unidos.

Como la geometría en torno a cada uno de los átomos de B es más o menos tetraédrica, se puede suponer que cada boro usa orbitales híbridos sp^3 para unirse con los cuatro átomos vecinos de H. Se supone que los cuatro enlaces B–H terminales son enlaces ordinarios 2c-2e, originados por traslape de un orbital híbrido sp^3 del boro y un orbital 1s del hidrógeno, utilizando así cuatro de los seis pares de electrones. Cada uno de los dos pares de electrones restantes da lugar a un **enlace de tres centros y dos electrones** (enlace 3c-2e), que une a cada átomo del puente de H con ambos átomos de B. Cada par de electrones ocupa un orbital molecular de tres centros, formado por la interacción de tres orbitales atómicos: un orbital híbrido sp^3 de cada átomo de B y el orbital 1s de un átomo puente de H (figura 19.3). Puesto que los dos electrones en el puente B–H–B se reparten entre tres átomos, la densidad electrónica entre átomos adyacentes es menor que en un enlace ordinario 2c-2e. Los átomos del puente B–H son, en consecuencia, más débiles y, por lo tanto, más largos que los enlaces terminales B–H.

Cada uno de los dos orbitales moleculares (uno se representa más oscuro que el otro) se forma por interacción de un orbital sp^3 hbr ido, en cada átomo de B, y el orbital 1*s*, de uno de los átomos puente de H.



Cada orbital molecular contiene un par de electrones para cada enlace del puente B–H–B.

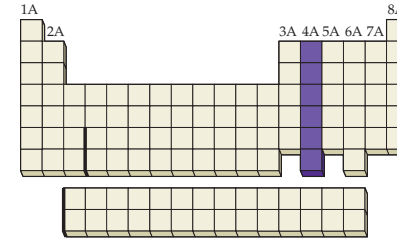
FIGURA 19.3
Orbitales de enlace molecular con tres centros en el diborano.

▸ **PROBLEMA 19.4** ¿Por qué el diborano no tiene una estructura semejante a la del etano?

19.5 | ELEMENTOS DEL GRUPO 4A

Los elementos del grupo 4A son el carbono, el silicio, el germanio, el estaño y el plomo, con especial importancia tanto en la industria como en los organismos vivos. El carbono existe en todas las plantas y los animales, forma un 23% de la masa del cuerpo humano y es un componente esencial de las moléculas en las que se basa la vida. El silicio tiene una

importancia igual en el mundo mineral. Existe en numerosos minerales de silicato y es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre. Tanto el germanio como el silicio sirven para la fabricación de modernos dispositivos electrónicos en estado sólido. El estaño y el plomo se conocen y utilizan desde la antigüedad.



Los elementos del grupo 4A son ejemplos del aumento del carácter metálico al descender por una familia de la tabla periódica: el carbono es no metal; el silicio y el germanio son semimetales, y el estaño y el plomo son metales. Las acostumbradas tendencias periódicas en tamaño atómico, energía de ionización y electronegatividad son evidentes en los datos de la tabla 19.4.

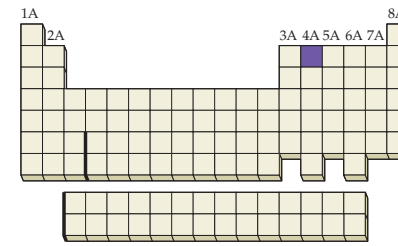
TABLA 19.4 Propiedades de los elementos del grupo 4A

Propiedad	Carbono	Silicio	Germanio	Estaño	Plomo
Configuración de los electrones de valencia	$2s^2\,2p^2$	$3s^2\,3p^2$	$4s^2\,4p^2$	$5s^2\,5p^2$	$6s^2\,6p^2$
Punto de fusión (°C)	>3550*	1414	938	232†	327
Punto de ebullición (°C)		3265	2833	2602	1749
Densidad (g/cm^3)	3.51*	2.33	5.32	7.26†	11.3
Abundancia en la corteza terrestre (% en masa)	0.020	28.2	0.0005	0.0002	0.0013
Estados de oxidación comunes	+2, +4	+4	+4	+2, +4	+2, +4
Radio atómico (pm)	77	117	122	140	175
Primera energía de ionización (kJ/mol)	1086	786	762	709	716
Electronegatividad	2.5	1.8	1.8	1.8	1.9
Potencial redox, E° (V) para $M^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow M(s)$				−0.14	−0.13

*Diamante
†Estaño blanco

Como los elementos del grupo 4A tienen la configuración de los electrones de valencia ns^2np^2, pueden adoptar un estado de oxidación de 4+, como en el CCl_4, el $SiCl_4$, el $GeCl_4$, el $SnCl_4$ y el $PbCl_4$. Esos compuestos son líquidos moleculares volátiles, donde el átomo del grupo 4A utiliza orbitales híbridos sp^3 tetraédricos para dar lugar a enlaces covalentes con los átomos de Cl. El estado de oxidación 2+ se presenta en el estaño y el plomo, y es el estado de oxidación más estable para el plomo. Tanto el $Sn^{2+}(ac)$ como el $Pb^{2+}(ac)$ son especies comunes en disolución, pero no hay iones simples $M^{4+}(ac)$ para ninguno de los elementos del grupo 4A. En su lugar, las especies M(IV) existen en disolución como iones complejos con enlaces covalentes; por ejemplo, SiF_6^{2-}, $GeCl_6^{2-}$, $Sn(OH)_6^{2-}$ y $Pb(OH)_6^{2-}$. En general, los compuestos con estado de oxidación 4+ son covalentes, en tanto que los compuestos de estaño y plomo en el estado de oxidación 2+ son principalmente iónicos.

19.6 CARBONO



El carbono, aunque es el segundo elemento más abundante en los organismos vivos, sólo forma el 0.02% de la masa de la corteza terrestre. Está presente en los carbonatos minerales, como piedra caliza ($CaCO_3$) y en los combustibles fósiles, como el carbón, el petróleo y el gas natural. En forma no combinada, el carbono se encuentra como diamante y grafito.

Recordemos, de la sección 10.10, que el diamante tiene una estructura reticular covalente, donde cada átomo de C usa orbitales híbridos sp^3 para formar un conjunto tetraédrico de enlaces σ, con longitudes de enlace de 154 pm. (Véase la figura 10.26b, página 384). La red tridimensional entrelazada de fuertes enlaces hace del diamante la sustancia más dura conocida, a la vez que le da el punto de ebullición más alto de todos los elementos (>3550 °C). Como los electrones de valencia se localizan en los enlaces σ, no cuentan con la libertad de movimiento cuando se aplica una diferencia de potencial eléctrico, por lo que el diamante es un aislante eléctrico.

El grafito posee una estructura laminar bidimensional (figura 10.26a, página 384) en la que cada átomo de C usa orbitales híbridos sp^2 para formar enlaces σ con tres átomos vecinos de C, lo que da por resultado una geometría trigonal plana. Además, cada átomo

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIUM
QUITO

de C usa su orbital *p* restante, que es perpendicular al plano de la lámina, para dar lugar a un enlace π. Puesto que cada átomo de C debe compartir su enlace π con sus tres vecinos, los electrones π están deslocalizados, pero tienen libertad de movimiento en el plano de la lámina. El resultado es que la conductividad eléctrica del grafito, en dirección paralela a las láminas, es unas 1020 veces mayor que la conductividad del diamante, por lo que el grafito es útil como material para electrodos.

La distancia que separa a las láminas de carbono en el grafito es de 335 pm, y éstas se mantienen unidas sólo por fuerzas de dispersión de London. Se pueden absorber gases atmosféricos entre las láminas, lo que permite que ellas se deslicen con facilidad entre sí. El resultado es que el grafito posee un tacto graso y se llega a emplear como lubricante. Como las láminas están tan alejadas, es relativamente difícil para los electrones saltar de una a la siguiente, mientras que la conductividad eléctrica en dirección perpendicular a las láminas es, entonces, 10^4 veces menor que en dirección paralela a las láminas.

Un tercer alótropo cristalino del carbono, llamado *fullereno*, fue descubierto en 1985 por Robert F. Curl, Harold Kroto y Richard E. Smalley, quienes recibieron el Premio Nobel de Química 1996 por sus trabajos precursores. Este alótropo consiste en moléculas casi esféricas de C_{60}, cuya forma es parecida a la de un balón de futbol (figura 10.27a, página 385). El fullereno puede prepararse en cantidades relativamente grandes calentando de manera eléctrica una varilla de grafito en atmósfera de helio. A diferencia del diamante y el grafito, el C_{60} es una sustancia molecular, por lo cual es soluble en disolventes orgánicos no polares. Se han preparado numerosos derivados del fullereno, que incluyen compuestos como $C_{60}F_{36}$, en los que se unen otros átomos al exterior de la jaula de C_{60}, y compuestos como La@C_{60}, en los que un átomo de metal está encerrado dentro de la jaula. (El símbolo @ indica que el átomo de lantano está dentro de la jaula de C_{60}.)

En estrecha relación con el C_{60} hay otros grupos de carbono, como la molécula C_{70}, con forma de huevo, y las moléculas en forma de tubo llamadas *nanotubos de carbono*. Estos tubos ultrapequeños son más resistentes que el acero. Algunos tienen carácter metálico y conducen la electricidad 10 veces mejor que el cobre. Otros son semiconductores y parecen ser candidatos ideales para sustituir al silicio en los dispositivos electrónicos.



▲ Un nanotubo de carbono tiene paredes formadas por láminas de grafito enrolladas en un cilindro, con extremos hemisféricos hechos con una parte de una molécula de fullereno.

El carbono también existe en más de 40 formas amorfas (no cristalinas) que se parecen al grafito: *coque*, *negro de humo* y *carbón vegetal* son algunas de ellas. El coque se prepara calentando carbón en ausencia de aire y se usa como reductor en la fabricación del acero (sección 21.3). El carbón vegetal se forma cuando se calienta madera en ausencia de aire. Como posee una estructura porosa y esponjosa, con una inmensa superficie ($\sim 25\ m^2/g$), tiene grandes propiedades adsorbentes y se utiliza mucho en filtros para eliminar moléculas malolientes del aire y del agua. El negro de humo, usado en la fabricación de tintas de imprenta y neumáticos de automóvil, se prepara calentando hidrocarburos, como gas natural (CH_4), con un suministro limitado de oxígeno:

$$CH_4(g) + O_2(g) \longrightarrow C(s) + 2\,H_2O(g)$$

Compuestos de carbono

El carbono forma millones de compuestos, la mayoría de los cuales se clasifican como orgánicos. Sólo se consideran inorgánicos el CO, el CO_2, el $CaCO_3$, el HCN, el CaC_2 y algunos más. Esta diferencia es histórica, más que científica, como se describirá con más detalle en el capítulo 23. En este capítulo sólo hablaremos de algunos compuestos inorgánicos simples del carbono.

Óxidos de carbono Los óxidos más importantes del carbono son el monóxido de carbono (CO) y el dióxido de carbono (CO_2). El monóxido de carbono es un gas incoloro, inodoro y tóxico, que se forma cuando se queman combustibles como carbón o hidrocarburos en un suministro escaso de oxígeno. En exceso de oxígeno, el CO arde para dar lugar al CO_2:

$$2\,C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO(g) \qquad \Delta H° = -221\ kJ$$
$$2\,CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) \qquad \Delta H° = -566\ kJ$$

El monóxido de carbono se sintetiza en la industria, junto con el H_2, calentando hidrocarburos o coque con vapor de agua. Uno de sus usos principales es en la síntesis industrial de metanol, CH_3OH:

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \xrightarrow[\text{catalizador ZnO/Cr}_2\text{O}_3]{400\ °C} CH_3OH(g)$$

La gran toxicidad del CO es consecuencia de su capacidad para unirse fuertemente al átomo de hierro(II) de la hemoglobina, la proteína portadora de oxígeno en los glóbulos rojos. Como la hemoglobina tiene mayor afinidad por el CO que por el O_2, en un factor de 200, hasta las concentraciones pequeñas de CO en la sangre pueden convertir una fracción apreciable de la hemoglobina unida al O_2, llamada *oxihemoglobina*, en la forma unida con CO, llamada *carboxihemoglobina*, disminuyendo la capacidad de la hemoglobina para transportar O_2 a los tejidos:

$$\underset{\text{Oxihemoglobina}}{Hb{-}O_2} + CO \rightleftharpoons \underset{\text{Carboxihemoglobina}}{Hb{-}CO} + O_2$$

Una concentración de CO en aire de sólo 200 ppm puede producir síntomas como dolor de cabeza, vértigo y náuseas; y una concentración de 1000 ppm llega a ocasionar la muerte en cuatro horas. Uno de los riesgos de fumar cigarrillos es la exposición crónica a bajas concentraciones de CO. Como el CO reduce la capacidad de transporte del O_2 en la sangre, el corazón debe trabajar más para llevar O_2 a los tejidos, con lo que aumenta el riesgo de un ataque cardiaco.

El dióxido de carbono es un gas incoloro, inodoro, no venenoso. Se produce cuando se queman los combustibles en un exceso de oxígeno; también es un producto final del metabolismo de los alimentos en humanos y animales. En la industria, el dióxido de carbono se obtiene como subproducto de la fermentación del azúcar por levaduras, en la fabricación de bebidas alcohólicas:

$$\underset{\text{Glucosa}}{C_6H_{12}O_6(ac)} \xrightarrow{\text{Levadura}} \underset{\text{Etanol}}{2\,CH_3CH_2OH(ac)} + 2\,CO_2(g)$$

También se puede obtener dióxido de carbono calentando carbonatos de metales; en el laboratorio se produce cuando se tratan los carbonatos con ácidos fuertes:

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\text{Calor}} CaO(s) + CO_2(g)$$
$$Na_2CO_3(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,Na^+(ac) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

El dióxido de carbono se usa en bebidas y en extintores contra incendio. La efervescencia de las bebidas carbonatadas se debe a la acidez moderada de las disoluciones de CO_2 (pH ≈ 4), que resulta cuando un 0.3% del CO_2 disuelto se convierte en ácido carbónico (H_2CO_3), un ácido débil diprótico (sección 14.11):

$$CO_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HCO_3^-(ac)$$

El CO_2 es útil en el combate de incendios, pues no es inflamable y porque es aproximadamente 1.5 veces más denso que el aire. Por lo mismo, se asienta sobre un incendio pequeño como una frazada y separa al fuego de su fuente de oxígeno. El CO_2 sólido (hielo seco) sublima a −78 °C y se usa principalmente como refrigerante.



▶ Este ganado se asfixió cuando una enorme burbuja de dióxido de carbono surgió de las profundidades del lago Nyos, Camerún, en 1986. El gas, aunque no es tóxico por sí mismo, es más denso que el aire. Al liberarse repentinamente de su disolución como resultado de la actividad volcánica, cubrió las orillas y entró a regiones bajas vecinas, desplazando al oxígeno y sofocando a unas 1700 personas.

Recuerde...

El punto crítico en un diagrama de fases es el punto donde termina bruscamente la línea que separa al líquido del gas. Más allá de ese punto, las fases líquida y gaseosa se mezclan y dan lugar a un **fluido supercrítico**. (Sección 10.11)

A más de 31 °C y 73 atm de presión, el dióxido de carbono se transforma en un **fluido supercrítico**, una fase que ni es un líquido verdadero ni un gas verdadero (sección 10.11). Como el dióxido de carbono supercrítico ($scCO_2$) no es tóxico, ni inflamable y se recupera con facilidad, ha recibido el sobrenombre de disolvente "verde", y se le considera sustituto de disolventes orgánicos poco amigables con el ambiente como los hidrocarburos clorados. El $scCO_2$ ya se usa como disolvente en la extracción de la cafeína a partir del café y el té, y es probable que sustituya a disolventes orgánicos y al agua en la fabricación de microchips de computadora. El mercado potencial más grande para el $scCO_2$ es como sustituto de disolventes orgánicos clorados en el lavado en seco de ropa. Ya hay algunas docenas de negocios de este ramo en operación. Las aplicaciones biológicas del $scCO_2$ también se vislumbran; por ejemplo, como medio para recubrir partículas de medicamentos con polímeros en la producción de medicinas de acción prolongada.

Carbonatos El ácido carbónico (H_2CO_3) nunca se ha obtenido como sustancia pura, pero forma dos series de sales: los carbonatos, que contienen al ion CO_3^{2-} trigonal plano, y los hidrogencarbonatos (bicarbonatos), que contienen al ion HCO_3^-. Se emplean anualmente varios millones de Na_2CO_3 (llamada "cenizas de soda") para fabricar vidrio y del $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (llamado "soda para lavar", "trona" o "natrón") para lavar textiles. El ion carbonato elimina cationes como Ca^{2+} y Mg^{2+} del agua dura; además, funciona como base generando iones OH^-, que ayudan a eliminar la grasa de las telas:

$$Ca^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac) \longrightarrow CaCO_3(s)$$

$$CO_3^{2-}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(ac) + OH^-(ac)$$

El hidrogencarbonato de sodio (o bicarbonato de sodio), $NaHCO_3$, se conoce como "soda de repostería", porque reacciona con sustancias ácidas en la masa y forma burbujas de CO_2 gaseoso, las cuales hacen que los pasteles "suban":

$$NaHCO_3(s) + H^+(ac) \longrightarrow Na^+(ac) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

Cianuro de hidrógeno y cianuros El cianuro de hidrógeno es una sustancia muy tóxica y volátil (p eb 26 °C), que se produce cuando se acidifican disoluciones de cianuros metálicos:

$$CN^-(ac) + H^+(ac) \longrightarrow HCN(ac)$$

Las disoluciones acuosas de HCN, llamadas ácido cianhídrico, son ácidos muy débiles ($K_a = 4.9 \times 10^{-10}$).

El ion cianuro se llama **seudohalogenuro** porque se comporta como el Cl^- originando una sal de plata blanca e insoluble, AgCN. En iones complejos, como el $Fe(CN)_6^{3-}$, el CN^- funciona como base de Lewis, uniéndose a los metales de transición mediante un par solitario de electrones en el carbono. De hecho, la toxicidad del HCN y otros cianuros se debe a la fuerte unión del CN^- con hierro(III) en la citocromo oxidasa, una importante enzima que interviene en la oxidación de las moléculas de los alimentos. Con el CN^- unido al hierro, la enzima no puede funcionar. Por ello, cesa la producción de energía en las células y le sigue una muerte rápida.

La unión del CN^- con el oro y la plata se aprovecha en la extracción de esos metales de sus minerales. La roca triturada que contiene pequeñas cantidades de los metales preciosos se trata con una disolución aireada de cianuro, y los metales después se recuperan de sus iones complejos $M(CN)_2^-$ por reducción con cinc. Para el oro, las reacciones son:

$$4\,Au(s) + 8\,CN^-(ac) + O_2(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,Au(CN)_2^-(ac) + 4\,OH^-(ac)$$
$$2\,Au(CN)_2^-(ac) + Zn(s) \longrightarrow 2\,Au(s) + Zn(CN)_4^{2-}(ac)$$



▲ Una alberca de lixiviación con cianuro, para extraer oro, en la Mina Picacho de Oro, en el desierto de Mojave.

Carburos El carbono forma varios compuestos inorgánicos binarios llamados **carburos**, donde el átomo de carbono tiene un estado de oxidación negativo. Entre los ejemplos están los carburos iónicos de metales activos, como el CaC_2 y el Al_4C_3; carburos intersticiales de metales de transición, como el Fe_3C, y carburos de red covalente, como el SiC. El carburo de calcio es un sólido incoloro de alto punto de fusión, con una estructura del tipo de NaCl, con iones Ca^{2+} en vez de Na^+, y iones C_2^{2-} en vez de Cl^-. Se prepara calentando cal (CaO) y coque (C) a altas temperaturas; también se usa para preparar acetileno para soldadura de oxiacetileno:

$$CaO(s) + 3\,C(s) \xrightarrow{2200\,^\circ C} CaC_2(s) + CO(g)$$
$$CaC_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow C_2H_2(g) + Ca(OH)_2(s)$$

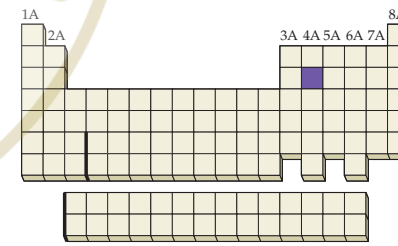
El carburo de hierro (Fe_3C, cementita o cohenita) es un componente importante del acero; el carburo de silicio (SiC) es el abrasivo industrial llamado carborundum. El SiC es casi tan duro y posee estructura semejante a la del diamante, con átomos de Si y C alternados.

PROBLEMA 19.5 El cianuro de hidrógeno, HCN, es una molécula lineal triatómica. Dibuje su estructura electrónica de puntos e indique cuáles orbitales híbridos usa el átomo de carbono.

PROBLEMA 19.6 El equilibrio entre la oxihemoglobina y la carboxihemoglobina parece indicar un método para tratar casos moderados de envenenamiento con monóxido de carbono. Explique por qué.

19.7 | SILICIO

El silicio es un sólido duro, gris y semiconductor que funde a 1410 °C. Se cristaliza en estructura parecida al diamante, pero no forma un alótropo como el grafito por el traslape deficiente de los orbitales π del silicio. En la naturaleza el silicio se encuentra por lo general combinado con oxígeno en SiO_2 y en varios silicatos minerales. Se obtiene en forma elemental por reducción de arena de sílice con coque (C) en un horno eléctrico:



$$SiO_2(l) + 2\,C(s) \xrightarrow{Calor} Si(l) + 2\,CO(g)$$

El silicio que se utiliza para fabricar semiconductores sólidos, como transistores, chips de computadora y celdas solares, debe ser ultrapuro, con menos del 10^{-7}% de impurezas (una parte por mil millones). Para aplicaciones electrónicas, el silicio se purifica convirtiéndolo a $SiCl_4$, un líquido volátil (p eb 58 °C), que se puede separar de las impurezas por destilación fraccionada y después se regresa a silicio elemental por reducción con hidrógeno:

$$Si(s) + 2\,Cl_2(g) \longrightarrow SiCl_4(l)$$
$$SiCl_4(g) + 2\,H_2(g) \xrightarrow{Calor} Si(s) + 4\,HCl(g)$$

El silicio se sigue purificando con un proceso llamado **refinación por zonas** (figura 19.4a), donde un calentador funde una zona angosta de una barra de silicio. Como las impurezas son más solubles en la fase líquida que en la sólida, se concentran en la zona fundida. A medida que el calentador recorre lentamente la barra, el silicio ultrapuro se cristaliza en la orilla trasera de la zona fundida y las impurezas son arrastradas hasta el extremo de la barra. La figura 19.4b ilustra algunas muestras de silicio ultrapuro.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
QUITO




b)

Rodajas de silicio para producir los chips del circuito integrado que se encuentran en los aparatos electrónicos.

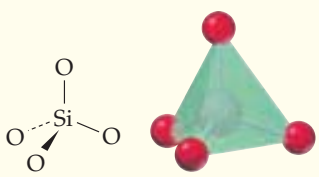
FIGURA 19.4
a) Purificación del silicio por refinación por zonas. **b)** Una barra de silicio ultrapuro y rodajas de silicio cortadas de la barra.



▲ El mineral zircón ($ZrSiO_4$) es una gema relativamente poco costosa.

Silicatos Un 90% de la corteza terrestre está formada por silicatos, compuestos iónicos que contienen oxoaniones de silicio con cationes como Na^+, K^+, Mg^{2+} o Ca^{2+}, que balancean la carga negativa de los aniones. Como se observa en la figura 19.5, la estructura básica de los silicatos es el tetraedro de SiO_4, una unidad que se presenta como ion ortosilicato simple (SiO_4^{4-}) en el mineral zircón, $ZrSiO_4$. Si dos tetraedros de SiO_4 comparten un átomo de O, resulta el anión disilicato, $Si_2O_7^{6-}$, que se encuentra en el $Sc_2Si_2O_7$.

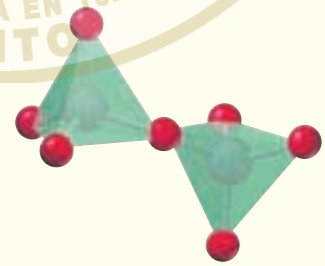
Los aniones simples, como el SiO_4^{4-} y el $Si_2O_7^{6-}$, son relativamente raros en los silicatos minerales. Son más comunes los aniones más grandes, donde dos o más átomos de oxígeno forman puentes entre átomos de Si dando lugar a anillos, cadenas, capas y estructuras tridimensionales extendidas. Al compartir dos átomos de oxígeno por tetraedro de SiO_4, se originan aniones cíclicos, como el $Si_6O_{18}^{12-}$, o aniones de cadena infinita, con unidades repetidas de $Si_2O_8^{4-}$ (figura 19.6). El anión cíclico $Si_6O_{18}^{12-}$ existe en el mineral



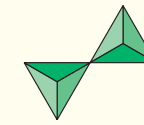
Perspectiva del anión SiO_4^{4-} que muestra la forma tetraédrica de la unidad estructural SiO_4.



Se usa un tetraedro como representación abreviada del anión SiO_4^{4-}. Un átomo de oxígeno está en cada vértice del tetraedro y el átomo de Si está en el centro.



Perspectiva del anión $Si_2O_7^{6-}$.



Representación abreviada del anión $Si_2O_7^{6-}$. El vértice que comparten los dos tetraedros representa un átomo de oxígeno compartido.

FIGURA 19.5
Aniones SiO_4^{4-} y $Si_2O_7^{6-}$, así como sus representaciones abreviadas.

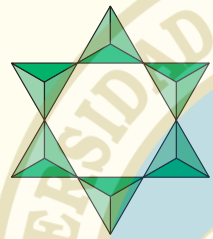
berilo ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) y en la gema esmeralda, en la que un 2% del Al^{3+} está sustituido por cationes de Cr^{3+} de color verde. Los aniones en cadena se encuentran en minerales como el diópsido o piroxena, $CaMgSi_2O_6$.



a) Esmeralda; es un berilo verde ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) con un 2% de iones Cr^{3+} que sustituyen al Al^{3+}

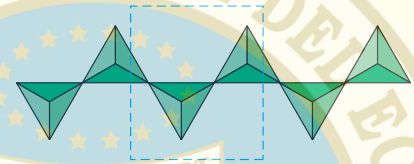


b) Piroxena ($CaMgSi_2O_6$)



c) El anión cíclico $Si_6O_{18}^{12-}$ en el berilo

El número de cargas negativas en la unidad repetida $Si_2O_6^{4-}$ es igual al número de átomos de oxígeno terminales (no compartidos) en esa unidad (cuatro).



Unidad repetida, $Si_2O_6^{4-}$

d) El anión $(Si_2O_6^{4-})_n$ forma una cadena infinita en la piroxena.

FIGURA 19.6
Muestras de los silicatos minerales esmeralda y piroxena, así como de las estructuras de sus aniones.

Como se ve en la figura 19.7, al compartir más átomos de oxígeno se forman aniones de cadena doble $(Si_4O_{11}^{6-})_n$, como los que se encuentran en los asbestos minerales, como la tremolita, $Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$, y se extienden infinitamente en capas bidimensionales de aniones $(Si_4O_{10}^{4-})$ que se encuentran en minerales arcillosos, como micas y talco, $Mg_3(OH)_2(Si_4O_{10})$. El asbesto es fibroso, como se ve en la figura, porque los enlaces iónicos entre las cadenas de aniones silicato y los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} entre las cadenas los sujetan en forma relativamente débil y se rompen con facilidad. De igual modo, la mica es laminar porque los enlaces iónicos entre las capas bidimensionales de aniones y los cationes metálicos intercalados son mucho más débiles que los enlaces covalentes Si–O en el interior de las capas de aniones.

Si en la capa de aniones de la figura 19.7d), éstos se encuentran apilados uno sobre otro y comparten los átomos terminales de oxígeno, se obtiene una estructura tridimensional que se extiende al infinito, en la que los cuatro átomos de oxígeno de cada tetraedro de SiO_4 son compartidos entre dos átomos de Si, formando la sílice (SiO_2). El mineral cuarzo es una de las muchas formas cristalinas de SiO_2.

La sustitución parcial del Si^{4+} en el SiO_2 con Al^{3+} produce los aluminosilicatos llamados feldespatos, que son los minerales más abundantes de todos. Un ejemplo es la ortoclasa, $KAlSi_3O_8$, con estructura tridimensional como la del SiO_2. El armazón $(AlSi_3O^{8-})_n$ consiste en tetraedros de SiO_4 y AlO_4, que comparten sus cuatro vértices con tetraedros vecinos. El catión K^+ balancea la carga negativa. En los aluminosilicatos llamados zeolitas, los tetraedros de SiO_4 y AlO_4 están unidos formando una estructura abierta de red tridimensional, con huecos unidos por canales. Como sólo pueden entrar moléculas pequeñas a esos canales, las zeolitas funcionan como filtros o cribas moleculares para separar moléculas pequeñas de otras mayores. También se utilizan como catalizadores en muchos procesos industriales, que incluyen la fabricación de la gasolina.

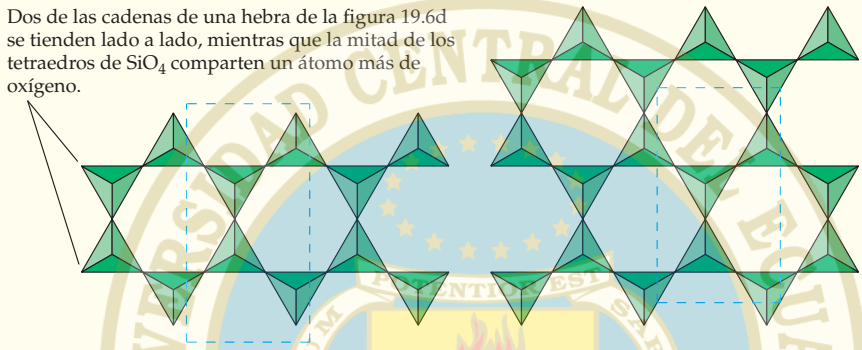


a) El asbesto es un mineral fibroso, por su estructura en cadena.



b) La mica se rompe en láminas delgadas, por su estructura bidimensional estratificada.

Dos de las cadenas de una hebra de la figura 19.6d se tienden lado a lado, mientras que la mitad de los tetraedros de SiO_4 comparten un átomo más de oxígeno.



Unidad repetida, $Si_4O_{11}^{6-}$

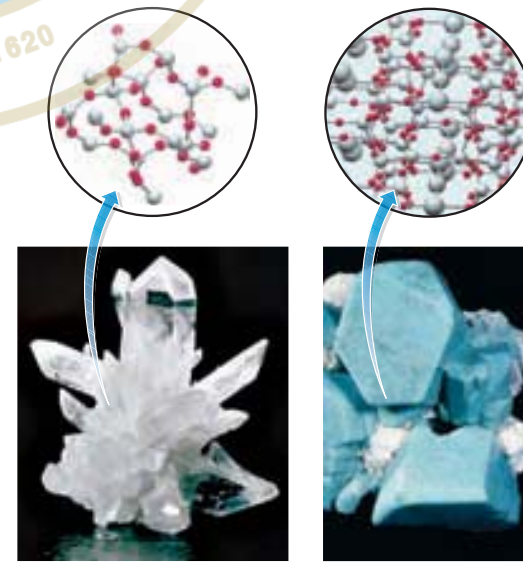
c) El anión $(Si_4O_{11}^{6-})_n$ de doble hebra, en los asbestos minerales.

Unidad repetida, $Si_4O_{10}^{4-}$

d) Las capas de aniones $(Si_4O_{10}^{4-})_n$ en la mica se forman compartiendo tres átomos de oxígeno por tetraedro de SiO_4.

El número de cargas negativas de cada unidad repetida es igual al número de átomos de oxígeno terminales en esa unidad.

FIGURA 19.7
Muestras de asbesto y mica, así como de las estructuras de sus aniones.



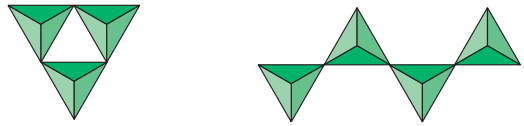
a) Cuarzo **b)** Ortoclasa

► **a)** El cuarzo cristalino puro, una forma de SiO_2, es incoloro. **b)** La ortoclasa, $KAlSi_3O_8$, tiene una estructura similar a la del SiO_2.

EJEMPLO RESUELTO DE CONCEPTO CLAVE 19.3

INTERPRETACIÓN DE LAS REPRESENTACIONES DE ANIONES SILICATO

Las siguientes figuras representan aniones silicato. ¿Cuál es la fórmula? ¿Cuál es la carga de cada anión?



a) b)

ESTRATEGIA

Cada tetraedro representa una unidad estructural SiO_4, con un átomo de Si en el centro del tetraedro y un átomo de oxígeno en cada vértice. Cada átomo de oxígeno terminal (no compartido) necesita un electrón para completar su octeto, por lo que su carga es 1−. Cada átomo de oxígeno puente (compartido) completa su octeto al formar enlaces con dos átomos de Si, y así queda eléctricamente neutro. Para determinar el número de átomos de Si en la fórmula, hay que contar el número de tetraedros. Para determinar el número de átomos de oxígeno, hay que contar el número de vértices (compartidos o no). Para determinar la carga del anión, hay que contar el número de vértices no compartidos.

SOLUCIÓN

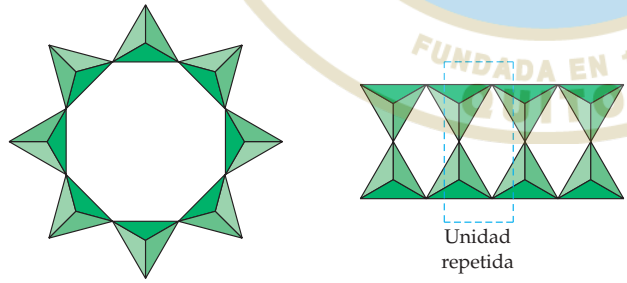
a) Hay tres tetraedros en la figura, con tres vértices compartidos y seis vértices no compartidos (nueve en total). En consecuencia, el anión es $Si_3O_9^{6-}$.

b) Hay cuatro tetraedros en la figura, con tres vértices compartidos y 10 vértices no compartidos (13 en total). Por consiguiente, el anión es $Si_4O_{13}^{10-}$.

COMPROBACIÓN

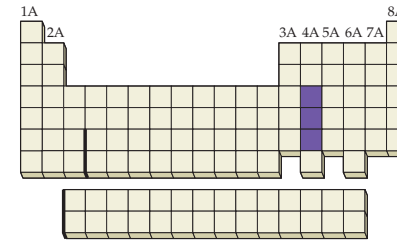
Se puede comprobar la carga en un anión silicato asignándole los estados acostumbrados de oxidación, de 4+ al silicio y 2− al oxígeno. Así, la carga del anión **a)** debe ser (3)(4) + 9(−2) = −6, y la carga del anión b) debe ser (4)(4) + 13(−2) = −10.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 19.7 Las siguientes figuras representan aniones silicato. ¿Cuál es la fórmula y cuál la carga del anión en a) y en la unidad repetida de la cadena de aniones en b)?



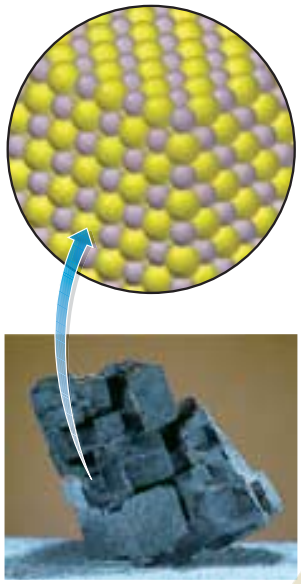
a) b)

19.8 GERMANIO, ESTAÑO Y PLOMO



Las abundancias del germanio (0.0005%), el estaño (0.0002%) y el plomo (0.0013%) en la corteza terrestre son relativamente bajas, aunque el estaño y el plomo están concentrados en depósitos de minerales de donde se pueden extraer con facilidad. El estaño se obtiene del mineral casiterita (SnO_2), al reducir el óxido puro con carbón:

$$SnO_2(s) + 2\,C(s) \xrightarrow{\text{Calor}} Sn(l) + 2\,CO(g)$$



▲ Muestra de galena (PbS).

El estaño se usa como capa protectora en el acero para fabricar la hojalata, y es componente importante de aleaciones como el bronce (10% Sn, 90% Cu), el pewter (90% Sn, con Cu y Sb) y en la soldadura de estaño (33% Sn, 67% de Pb).

El plomo se obtiene de su mineral galena (PbS), tostando el sulfuro en aire y reduciendo el PbO resultante con monóxido de carbono en un horno:

$$2\,PbS(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,PbO(s) + 2\,SO_2(g)$$

$$PbO(s) + CO(g) \longrightarrow Pb(l) + CO_2(g)$$

Con el plomo se fabrican tubos, cables y, lo más importante, electrodos para acumuladores (sección 17.9).

Aunque el estaño y el plomo se conocen desde hace más de 5000 años, el germanio fue descubierto, en 1886, por C. A. Winkler, en Alemania. En realidad, el germanio era uno de los "huecos" de la tabla periódica de Mendeleev (figura 5.2, página 148). Se usa para fabricar transistores y vidrios especiales para aparatos de rayos infrarrojos.

Las propiedades físicas de los elementos más pesados del grupo 4A muestran muy bien la transición gradual del carácter semimetálico al metálico. El germanio es un semiconductor con punto de fusión relativamente alto, con la misma estructura cristalina que el diamante y el silicio. El estaño existe en dos formas alotrópicas: la normal, plateada, llamada estaño blanco, y una frágil, semiconductora con la estructura del diamante, llamada estaño gris. El estaño blanco es la forma estable a temperatura ambiente, pero cuando se guarda durante largo tiempo a temperaturas menores que la de transición, de 13 °C, se descompone lentamente y forma el estaño gris, un fenómeno que se conoce como "enfermedad del estaño".

$$\text{Estaño blanco} \underset{}{\overset{13\ ^\circ C}{\rightleftharpoons}} \text{Estaño gris}$$

El estaño blanco y el plomo son metales suaves, maleables y de bajo punto de fusión. En el plomo sólo se encuentra la forma metálica.



Germanio

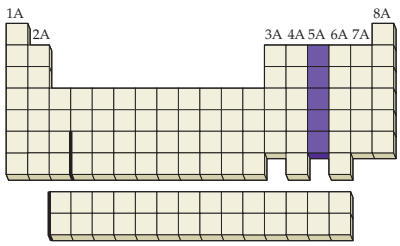


Estaño



Plomo

19.9 | ELEMENTOS DEL GRUPO 5A



Los elementos del grupo 5A son el nitrógeno, el fósforo, el arsénico, el antimonio y el bismuto. Como se ve en la tabla 19.5, esos elementos muestran las tendencias esperadas en el tamaño atómico creciente, energía de ionización decreciente y electronegatividad decre-

TABLA 19.5 Propiedades de los elementos del grupo 5A

Propiedad	Nitrógeno	Fósforo	Arsénico	Antimonio	Bismuto
Configuración de los electrones de valencia	$2s^2\,2p^3$	$3s^2\,3p^3$	$4s^2\,4p^3$	$5s^2\,5p^3$	$6s^2\,6p^3$
Punto de fusión (°C)	−210	44*	614†	631	271
Punto de ebullición (°C)	−196	280		1587	1564
Radio atómico (pm)	75	110	120	140	150
Primera energía de ionización (kJ/mol)	1402	1012	947	834	703
Electronegatividad	3.0	2.1	2.0	1.9	1.9

*Fósforo blanco
† Se sublima

ciente al bajar por este grupo del N al Bi. En consecuencia, el carácter metálico aumenta en el mismo orden: el N y el P son no metales típicos, el As y el Sb son semimetales y el Bi es un metal. Así, el nitrógeno es una sustancia gaseosa formada por moléculas de N2, pero el bismuto es un sólido plateado cuya estructura es tridimensional extendida. El carácter metálico creciente de los elementos más pesados también se ve en las propiedades ácido-base de sus óxidos. La mayoría de los óxidos de nitrógeno y de fósforo son ácidos, los óxidos de arsénico y antimonio son anfóteros, y el Bi_2O_3 es básico.



Arsénico



Bismuto



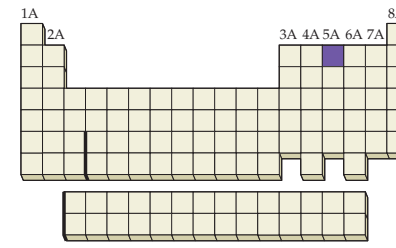
Antimonio

La configuración de los electrones de valencia de los elementos del grupo 5A es $ns^2\,np^3$. Tienen un estado máximo de oxidación de 5+ en compuestos como HNO_3 y PF_5, en los que comparten los cinco electrones de valencia con un elemento más electronegativo. Muestran un estado de oxidación mínimo de 3^- en compuestos como el NH_3 y el PH_3, donde comparten tres electrones de valencia con un elemento menos electronegativo. El estado 3^- también está en compuestos iónicos como el Li_3N y el Mg_3N_2, que contienen el anión N^{3-}.

El nitrógeno y el fósforo son excepcionales, porque exhiben todos los estados de oxidación desde 3^- hasta 5+. Para el arsénico y el antimonio, los estados de oxidación más importantes son 3+, como en el $AsCl_3$, el As_2O_3 y el H_3AsO_3, y 5+, como en el AsF_5, el As_2O_5 y el H_3AsO_4. El estado de oxidación 5+ se vuelve cada vez menos estable del As al Bi, pasando por el Sb. Otra indicación del carácter metálico creciente al descender por el grupo es la existencia de cationes Sb^{3+} y Bi^{3+} en sales como $Sb_2(SO_4)_3$ y $Bi(NO_3)_3$. En contraste, no se han encontrado cationes simples en compuestos del N o el P.

Las abundancias naturales del As, el Sb y el Bi en la corteza terrestre son bajas, de aproximadamente 0.0002% para el As y de 0.00002% para el Sb y el Bi. Los tres elementos se encuentran en sulfuros minerales y se usan para fabricar diversas aleaciones. El arsénico también se emplea en la preparación de plaguicidas y semiconductores como el GaAs. Los compuestos de bismuto están presentes en productos farmacéuticos como el Pepto-Bismol.

19.10 NITRÓGENO



El nitrógeno es un gas incoloro, inodoro e insípido que forma el 78% en volumen de la atmósfera terrestre. Ya que el nitrógeno (p eb = −196 °C) es el componente más volátil del aire líquido, se separa del oxígeno, que es menos volátil (p eb = −183 °C), y del argón (p eb = −186 °C) por destilación fraccionada. Como se ve en la tabla 19.1 de la página 770, la producción anual de nitrógeno en Estados Unidos es de 36.8 millones de toneladas, mayor que la de cualquier otra sustancia química industrial, excepto el ácido sulfúrico. El nitrógeno gaseoso se utiliza como atmósfera inerte protectora en procesos de manufactura, mientras que en estado líquido se usa como refrigerante. Sin embargo, el uso más

importante del nitrógeno es en el proceso Haber para la fabricación de amoniaco, que se utiliza en los fertilizantes nitrogenados.

En la mayoría de las condiciones, la molécula de N_2 es inerte, porque se requiere una gran energía para romper su fuerte triple enlace nitrógeno-nitrógeno:

$$:N\equiv N: \longrightarrow 2\ :\dot{N}\cdot \qquad \Delta H = 945\ kJ$$

El resultado es que las reacciones donde interviene el N_2 tienen con frecuencia una gran energía de activación y/o una constante de equilibrio desfavorable. Por ejemplo, el N_2 y el O_2 no se combinan para formar óxido nítrico a 25 °C, porque la constante de equilibrio para la reacción es 4.5×10^{-31}:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) \qquad \Delta H° = 180.5\ kJ;\ K_c = 4.5 \times 10^{-31} \text{ a } 25\ °C$$

Recuerde...

La dependencia entre la temperatura y la constante de equilibrio K es función del signo de $\Delta H°$ para la reacción. **Para una reacción endotérmica ($\Delta H° > 0$), K aumenta cuando T lo hace**. Para una reacción exotérmica ($\Delta H° < 0$), K disminuye cuando T aumenta. (Sección 13.9)

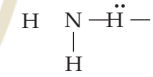
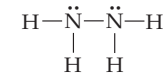
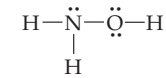
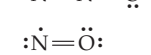
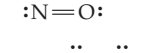
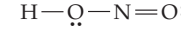
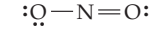
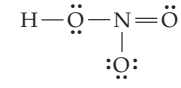
Sin embargo, a mayores temperaturas la reacción sí se efectúa, porque es endotérmica, y **el equilibrio se desplaza hacia la derecha al aumentar la temperatura** (sección 13.9). En realidad, la formación de NO a alta temperatura a partir del aire en los motores de automóvil es una gran fuente de contaminación atmosférica. El N_2 y el O_2 atmosféricos también reaccionan formando NO durante las tormentas eléctricas, donde los relámpagos aportan la energía necesaria para la reacción, la cual es muy endotérmica.

El nitrógeno reacciona con H_2 en el proceso Haber de síntesis de NH_3, pero la reacción requiere elevadas temperaturas, altas presiones y un catalizador (secciones 13.8 a 13.10):

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \xrightarrow[\text{catalizador Fe/}K_2O/Al_2O_3]{400-500\ °C,\ 130-300\ atm} 2\ NH_3(g)$$

Es conveniente clasificar a los compuestos nitrogenados por su estado de oxidación, como se muestra la tabla 19.6.

TABLA 19.6 Estados de oxidación y compuestos representativos del nitrógeno

Estado de oxidación	Compuesto	Fórmula	Estructuras electrónicas de puntos
3−	Amoniaco	NH_3	
2−	Hidrazina	N_2H_4	
1−	Hidroxilamina	NH_2OH	
1+	Óxido nitroso	N_2O	
2+	Óxido nítrico	NO	
3+	Ácido nitroso	HNO_2	
4+	Dióxido de nitrógeno	NO_2	
5+	Ácido nítrico	HNO_3	



Amoniaco

Compuestos nitrogenados

Amoniaco La síntesis del amoniaco, por el proceso Haber, resulta de gran utilidad para iniciar el estudio de la química del nitrógeno, porque el amoniaco es la materia prima en

la síntesis industrial de compuestos nitrogenados importantes como el ácido nítrico. El amoniaco se usa en agricultura como fertilizante y es el compuesto de nitrógeno más importante en la industria.

El amoniaco es un gas incoloro de olor penetrante, formado por moléculas polares trigonales piramidales de NH_3 con un par solitario de electrones en el átomo de N. Debido a los puentes de hidrógeno (sección 10.2), el NH_3 gaseoso es extremadamente soluble en agua y se condensa con facilidad dando lugar a NH_3 líquido, que hierve a −33 °C. Como el agua, el amoniaco líquido es un disolvente excelente para los compuestos iónicos. También disuelve metales alcalinos, como se mencionó en la sección 6.9.

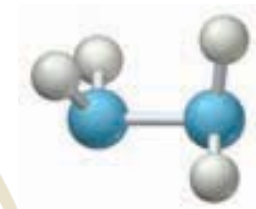
Como el amoniaco es una base de Brønsted-Lowry, sus disoluciones acuosas son débilmente alcalinas:

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac) \qquad K_b = 1.8 \times 10^{-5}$$

De la neutralización del amoniaco acuoso con ácidos se obtienen las sales de amonio, cuya solubilidad se parece a la de los metales alcalinos.

Hidrazina Se puede considerar que la hidrazina (H_2NNH_2) es un derivado del NH_3, donde un grupo amino (NH_2) sustituye a un átomo de H. Se puede preparar mediante la reacción del amoniaco con una disolución básica de hipoclorito de sodio, NaOCl:

$$2\,NH_3(ac) + OCl^-(ac) \longrightarrow N_2H_4(ac) + H_2O(l) + Cl^-(ac)$$



Hidrazina

Quizás el lector haya oído que nunca deben mezclarse limpiadores domésticos, porque llegan a ocasionar reacciones exotérmicas, o pueden dar lugar a productos peligrosos. Un ejemplo es la formación de hidrazina cuando se mezclan amoniaco y blanqueadores con hipoclorito.

La hidrazina pura es un líquido venenoso, incoloro, que huele como el amoniaco, se congela a 2 °C y hierve a 114 °C. Es violentamente explosiva en presencia de aire u otros agentes oxidantes; se usa como combustible en cohetes. Por ejemplo, el módulo de alunizaje Apolo utilizó un combustible formado por hidrazina y un derivado de ésta, junto con tetraóxido de dinitrógeno (N_2O_4) como oxidante. La reacción, altamente exotérmica, es

$$2\,N_2H_4(l) + N_2O_4(l) \longrightarrow 3\,N_2(g) + 4\,H_2O(g) \qquad \Delta H° = -1049\ \text{kJ}$$

La hidrazina se puede manejar con seguridad en disoluciones acuosas, donde se comporta como una base débil ($K_b = 8.9 \times 10^{-7}$), y es un agente reductor versátil. Por ejemplo, reduce al Fe^{3+} a Fe^{2+}, al I_2 a I^- y al Ag^+ a Ag metálica.

Óxidos de nitrógeno El nitrógeno forma muchos óxidos, pero sólo describiremos tres: óxido nitroso (monóxido de dinitrógeno, N_2O), óxido nítrico (monóxido de nitrógeno, NO) y dióxido de nitrógeno (NO_2). En los capítulos 12 y 13 ya hablamos del N_2O_5 y del N_2O_4.

El óxido nitroso (N_2O) es un gas incoloro, de olor dulce, que se obtiene cuando se calienta suavemente el nitrato de amonio fundido a unos 270 °C. (El calentamiento intenso llega a causar una explosión.)



Óxido nitroso

$$NH_4NO_3(l) \xrightarrow{\text{Calor}} N_2O(g) + 2\,H_2O(g)$$

Se le llama "gas hilarante", porque dosis pequeñas causan intoxicaciones leves e hilaridad; además, se usa como anestésico dental y es un propelente para dosificar crema batida.

El óxido nítrico (NO) es un gas incoloro que en el laboratorio se obtiene haciendo reaccionar cobre metálico con ácido nítrico diluido:



Óxido nítrico

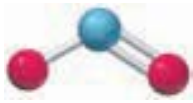
$$3\,Cu(s) + 2\,NO_3^-(ac) + 8\,H^+(ac) \longrightarrow 3\,Cu^{2+}(ac) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l)$$

Como describiremos después, el NO se prepara en grandes cantidades por oxidación catalítica del amoniaco, como primer paso en la síntesis industrial del ácido nítrico. El óxido nítrico también tiene importancia en muchos procesos biológicos, donde ayuda a transmitir mensajes entre las células nerviosas y mata bacterias perjudiciales. Asimismo, ayuda a proteger al corazón de concentraciones insuficientes de oxígeno, al dilatar los vasos sanguíneos. En fecha muy reciente, se ha visto que el medicamento nitroglicerina, usado desde hace mucho para aliviar los dolores de angina de pecho, es una fuente de

NO, que a la vez dilata las arterias obstruidas. De igual manera, el óxido nítrico desempeña un papel en el control de las erecciones del pene; el medicamento Viagra dispara la liberación de NO y aumenta el flujo de la sangre hacia el miembro.

El dióxido de nitrógeno, NO_2, es un gas marrón, muy tóxico, que se forma rápidamente al exponer óxido nítrico al aire (figura 19.8):

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$



Dióxido de nitrógeno

También el NO_2 se produce cuando reacciona cobre con ácido nítrico concentrado:

$$Cu(s) + 2\,NO_3^-(ac) + 4\,H^+(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2\,NO_2(g) + 2\,H_2O(l)$$



El óxido nítrico es un gas incoloro.

El NO se vuelve café al contacto con el aire, porque se oxida rápidamente a NO_2.

El cobre reacciona con HNO_3, concentrado formando vapores perjudiciales de NO_2. color marrón. El color azul de la disolución se debe a los iones Cu^{2+}.

FIGURA 19.8
Óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO_2).

Como el NO_2 tiene un número impar de electrones (23) y es paramagnético, tiende a dimerizar y origina N_2O_4 incoloro y diamagnético, donde los electrones no apareados de dos moléculas de NO_2 se acoplan y forman un enlace N–N:

$$\underset{\text{Café}}{O_2N\cdot} + \cdot NO_2 \rightleftharpoons \underset{\text{Incoloro}}{O_2N{-}NO_2} \qquad \Delta H^\circ = -57.2\ \text{kJ}$$

En fase gaseosa, el NO_2 y el N_2O_4 están en equilibrio. Como la formación del dímero es exotérmica, el N_2O_4 predomina a menores temperaturas y el NO_2 predomina a mayores temperaturas. Así, el color de la mezcla se desvanece al enfriar y se oscurece al calentar, como se vio en la figura 13.13 (página 525).



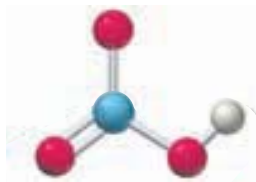
Ácido nitroso

Ácido nitroso El dióxido de nitrógeno reacciona con agua y forma una mezcla de ácido nitroso (HNO_2) y ácido nítrico (HNO_3):

$$2\,NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_2(ac) + H^+(ac) + NO_3^-(ac)$$

Ésta es una reacción de dismutación en la que el nitrógeno pasa del estado de oxidación 4+ en el NO_2 al estado 3+ en el HNO_2, así como al estado 5+ en el HNO_3. El ácido nitroso es un ácido débil ($K_a = 4.5 \times 10^{-4}$), que tiende a dismutar y origina óxido nítrico y ácido nítrico. No se ha aislado en forma de compuesto puro:

$$3\,HNO_2(ac) \rightleftharpoons 2\,NO(g) + H_3O^+(ac) + NO_3^-(ac)$$



Ácido nítrico

Ácido nítrico El ácido nítrico, uno de los ácidos inorgánicos más importantes, se usa sobre todo para fabricar el fertilizante nitrato de amonio; también se utiliza en la fabricación de explosivos, plásticos y colorantes. La producción anual de HNO_3 en Estados Unidos es, aproximadamente, de 7 millones de toneladas.

El ácido nítrico se produce industrialmente con el **proceso Ostwald**, que consiste en **1.** oxidación del amoniaco con aire para obtener óxido nítrico a unos 850 °C, sobre un catalizador de platino-rodio; **2.** oxidación rápida del óxido nítrico a dióxido de nitrógeno, y **3.** dismutación del NO_2 en agua:

$$1)\quad 4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \xrightarrow[\text{catalizador Pt/Rh}]{850\ ^\circ C} 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$$

$$2)\quad 2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$

$$3)\quad 3\,NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,HNO_3(ac) + NO(g)$$

Por destilación del HNO_3 acuoso resultante se elimina algo del agua y se obtiene ácido nítrico concentrado (15 M), una mezcla de HNO_3-H_2O que contiene 68.5% en masa de HNO_3.

Se requiere seguir eliminando agua para obtener ácido nítrico puro, un líquido incoloro que hierve a 83 °C. En el laboratorio, el ácido nítrico concentrado suele tener un color amarillo-café, debido a la presencia de una pequeña cantidad de NO_2, producido por su descomposición en pequeña proporción:

$$4\,HNO_3(ac) \longrightarrow 4\,NO_2(ac) + O_2(g) + 2\,H_2O(l)$$

El ácido nítrico es un ácido fuerte, en esencia disociado 100% en disolución acuosa. También es un agente oxidante fuerte, como lo indican sus valores elevados y positivos de $E°$ para la reducción a estados de menor número de oxidación:

$$NO_3^-(ac) + 2\,H^+(ac) + e^- \longrightarrow NO_2(g) + H_2O(l) \qquad E° = 0.79\ V$$

$$NO_3^-(ac) + 4\,H^+(ac) + 3\,e^- \longrightarrow NO(g) + 2\,H_2O(l) \qquad E° = 0.96\ V$$

Así, el ácido nítrico es un oxidante más fuerte que el $H^+(ac)$ y logra oxidar metales relativamente inertes, como el cobre y la plata, que no son oxidados por el HCl acuoso. El producto de reducción del HNO_3, en una determinada reacción, depende de la naturaleza del agente reductor y de las condiciones de reacción. Ya vimos, por ejemplo, que el cobre reduce al HNO_3 diluido a NO y al HNO_3 concentrado a NO_2.

Un agente oxidante todavía más fuerte que el HNO_3 es el *agua regia*, mezcla de HCl y HNO_3 concentrados, en relación volumétrica de 3:1. El agua regia puede oxidar a metales inertes como el oro, que no reaccionan con HCl ni con HNO_3 por separado:

$$Au(s) + 3\,NO_3^-(ac) + 6\,H^+(ac) + 4\,Cl^-(ac) \longrightarrow AuCl_4^-(ac) + 3\,NO_2(g) + 3\,H_2O(l)$$

El ion NO_3^- es el agente oxidante, mientras el Cl^- facilita la reacción al convertir el producto de oxidación de Au(III) al ion complejo $AuCl_4^-$.

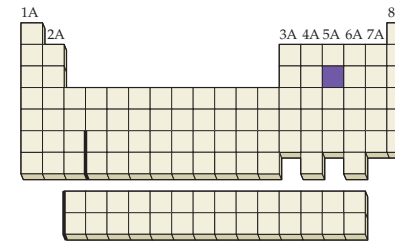


▲ ¿Por qué el ácido nítrico concentrado recién preparado (izquierda) se vuelve amarillo-café con el tiempo (derecha)?

▶ **PROBLEMA 19.8** Para las moléculas de la tabla 19.6 que deben describirse como híbridos de resonancia, dibuje estructuras de resonancia de Lewis, asigne cargas formales e indique cuál o cuáles estructuras de resonancia son las más importantes. También indique cuáles de las moléculas de esa tabla son paramagnéticas.

19.11 FÓSFORO

El fósforo es el elemento más abundante del grupo 5A, forma el 0.10% en masa de la corteza terrestre. Se encuentra en rocas fosfóricas, que en su mayor parte son fosfato de calcio, $Ca_3(PO_4)_2$, y en la fluorapatita, $Ca_5(PO_4)_3F$. Las apatitas son minerales de fosfato con la fórmula $3Ca_3(PO_4)_2{}^-CaX$, donde X^- suele ser F^- u OH^-. El fósforo también es importante en los sistemas vivos y es el sexto elemento más abundante en el cuerpo humano (figura 19.1). Nuestros huesos son principalmente de $Ca_3(PO_4)_2$, y el esmalte dental es hidroxiapatita casi puro, $Ca_5(PO_4)_3OH$. Los grupos fosfato también son parte integral de los ácidos nucleicos ADN y ARN, las moléculas que pasan la información genética de una generación a otra (véase la sección 24.11).



El fósforo elemental se produce en la industria calentando roca fosfórica, coque y arena sílica a unos 1500 °C en un horno eléctrico. Se pueden representar las reacciones mediante la siguiente ecuación simplificada:

$$2\,Ca_3(PO_4)_2(s) + 10\,C(s) + 6\,SiO_2(s) \longrightarrow P_4(g) + 10\,CO(g) + 6\,CaSiO_3(l)$$

Para condensar el fósforo, los productos gaseosos de la reacción se hacen pasar por agua. El fósforo se usa para fabricar ácido fosfórico, una de las 10 sustancias industriales más importantes (tabla 19.1).

El fósforo existe en dos formas alotrópicas comunes: el fósforo blanco y el fósforo rojo (figura 19.9). El fósforo blanco es la forma que se obtiene de las síntesis industriales y es un sólido blanco tóxico ceroso, que contiene moléculas discretas de P_4 tetraédrico. En contraste, el fósforo rojo no es tóxico y su estructura es polimérica.

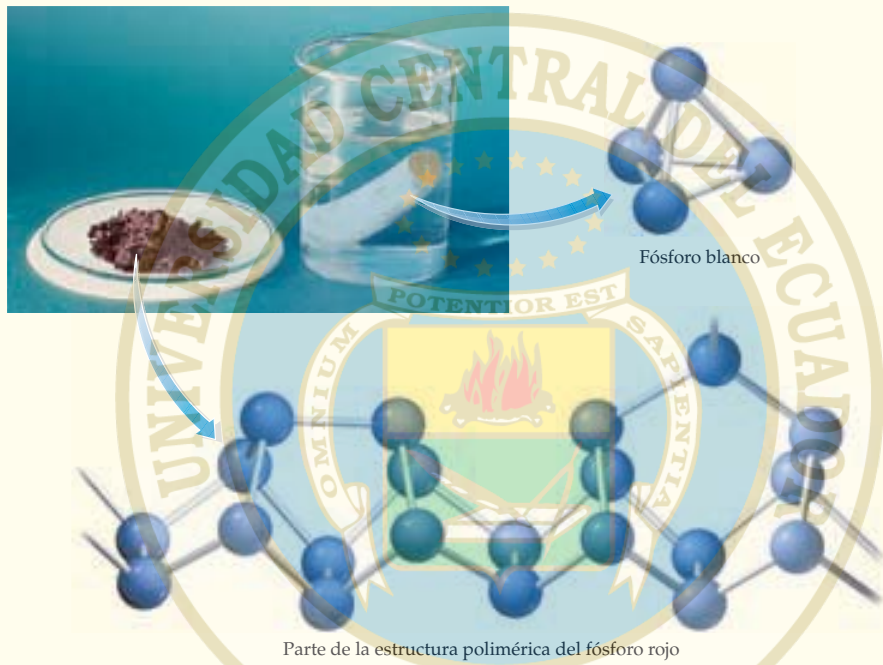
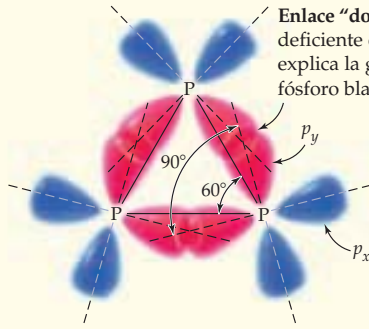


FIGURA 19.9
Fósforo rojo (izquierda) y fósforo blanco conservado bajo agua (derecha).

Como es de esperarse para un sólido molecular que contiene moléculas pequeñas no polares, el fósforo blanco tiene bajo punto de fusión (44 °C) y es soluble en disolventes no polares como el disulfuro de carbono, CS_2. Es muy reactivo y arde al exponerlo al aire, por lo que se conserva bajo agua. Cuando el fósforo blanco se calienta en ausencia de aire, a unos 300 °C, se convierte en fósforo rojo, que es más estable. Por su estructura polimérica, el fósforo rojo cuenta con un mayor punto de fusión, −600 °C; además, es menos soluble y reactivo que el fósforo blanco; no se enciende por contacto con el aire (figura 19.9).

La gran reactividad del fósforo blanco se debe a un enlace inusual que produce tensiones considerables en las moléculas de P_4. Si cada átomo de P utiliza tres orbitales 3*p* para dar lugar a tres enlaces P–P, todos los ángulos de enlace deberían ser de 90°. Sin embargo, en la geometría del P_4 se requiere que todos los enlaces tengan ángulos de 60°, lo que significa que los orbitales *p* no se pueden traslapar de frente. El resultado es que los enlaces P–P están "doblados", son relativamente débiles y son muy reactivos (figura 19.10).



Enlace "doblado": El traslape deficiente de los enlaces doblados explica la gran reactividad del fósforo blanco.

FIGURA 19.10
Una cara triangular equilátera de una molécula tetraédrica de P_4, que muestra los ángulos de enlace de 60° y los ángulos de 90°, entre los orbitales *p*.

Compuestos del fósforo

Como el nitrógeno, el fósforo forma compuestos en todos los estados de oxidación, desde 3− hasta 5+, aunque los más comunes son el estado 3+, como en el PCl_3, el P_4O_6 y el H_3PO_3, y el estado 5+, como en el PCl_5, P_4O_{10} y H_3PO_4. En comparación con el nitrógeno, es más probable encontrar al fósforo en un estado de oxidación positivo en virtud de su menor electronegatividad (tabla 19.5, página 786).

Fosfina La fosfina (PH_3) es un gas incoloro, extremadamente venenoso y el hidruro más simple del fósforo. Al igual que el NH_3, la fosfina posee una estructura piramidal trigonal y el átomo del grupo 5A tiene un estado de oxidación 3−. Sin embargo, a diferencia del NH_3, sus disoluciones acuosas son neutras, lo que significa que la PH_3 es mal aceptor de protones. De acuerdo con la baja electronegatividad del fósforo, la fosfina se oxida con facilidad, se quema en el aire y forma ácido fosfórico:

$$PH_3(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow H_3PO_4(l)$$



Fosfina

Halogenuros de fósforo El fósforo reacciona con todos los halógenos, con los que forma halogenuros de fósforo(III), PX_3, o halogenuros de fósforo(V), PX_5 (X = F, Cl, Br o I), lo que depende de las cantidades relativas de los reactivos:

$$\text{Cantidad limitada de } X_2\text{:}\quad P_4 + 6\,X_2 \longrightarrow 4\,PX_3$$
$$\text{Exceso de } X_2\text{:}\quad P_4 + 10\,X_2 \longrightarrow 4\,PX_5$$



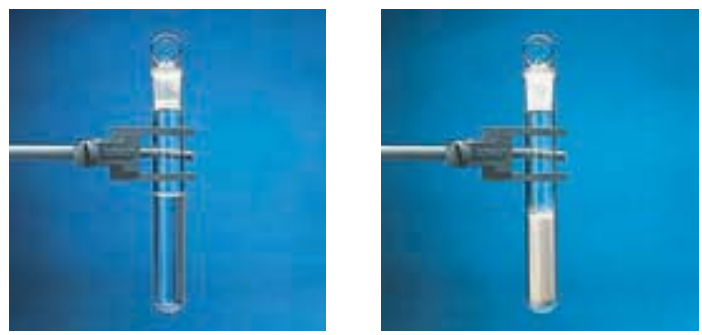
Tricloruro de fósforo

Todos estos halogenuros son gases, líquidos volátiles o sólidos de bajo punto de fusión. Por ejemplo, el tricloruro de fósforo es un líquido incoloro que hierve a 76 °C y el pentacloruro es un sólido blanquecino que funde a 167 °C. Ambos emiten vapores al contacto con aire húmedo, pues cuando reaccionan con el agua se rompen los enlaces P–Cl, lo que convierte al PCl_3 en ácido fosforoso (H_3PO_3) y al PCl_5 en ácido fosfórico (H_3PO_4):

$$PCl_3(l) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_3(ac) + 3\,HCl(ac)$$
$$PCl_5(s) + 4\,H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_4(ac) + 5\,HCl(ac)$$



Pentacloruro de fósforo

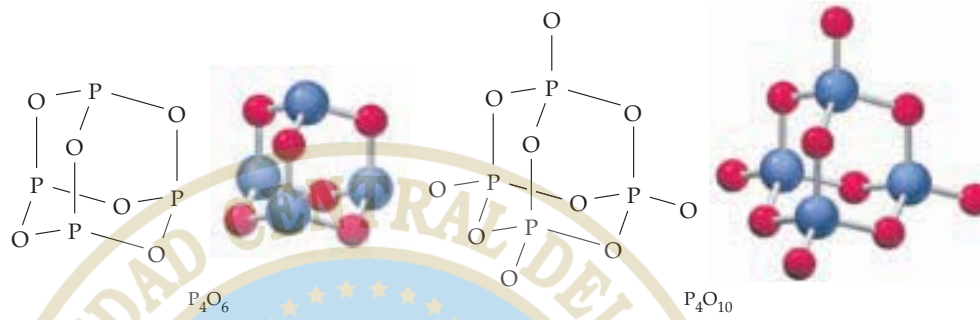


◀ Muestras de PCl_3 (izquierda) y de PCl_5 (derecha).

Óxidos y oxoácidos (u oxiácidos) de fósforo Cuando el fósforo se quema en aire o en oxígeno se produce hexaóxido de tetrafósforo (P_4O_6, pf = 24 °C) o decaóxido de tetrafósforo (P_4O_{10}, pf = 420 °C), lo que depende de la cantidad de oxígeno presente:

$$\text{Cantidad limitada de } O_2: \quad P_4(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow P_4O_6(s)$$
$$\text{Exceso de } O_2: \quad P_4(s) + 5\,O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$$

Ambos óxidos son compuestos moleculares que tienen estructuras tetraédricas de átomos de P, como en el fósforo blanco. Un átomo de oxígeno sirve de puente a cada una de las seis aristas del tetraedro de P_4, y un átomo adicional terminal de oxígeno está unido a cada átomo de P en el P_4O_{10}:



Tanto el P_4O_6 como el P_4O_{10} son óxidos ácidos que reaccionan con agua para formar disoluciones acuosas de ácido fosforoso y ácido fosfórico, respectivamente:

$$P_4O_6(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,H_3PO_3(ac)$$
$$P_4O_{10}(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,H_3PO_4(ac)$$

Como el P_4O_{10} tiene gran afinidad hacia el agua, se usa mucho como agente secante para gases y disolventes orgánicos.

El ácido fosforoso (H_3PO_3) es un ácido diprótico débil, porque sólo dos de sus tres átomos de H están unidos al oxígeno. El átomo de H unido directamente al fósforo no es ácido, porque el fósforo y el hidrógeno poseen la misma electronegatividad, por lo que el enlace P–H es no polar. Sin embargo, en el ácido fosfórico los tres hidrógenos están unidos con oxígeno, por lo que es un ácido triprótico débil. La geometría en torno al átomo de P en ambas moléculas es tetraédrica, como es de esperarse. Observe que **las constantes de disociación sucesivas decrecen** en un factor aproximado de 10^5 (sección 14.11).

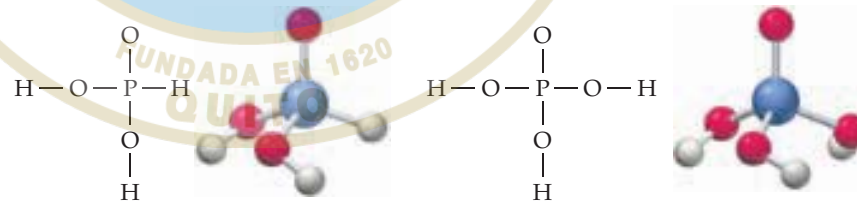
Recuerde...

El valor de las **constantes de disociación sucesivas decrece en el orden $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$** porque es más fácil eliminar un H^+ de una molécula neutra (H_3PO_4) que de un anión con carga negativa ($H_2PO_4^-$). De igual modo, es más fácil quitar un H^+ de $H_2PO_4^-$ que de un anión con carga doble (HPO_4^{2-}).

(Sección 14.11)



▲ La reacción de P_4O_{10} con agua produce el calor suficiente para convertir algo del agua en vapor.



Ácido fosforoso, H_3PO_3
$K_{a1} = 1.0 \times 10^{-2}$
$K_{a2} = 2.6 \times 10^{-7}$

Ácido fosfórico, H_3PO_4
$K_{a1} = 7.5 \times 10^{-3}$
$K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$
$K_{a3} = 4.8 \times 10^{-13}$

El ácido fosfórico puro es un sólido cristalino incoloro de bajo punto de fusión (pf = 42 °C), pero el ácido fosfórico comercial que se usa en un laboratorio es una disolución acuosa viscosa que contiene aproximadamente un 82% en masa de H_3PO_4. El método empleado en la fabricación de ácido fosfórico depende de la aplicación para la que se prepara. Para aditivos alimenticios —por ejemplo, el ingrediente ácido de diversas bebidas refrescantes— el ácido fosfórico puro se prepara quemando fósforo en una mezcla de aire y vapor de agua:

$$P_4(l) \xrightarrow{O_2} P_4O_{10}(s) \xrightarrow{H_2O} H_3PO_4(ac)$$

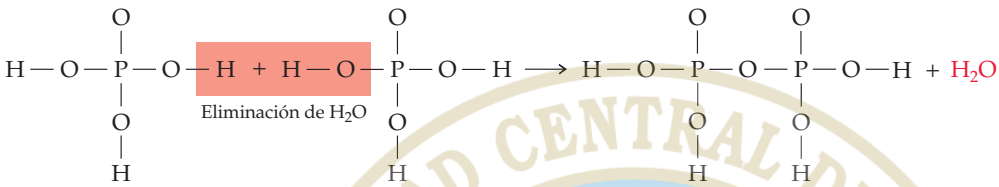
Para la fabricación de fertilizantes, se usa una forma impura de ácido fosfórico, obtenida al tratar roca fosfórica con ácido sulfúrico:

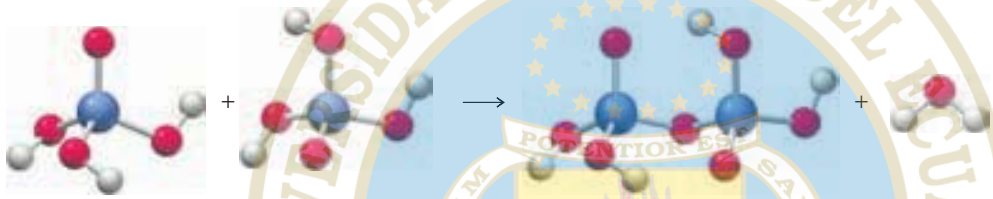
$$Ca_3(PO_4)_2(s) + 3\,H_2SO_4(ac) \longrightarrow 2\,H_3PO_4(ac) + 3\,CaSO_4(ac)$$

La reacción del ácido fosfórico con más roca fosfórica produce $Ca(H_2PO_4)_2$, un fertilizante soluble en agua llamado superfosfato triple:

$$Ca_3(PO_4)_2(s) + 4\,H_3PO_4(ac) \longrightarrow 3\,Ca^{2+}(ac) + 6\,H_2PO_4^-(ac)$$

A veces se le llama *ortofosfórico* al ácido fosfórico, para diferenciarlo de los ácidos polifosfóricos que se obtienen al calentar H_3PO_4. Por ejemplo, el *ácido difosfórico*, $H_4P_2O_7$, que también se conoce como *ácido pirofosfórico*, se obtiene cuando se combinan dos moléculas de H_3PO_4, con eliminación de una molécula de agua:

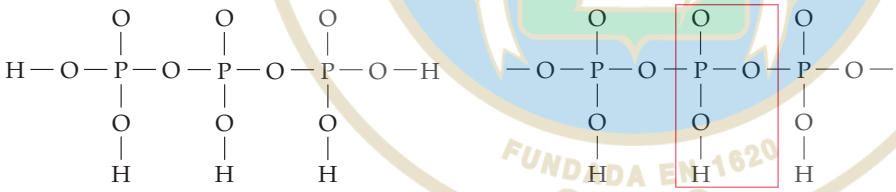




Ácido ortofosfórico, H_3PO_4 (ácido fosfórico)

Ácido difosfórico, $H_4P_2O_7$ (ácido pirofosfórico)

El siguiente de la serie es el ácido trifosfórico, $H_5P_3O_{10}$, y el que tiene una cadena infinitamente larga de grupos fosfato se llama ácido polimetafosfórico $(HPO_3)_n$:



Ácido trifosfórico, $H_5P_3O_{10}$

Ácido polimetafosfórico, $(HPO_3)_n$

En todos estos ácidos, el fósforo está en su estado de oxidación 5+, por lo que todos tienen estructuras en las que los tetraedros de PO_4 forman puentes con átomos de oxígeno.

La sal de sodio del ácido trifosfórico, $Na_5P_3O_{10}$, es un componente de algunos detergentes sintéticos. Se prepara calentando una mezcla estequiométrica de sales de ortofosfato, Na_2HPO_4 y NaH_2PO_4, pulverizadas:

$$2\,Na_2HPO_4(s) + NaH_2PO_4(s) \longrightarrow Na_5P_3O_{10}(s) + 2\,H_2O(g)$$

El ion trifosfato $P_3O_{10}^{5-}$ es un ablandador de agua y se une a iones Ca^{2+} y Mg^{2+}, que causan la formación de nata de jabón en el agua dura. Por desgracia, el $P_3O_{10}^{5-}$ puede contribuir también a la fertilización excesiva y al desafiante crecimiento de algas —proceso que se conoce como *eutrofización*—, cuando se descarga agua rica en fosfato a los cuerpos de agua. La descomposición posterior de las algas llega a agotar el oxígeno de un lago y provocar la muerte de sus peces.



▲ El trifosfato de sodio, $Na_5P_3O_{10}$, de los detergentes sintéticos puede contribuir a la eutrofización de ríos y lagos.

EJEMPLO RESUELTO 19.4

FORMULACIÓN DE ECUACIONES PARA FORMACIÓN DE ÁCIDOS POLIFOSFÓRICOS

Escriba ecuaciones balanceadas para la conversión de ácido ortofosfórico en:

a) Ácido trifosfórico **b)** Ácido polimetafosfórico

ESTRATEGIA

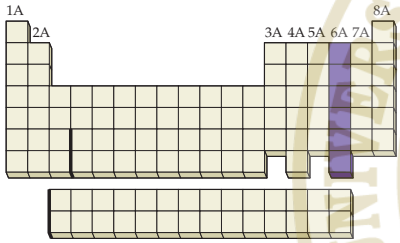
En ambas reacciones se combinan moléculas de H_3PO_4 con eliminación de agua. Para una cadena de fosfato de cualquier longitud, el número de moléculas de agua eliminadas es uno menos que el número de átomos de P en la cadena. Para una cadena muy larga, como en $(HPO_3)_n$, el número de moléculas eliminadas de agua es esencialmente igual al número de átomos de P en la cadena.

SOLUCIÓN

a) $3\ H_3PO_4(ac) \rightarrow H_5P_3O_{10}(ac) + 2\ H_2O(l)$

b) $n\ H_3PO_4(ac) \rightarrow (HPO_3)_n(ac) + n\ H_2O(l)$

PROBLEMA 19.9 La eliminación de agua del H_3PO_4 lleva a la formación del ácido tetrafosfórico, $H_6P_4O_{13}$. Escriba una ecuación balanceada de la reacción. Dibuje fórmulas estructurales del H_3PO_4 y el $H_6P_4O_{13}$, luego indique cómo, por eliminación de agua, se obtiene el $H_6P_4O_{13}$.



19.12 ELEMENTOS DEL GRUPO 6A

Los elementos del grupo 6A son el oxígeno, el azufre, el selenio, el teluro (o telurio) y el polonio. Como se ve en la tabla 19.7, sus propiedades tienen las tendencias periódicas acostumbradas. Tanto el oxígeno como el azufre son no metales. El selenio y el teluro son principalmente de carácter no metálico, aunque el alótropo más estable del selenio, el selenio gris, es un sólido semiconductor lustroso. El teluro también es un semiconductor, que suele clasificarse como semimetal. El polonio es un elemento radiactivo, que deja cantidades traza en los minerales de uranio, es un metal blanco argénteo.

TABLA 19.7 Propiedades de los elementos del grupo 6A

Propiedad	Oxígeno	Sulfuro	Selenio	Teluro	Polonio
Configuración de los electrones de valencia	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
Punto de fusión (°C)	−219	113*	221†	450	254
Punto de ebullición (°C)	−183	445	685	988	962
Radio atómico (pm)	66	104	116	143	167
Radio iónico de X^{2-} (pm)	132	184	191	211	
Primera energía de ionización (kJ/mol)	1314	1000	941	869	812
Afinidad electrónica (kJ/mol)	−141	−200	−195	−190	−183
Electronegatividad	3.5	2.5	2.4	2.1	2.0
Potencial redox, $E°$ (V), para $X + 2H^+ + 2e^- \times H_2X$	1.23	0.14	−0.40	−0.79	—

*S rómbico

†Se gris



▲ El color del vidrio rojo en estos semáforos se debe al seleniuro de cadmio, CdSe.

Los elementos del grupo 6A tienen la configuración electrónica de valencia $ns^2\ np^4$, con tan sólo dos electrones menos que una configuración de octeto, por lo que es común el estado de oxidación 2−. Sin embargo, la estabilidad del estado 2− decrece al aumentar el carácter metálico, como se ve en los valores de $E°$ en la tabla 19.7. Así, el oxígeno es un oxidante fuerte, pero los valores de $E°$ para la reducción del Se y el Te son negativos, lo que significa que el H_2Se y el H_2Te son agentes reductores. Como el S, el Se y el Te son mucho menos electronegativos que el oxígeno, se encuentran con frecuencia en estados de oxidación positivos, en especial de 4+, como en el SF_4, el SO_2 y el H_2SO_3, y de 6+, como en el SF_6, el SO_3 y el H_2SO_4.



▲ Selenio elemental.

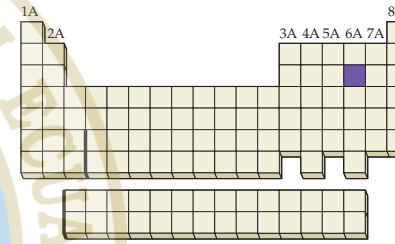


▲ Teluro elemental.

El teluro se usa en aleaciones para mejorar la facilidad de maquinado; el polonio (^{210}Po) se emplea como fuente de calor en equipos espaciales y como fuente de partículas alfa en investigaciones científicas.

19.13 | AZUFRE

El azufre ocupa el lugar 16 en abundancia en la corteza terrestre: 0.026% en masa. Se encuentra en forma elemental en grandes depósitos subterráneos y combinado en numerosos minerales como la pirita (FeS_2, que contiene el ion S_2^{2-}), la galena (PbS), el cinabrio (HgS) y el yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). También está presente en el gas natural, en forma de H_2S, y en el petróleo crudo, como compuestos de azufre. En las plantas y los animales, el azufre se encuentra en varias proteínas; es uno de los 10 elementos más abundantes en el cuerpo humano (figura 19.1).





◀ La pirita (FeS_2) se conoce con frecuencia como oro de los tontos, por su color amarillo dorado. Contiene el ion disulfuro (S_2^{2-}), análogo sulfurado del ion peróxido (O_2^{2-}).

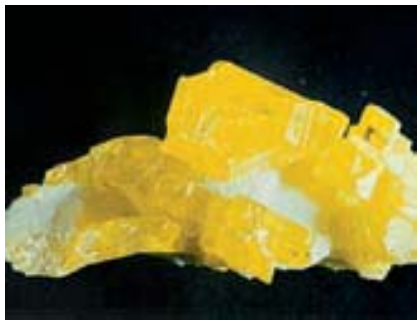
El azufre elemental se obtiene de depósitos subterráneos; se recupera del gas natural y del petróleo crudo. Se elimina de esos combustibles antes de quemarlos, para evitar la contaminación del aire con SO_2 y la formación posterior de la lluvia ácida (véase la sección Interludio del capítulo 14). Estos compuestos de azufre en el gas y el petróleo se convierten primero a H_2S, luego de lo cual se quema la tercera parte de éste para originar SO_2. La reacción posterior del SO_2, con el resto del H_2S, produce azufre elemental:

$$2\,H_2S(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

$$SO_2(g) + 2\,H_2S(g) \xrightarrow[\text{catalizador } Fe_2O_3]{300\ ^\circ C} 3\,S(g) + 2\,H_2O(g)$$

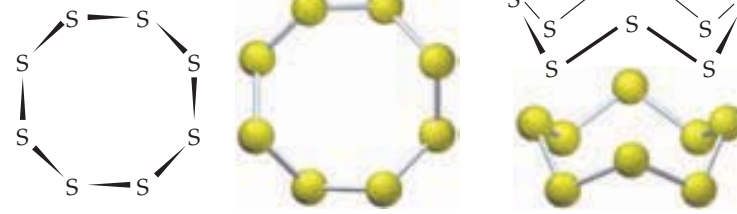
En Estados Unidos, el 88% del azufre producido se usa para fabricar ácido sulfúrico.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO



▲ Una muestra de azufre rómbico, el alótropo más estable del azufre.

El azufre existe en muchas formas alotrópicas, pero la más estable a 25 °C es el azufre rómbico, un sólido cristalino amarillo (pf = 113 °C) que contiene anillos de S_8, los cuales dan la idea de ser una corona:



Vista superior Vista lateral

A más de 95 °C el azufre rómbico es menos estable que el azufre monoclínico (pf = 119 °C), un alótropo en el que las moléculas cíclicas de S_8 se empacan de manera distinta en el cristal. Sin embargo, la transición de fases del azufre rómbico al monoclínico es lenta, por lo que el azufre rómbico simplemente se funde a 113 °C cuando se calienta a una velocidad ordinaria.

Como se ve en la figura 19.11, el azufre fundido muestra notables cambios cuando aumenta su temperatura. Justo arriba de su punto de fusión, el azufre es un líquido fluido color paja, pero entre 160° C y 195 °C, su color se vuelve marrón oscuro, mientras su viscosidad aumenta en un factor mayor que 10,000. A temperaturas más altas, el líquido se vuelve más fluido de nuevo y hierve a 445 °C formando un vapor que contiene sobre todo moléculas de S_8, junto con pequeñas cantidades de otras moléculas de S_n ($2 \leq n \leq 10$). Si el líquido se enfría rápidamente al vaciarlo en agua, el azufre forma un material amorfo y elástico llamado azufre plástico.



Azufre líquido fluido, color paja, a unos 120 °C.



Azufre líquido viscoso, color marrón, a unos 180 °C.



Azufre plástico que se obtiene vertiendo azufre líquido en agua. El azufre plástico es inestable y regresa a azufre rómbico al dejarlo reposar a temperatura ambiente.

FIGURA 19.11
Efecto de la temperatura sobre las propiedades del azufre.

El gran aumento de viscosidad del azufre fundido entre 160° C y 195° C se debe a la abertura de los anillos de S_8, que produce cadenas de S_8 que a la vez forman polímeros largos con más de 200,000 átomos en la cadena:

$$\text{Anillos de } S_8 \xrightarrow{\text{Calor}} \text{Cadenas de } \cdot\,S{-}S_6{-}S\,\cdot$$

$$\text{Cadenas de } \cdot\,S{-}S_6{-}S\,\cdot \;+\; \text{Anillos de } S_8 \longrightarrow \text{Cadenas de } \cdot\,S{-}S_{14}{-}S\,\cdot$$

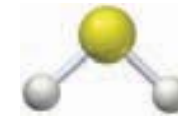
$$\text{Cadenas de } \cdot\,S{-}S_{14}{-}S\,\cdot \longrightarrow \text{Cadenas de } S_n$$

$$n > 200{,}000$$

Mientras que los pequeños anillos de S_8 resbalan con facilidad entre sí en el líquido, las largas cadenas poliméricas se enredan y explican el aumento de viscosidad. A más de 200 °C, las cadenas de polímero comienzan a fragmentarse en piezas menores, por lo que entonces la viscosidad decrece. Al enfriarlo rápidamente, las cadenas se congelan de manera temporal, además de formar un arreglo desordenado y enredado, que explica las propiedades del azufre plástico.

Compuestos de azufre

Sulfuro de hidrógeno El sulfuro de hidrógeno es un gas incoloro (p eb = −61 °C) con un fuerte y desagradable olor asociado a los huevos podridos, donde existe por la descomposición bacteriana de las proteínas que contienen azufre. El sulfuro de hidrógeno es sumamente tóxico, por lo que causa dolores de cabeza y náuseas en concentraciones de 10 ppm, así como parálisis repentina y muerte a 100 ppm. En una primera exposición, el olor del H_2S se puede detectar a unas 0.02 ppm, pero por desgracia el gas tiende a adormecer el sentido del olfato. Por eso es un veneno muy insidioso, todavía más peligroso que el HCN.

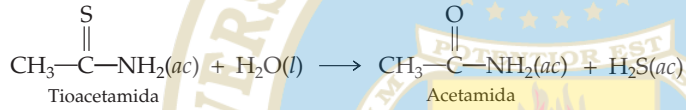


Sulfuro de hidrógeno

En el laboratorio se puede preparar H_2S tratando sulfuro de hierro(II) con ácido sulfúrico diluido:

$$FeS(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow H_2S(g) + Fe^{2+}(ac)$$

Para usos en análisis cualitativo (sección 15.15), el H_2S se suele generar en disolución por hidrólisis de tioacetamida:

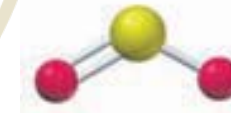


El ácido sulfhídrico es un ácido diprótico muy débil ($K_{a1} = 1.0 \times 10^{-7}$; $K_{a2} \times 10^{-19}$) y un reductor moderado. En reacciones con agentes oxidantes moderados, se oxida y forma una suspensión blanca lechosa de azufre elemental:

$$H_2S(ac) + 2\,Fe^{3+}(ac) \longrightarrow S(s) + 2\,Fe^{2+}(ac) + 2\,H^+(ac)$$

Óxidos y oxoácidos del azufre El dióxido de azufre (SO_2) y el trióxido de azufre (SO_3) son los óxidos más importantes del azufre. El dióxido de azufre es un gas incoloro y tóxico (p eb = −10 °C), con un olor asfixiante y repugnante; se forma cuando se quema azufre en el aire:

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$



Dióxido de azufre



Trióxido de azufre



◀ El azufre arde en el aire con una llama azul y forma SO_2 gaseoso.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST QUAM PRIMUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

El dióxido de azufre se oxida lentamente en la atmósfera formando SO_3, que se disuelve en el agua de lluvia y produce ácido sulfúrico. La combustión de materiales con contenido de azufre es, por lo tanto, una de las principales causas de la lluvia ácida (sección 9.9). En el laboratorio, el SO_2 se prepara tratando sulfito de sodio con ácido diluido:

$$Na_2SO_3(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow SO_2(g) + H_2O(l) + 2\,Na^+(ac)$$

Como el SO_2 es tóxico para los microorganismos, se usa para esterilizar el vino y las frutas secas.

Tanto el SO_2 como el SO_3 son ácidos, aunque las disoluciones acuosas de SO_2 contienen principalmente SO_2 disuelto y, si acaso, muy poco ácido sulfuroso (H_2SO_3):

$$SO_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_3(ac)$$

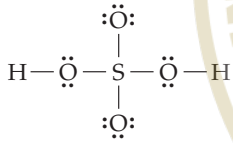
Sin embargo, conviene escribir las especies ácidas como H_2SO_3, un ácido diprótico débil:

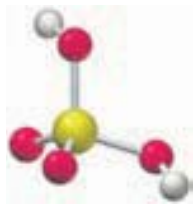
$$H_2SO_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + HSO_3^-(ac) \qquad K_{a1} = 1.5 \times 10^{-2}$$
$$HSO_3^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + SO_3^{2-}(ac) \qquad K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$$

Como el ácido carbónico, el ácido sulfuroso nunca se ha aislado en forma pura.

El ácido sulfúrico (H_2SO_4) es la sustancia química industrial más importante en el mundo; se fabrica por el **proceso de contacto**, una secuencia de tres pasos en la que: **1.** el azufre se quema en aire formando SO_2; **2.** el SO_2 se oxida a SO_3 en presencia de un catalizador de óxido de vanadio(V); y **3.** el SO_3 reacciona con agua para dar formar H_2SO_4:

$$(1)\quad S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$
$$(2)\quad 2\,SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow[\text{catalizador } V_2O_5]{\text{Calor}} 2\,SO_3(g)$$
$$(3)\quad SO_3(g) + H_2O\ (\text{en } H_2SO_4\ \text{conc}) \longrightarrow H_2SO_4\ (\text{en } H_2SO_4\ \text{conc})$$





Ácido sulfúrico

En el tercer paso, el SO_3 se absorbe en ácido sulfúrico concentrado, no en agua, porque su disolución en agua es lenta. A continuación se agrega agua para llegar a la concentración que se quiera. El ácido sulfúrico concentrado industrial contiene un 98% en masa de H_2SO_4 (H_2SO_4 18 M). El H_2SO_4 anhidro (100%) es un líquido viscoso, incoloro, que se congela a 10.4 °C y hierve a más de 300 °C. La molécula de H_2SO_4 es tetraédrica, como indica el modelo de repulsión de pares electrónicos en la capa de valencia (VSEPR).

El ácido sulfúrico es un ácido fuerte en la disociación de su primer protón; tiene $K_{a2} = 1.2 \times 10^{-2}$ para la disociación de su segundo protón. Como ácido diprótico, forma dos series de sales: los hidrogensulfatos (bisulfatos), como el $NaHSO_4$, y los sulfatos, como el Na_2SO_4.

Las propiedades oxidantes del ácido sulfúrico dependen de su concentración y su temperatura. En disoluciones diluidas a temperatura ambiente, el H_2SO_4 se comporta como el HCl, oxidando metales que están arriba del hidrógeno en la serie de actividades (tabla 4.3, página 123):

$$Fe(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + H_2(g)$$

El H_2SO_4 concentrado y caliente es mejor agente oxidante que el ácido diluido y frío; además, puede oxidar metales como el cobre, que no son oxidados por el $H^+(ac)$. En el proceso, el H_2SO_4 se reduce a SO_2:

$$Cu(s) + 2\,H_2SO_4(l) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac) + SO_2(g) + 2\,H_2O(l)$$

En 2004 la producción de ácido sulfúrico en Estados Unidos fue de 41.3 millones de toneladas, muy superior a la de cualquier otra sustancia química (tabla 19.1). Se usa principalmente para fabricar fertilizantes solubles de fosfato y sulfato de amonio, aunque es esencial para muchas otras industrias (figura 19.2). Tan extendido está el empleo de ácido sulfúrico en los países industrializados que en ocasiones se considera que la cantidad producida es un indicador de la actividad económica.

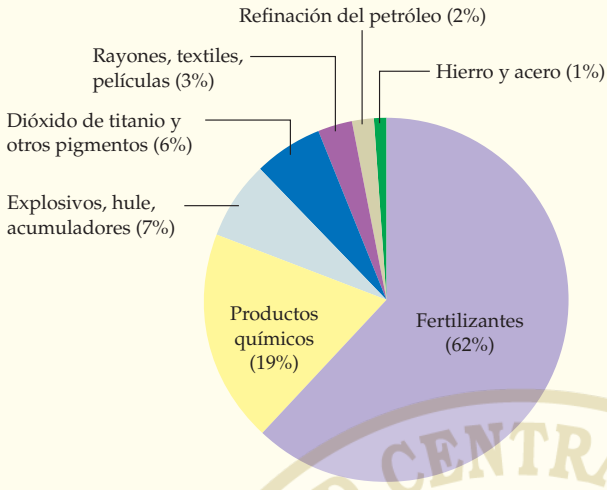


FIGURA 19.12
Usos del ácido sulfúrico en Estados Unidos.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 19.10 Para los siguientes oxoaniones sulfurados:

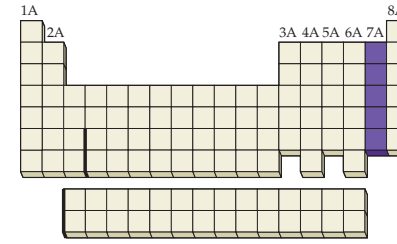


a) Escriba la fórmula de cada oxoanión, incluyendo su carga.
b) ¿Cuál oxoanión es el ácido más fuerte?
c) ¿Cuál es la base más fuerte?
d) ¿Cuál es la base más débil?

PROBLEMA 19.11 Escriba las estructuras electrónicas de punto para cada una de las siguientes moléculas y aplique la teoría de repulsión del par electrónico en la capa de valencia (VSEPR) para deducir la estructura de cada una:

a) H_2S **b)** SO_2 **c)** SO_3

19.14 LOS HALÓGENOS: OXOÁCIDOS Y SUS SALES



Los halógenos (grupo 7A) tienen la configuración electrónica de valencia $ns^2\,np^5$; son el grupo de elementos más electronegativos de la tabla periódica. En la sección 6.8 vimos que los átomos de halógeno tienden a adquirir a una configuración de octeto en la que ganan un electrón al reaccionar con metales, para formar compuestos iónicos como el NaCl. También comparten un electrón con los no metales para generar compuestos moleculares como el HCl, el BCl_3, el PF_5 y el SF_6. En todos esos compuestos, el halógeno está en el estado de oxidación 1−.

Entre los compuestos más importantes de los halógenos en estados de oxidación positiva están los oxoácidos del Cl, el Br y el I (tabla 19.8) y las sales correspondientes a esos oxoácidos. En esos compuestos, el halógeno comparte sus electrones de valencia con el oxígeno, que es un elemento más electronegativo. (Las electronegatividades son O = 3.5, Cl = 3.0, Br = 2.8, I = 2.5.) La fórmula general de un oxoácido halogenado es HXO_n, y el estado de oxidación del halógeno es de 1+, 3+, 5+ o 7+, lo que depende del valor de n.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

TABLA 19.8 Oxoácidos de los halógenos

Estado de oxidación	Nombre genérico (fórmula)	Cloro	Bromo	Yodo
1+	Ácido hipohaloso (HXO)	HClO	HBrO	HIO
3+	Ácido haloso (HXO_2)	$HClO_2$	—	—
5+	Ácido hálico (HXO_3)	$HClO_3$	$HBrO_3$	HIO_3
7+	Ácido perhálico (HXO_4)	$HClO_4$	$HBrO_4$	HIO_4, H_5IO_6

Recuerde...

A **mayor estado de oxidación del halógeno** en los HXO_n, mayor es el desplazamiento de la densidad electrónica del enlace O—H hacia el halógeno, por lo que se debilita más este enlace, aumenta su polaridad y se facilita la transferencia del protón del HXO_n a una molécula de agua.

(Sección 14.15)

Sólo se han aislado cuatro de los ácidos de la tabla 19.8 en forma pura: el ácido perclórico ($HClO_4$), el ácido yódico (HIO_3) y los dos ácidos periódicos, que son el ácido metaperyódico (HIO_4) y el paraperyódico (H_5IO_6). Los demás sólo son estables en disolución acuosa o como sus sales. El ácido cloroso ($HClO_2$) es el único ácido haloso conocido.

La fuerza ácida de los oxoácidos halogenados aumenta al **aumentar el estado de oxidación del halógeno** (sección 14.15). Por ejemplo, la fuerza ácida crece desde el HClO, un ácido débil ($K_a = 3.5 \times 10^{-8}$), hasta el $HClO_4$, un ácido muy fuerte ($K_a \gg 1$). El protón ácido está unido al oxígeno, no al halógeno, aunque se suele escribir la fórmula molecular de esos ácidos como HXO_n. Todos los oxoácidos halogenados y sus sales son agentes oxidantes fuertes.

Un ácido hipohaloso se forma cuando se disuelve Cl_2, Br_2 o I_2 en agua fría:

$$X_2(g, l, \text{o } s) + H_2O(l) \rightleftharpoons HOX(ac) + H^+(ac) + X^-(ac)$$

En esta reacción, el halógeno dismuta y pasa al estado de oxidación 1+ en el HOX y al estado 1− en X^-. El equilibrio tiende a la izquierda, pero se desplaza a la derecha en una disolución básica:

$$X_2(g, l, \text{o } s) + 2\,OH^-(ac) \rightleftharpoons OX^-(ac) + X^-(ac) + H_2O(l)$$

En la industria de cloro-álcali se producen grandes cantidades de hipoclorito de sodio acuoso (NaOCl) (sección 17.13), cuando se hacen reaccionar el Cl_2 gaseoso y el NaOH acuoso procedentes de la electrólisis del NaCl acuoso. El NaOCl acuoso es un agente oxidante fuerte y se vende en disolución al 5% como blanqueador de cloro.

La posterior dismutación de OCl^- a ClO_3^- y Cl^- es lenta a temperatura ambiente, pero se acelera a mayores temperaturas. Así, cuando el Cl_2 gaseoso reacciona con NaOH acuoso caliente da lugar a una disolución que contiene clorato de sodio ($NaClO_3$) y no NaOCl:

$$3\,Cl_2(g) + 6\,OH^-(ac) \longrightarrow ClO_3^-(ac) + 5\,Cl^-(ac) + 3\,H_2O(l)$$

Las sales de clorato se usan como herbicidas y como agentes oxidantes fuertes. Por ejemplo, el clorato de potasio es un oxidante en los cerillos, la pirotecnia y los explosivos. También reacciona vigorosamente con la materia orgánica.

El perclorato de sodio ($NaClO_4$) se produce en la industria por oxidación electrolítica de clorato de sodio acuoso y se convierte en ácido perclórico por reacción con HCl concentrado:

$$ClO_3^-(ac) + H_2O(l) \xrightarrow{\text{Electrólisis}} ClO_4^-(ac) + H_2(g)$$

$$NaClO_4(s) + HCl(ac) \longrightarrow HClO_4(ac) + NaCl(s)$$

A continuación se concentra el $HClO_4$ por destilación a baja presión.

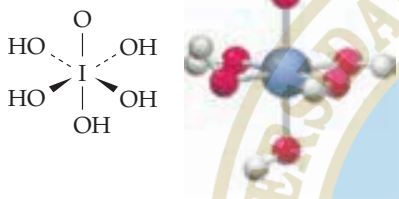
El ácido perclórico anhidro puro es un líquido incoloro, sensible al impacto, que se descompone explosivamente al calentarlo. Es un oxidante poderoso y peligroso; oxida violentamente a la materia orgánica y oxida muy rápido incluso a la plata y al oro. También los percloratos son oxidantes fuertes y deben manejarse con cuidado. De hecho, el perclorato de amonio (NH_4ClO_4) es el oxidante en los cohetes de combustible sólido que impulsan al transbordador espacial.

Se ha detectado ion perclorato en el agua potable en 35 entidades de Estados Unidos, con concentraciones mínimas de cuatro partes por mil millones. También está presente en la leche de vaca y en la leche humana. No está claro cuánto del ClO_4^- se origina en combustibles de cohetes y cuánto se deriva de fuentes naturales. Sin embargo, son preocupantes las concentraciones relativamente altas de ClO_4^- en el ambiente, porque ese ion inhibe la absorción del ion yoduro por la glándula tiroides, lo cual a la vez puede hacer bajar la concentración de la tiroxina en el organismo y causar daños neurológicos.

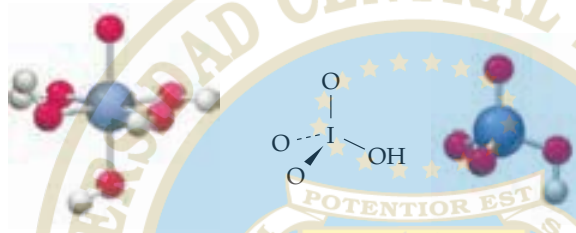
El yodo difiere de los demás halógenos porque forma más de un ácido perhálico. El ácido paraperyódico (H_5IO_6) se obtiene en forma de cristales blancos (pf = 128 °C), cuando se evaporan disoluciones de ácido peryódico. Cuando se calientan a 100 °C a presión reducida, esos cristales pierden agua y se convierten en ácido metaperyódico (HIO_4):

$$H_5IO_6(s) \xrightarrow[12\text{ mm Hg}]{100\text{ °C}} HIO_4(s) + 2\,H_2O(g)$$

El ácido metaperyódico es un ácido monoprótico fuerte, mientras que el ácido paraperyódico es un ácido poliprótico débil ($K_{a1} = 5.1 \times 10^{-4}$; $K_{a2} = 4.9 \times 10^{-9}$). Tiene estructura octaédrica, en la que el átomo central de yodo está unido a un átomo de O y cinco grupos OH:



Ácido paraperyódico, H_5IO_6



Ácido metaperyódico, HIO_4

El cloro y el bromo no forman ácidos perhálicos del tipo H_5XO_6, porque su menor tamaño favorece una estructura tetraédrica en vez de una octaédrica.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Fotocopiadoras

Hace no muchos años, las copias de los documentos se hacían usando diversos métodos fotográficos húmedos o tecleando el original con "papel carbón". La introducción de la fotocopiadora plana, a mediados de la década de 1950, revolucionó la forma en la que las oficinas manejan los documentos. Ahora, el método que más se emplea para copiar tales papeles se basa en la *xerografía*, término derivado del griego que significa "escritura en seco".

Las fotocopiadoras en seco aprovechan una propiedad excepcional del selenio, un elemento del grupo 6A que está debajo del azufre en la tabla periódica. El selenio es un *fotoconductor*, lo que significa que es un mal conductor eléctrico cuando está a oscuras, pero cuya conductividad aumenta (en un factor de 1000) cuando se expone a la luz. Al retirar la luz, su conductividad baja de nuevo.

Como se ve en la figura 19.13, el proceso xerográfico comienza cuando un tambor recubierto de selenio adquiere una carga positiva uniforme y a continuación se expone, a través de una lente, a un documento muy iluminado. Las áreas del tambor que corresponden a una parte clara del documento se vuelven conductoras cuando se exponen y pierden su carga, mientras que las áreas del tambor que corresponden a una parte oscura del documento permanecen como no conductoras y retienen su carga. De esta manera, se forma una imagen del documento sobre el tambor, en forma de un conjunto de cargas eléctricas positivas.

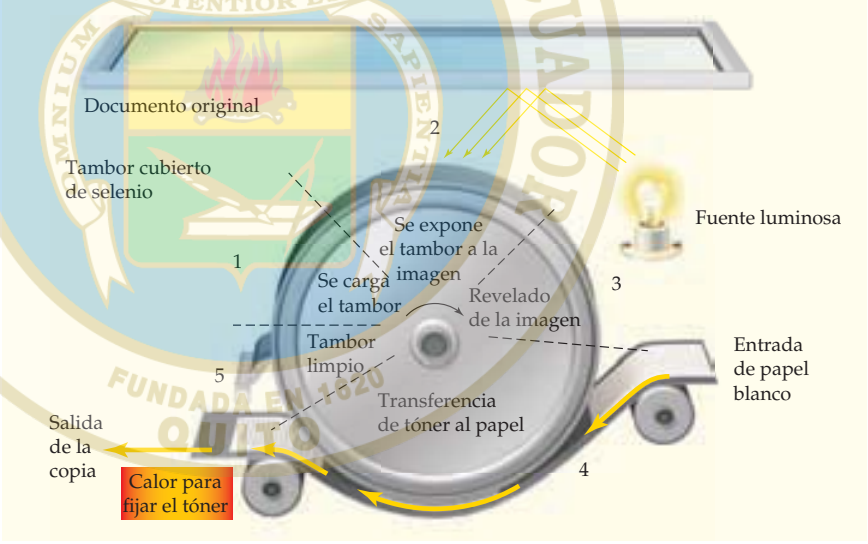


FIGURA 19.13
El proceso de fotocopiado. A un tambor giratorio recubierto con selenio se le da una cara positiva uniforme (paso 1) y a continuación se expone a una imagen (paso 2). Las cargas de tóner con partículas de carga negativa son atraídas a las áreas cargadas del tambor (paso 3) y la imagen se transfiere del tambor a una hoja de papel (paso 4). Al calentarla, entonces se fija la imagen, el tambor queda inundado de luz y se limpia para que la máquina esté lista para otro ciclo (paso 5).

Después de su formación, la imagen se revela exponiendo el tambor a partículas de tinta con carga negativa (tóner), que son atraídas a las áreas con carga positiva del tambor. A continuación, la imagen revelada se transfiere al papel haciendo pasar una hoja de papel entre el tambor y un electrodo con carga positiva, que induce a las partículas de tóner con carga negativa a pasar del tambor al papel.

Las partículas de tóner, además de servir como pigmento, están formadas por un material plástico resinoso que se adhiere al papel al calentarse, con lo cual se fija la imagen. Entonces, la copia terminada sale de la máquina y el tambor regresa a su condición original, que inunda de luz para eliminar todas las cargas residuales y para quitar todo exceso de tóner.

PROBLEMA 19.12 ¿Cuál sería el efecto de recubrir el tambor de la fotocopiadora con cobre y no con selenio? Explique su respuesta.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

RESUMEN

Los elementos de los grupos representativos son los del bloque s de las familias 1A y 2A, así como los elementos del bloque *p* de las familias 3A a 8A. En general, de izquierda a derecha en la tabla periódica aumentan la energía de ionización, la electronegatividad y el carácter no metálico, mientras que el radio atómico y el carácter metálico decrecen. De arriba hacia abajo en un grupo de la tabla periódica, en general, disminuyen la energía de ionización, la electronegatividad y el carácter no metálico, mientras que el radio atómico y el carácter metálico aumentan. Los elementos del segundo periodo forman enlaces múltiples fuertes, pero en general no más de cuatro enlaces, debido al tamaño pequeño de sus átomos.

Los elementos del grupo 3A (B, Al, Ga, In y Tl) son metales, excepto el boro, que es un semimetal. El **boro** es semiconductor y da lugar a compuestos moleculares. Los boranos, como el diborano (B_2H_6), son moléculas deficientes en electrones que contienen **enlaces de dos electrones y tres centros** (B−H−B).

Los elementos del grupo 4A: C, Si, Ge, Sn y Pb, muestran el aumento normal de carácter metálico al descender por el grupo. Con frecuencia adoptan un estado de oxidación de 4+, pero el estado 2+ se vuelve cada vez más estable del Ge al Pb, pasando por el Sn. En forma elemental, el carbono existe como diamante, grafito, fullereno, coque, carbón activado y carbón negro.

El silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre; se obtiene al reducir la arena de sílice (SiO_2) con coque. Se purifica para uso en la industria de semiconductores por **refinación por zonas**. En los silicatos, los tetraedros de SiO4 comparten átomos comunes de O formando oxoaniones de silicio con estructuras anulares, de cadena, de capas y tridimensionales extendidas. En los **aluminosilicatos**, como el $KAlSi_3O_8$, el Al^{3+} sustituye algo del Si^{4+}.

El nitrógeno molecular (N_2) es inerte, por su fuerte enlace triple N≡N. Presenta todos los estados de oxidación, desde 3− hasta 5+. El ácido nítrico se produce con el proceso Ostwald.

El fósforo es el elemento más abundante del grupo 5A; tiene dos formas alotrópicas comunes, el fósforo blanco, que contiene moléculas tetraédricas de P_4, y el fósforo rojo, que es polimérico. Los estados de oxidación más comunes del P son 3−, como en la fosfina (PH_3); 3+, como en el PCl_3, el P_4O_6 y el H_3PO_3; y 5+, como en el PCl_5, el P_4O_{10} y el H_3PO_4. Bajo calentamiento, las moléculas de H_3PO_4 se combinan eliminando moléculas de agua para formar los **ácidos polifosfóricos** (por ejemplo, el $H_5P_3O_{10}$) o el ácido polimetafosfórico $(HPO_3)_n$.

El azufre se obtiene en depósitos subterráneos, pero se recupera del gas natural y del petróleo crudo. Las propiedades del azufre cambian de manera sorprendente al calentarlo, conforme se abren los anillos de S_8 del azufre rómbico y se polimerizan produciendo cadenas largas, que después se fragmentan a mayores temperaturas. Los estados de oxidación más comunes del S son 2−, como en el H_2S; 4+, como en el SO_2 y H_2SO_3; y 6+, como en el SO_3 y H_2SO_4. El ácido sulfúrico es la sustancia química industrial más importante en el mundo; se fabrica por el **proceso de contacto**.

El cloro, el bromo y el yodo forman la serie de oxoácidos: hipohalosos (HXO), halosos (HXO_2 para X = Cl), hálicos (HXO_3) y perhálicos (HXO4). La fuerza ácida aumenta al incrementarse el estado de oxidación del halógeno de 1+ a 7+. El yodo origina dos ácidos peryódicos: el HIO_4 y el H_5IO_6. Los oxoácidos halogenados y sus sales son agentes oxidantes fuertes.

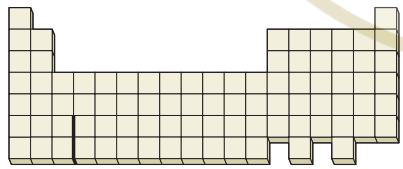
TÉRMINOS CLAVE

ácidos polifosfóricos *795*
aluminosilicato *783*
boranos *776*
carburo *781*
enlace de dos electrones y tres centros *776*
proceso de contacto *800*
proceso Ostwald *791*
refinación por zonas *781*
seudohalogenuro *780*
silicato *782*

PROBLEMAS DE CONCEPTOS CLAVE

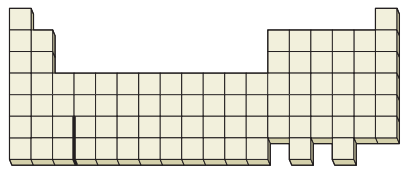
Los problemas 19.1 a 19.12 están en el capítulo.

19.13 Ubique cada uno de los siguientes grupos de elementos en la tabla periódica:



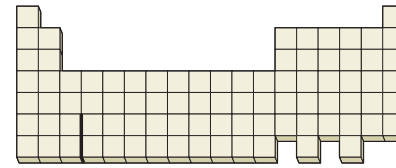
a) Elementos representativos **b)** Elementos de bloque *s*
c) Elementos de bloque *p* **d)** Metales de los grupos representativos
e) No metales **f)** Semimetales

19.14 Ubique cada uno de los siguientes elementos en la tabla periódica:



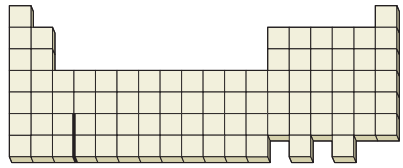
a) Elemento con la menor energía de ionización
b) Elemento más electronegativo
c) Elemento del grupo 4A con el radio atómico más grande
d) Elemento del grupo 6A con el radio atómico más pequeño
e) Elemento del grupo 3A que es semiconductor
f) Elemento del grupo 5A que forma los enlaces π más fuertes

19.15 Ubique los siguientes elementos en la tabla periódica:



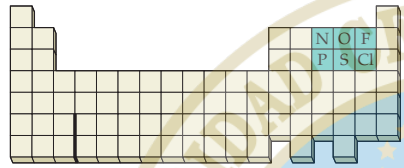
a) Elementos que son gaseosos a temperatura ambiente (25 °C)
b) Un elemento de grupo representativo que es líquido a 25 °C
c) No metales que son sólidos a 25 °C
d) Elementos que existen como moléculas diatómicas a 25 °C

19.16 Ubique los siguientes elementos en la tabla periódica y escriba la fórmula del compuesto que justifique cada una de sus respuestas.



a) Dos no metales que puedan formar más de cuatro enlaces
b) Dos no metales que formen un máximo de cuatro enlaces
c) Dos no metales que formen óxidos que sean gaseosos a 25 °C
d) Un no metal que forme un óxido que sea sólido a 25 °C

19.17 Considere los seis elementos del segundo y tercer periodo de los grupos 5A a 7A en la tabla periódica:

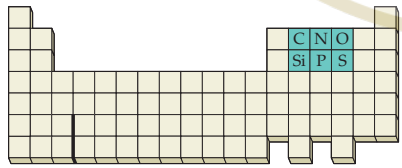


Las estructuras moleculares posibles de los alótropos comunes de esos elementos se ven a continuación:

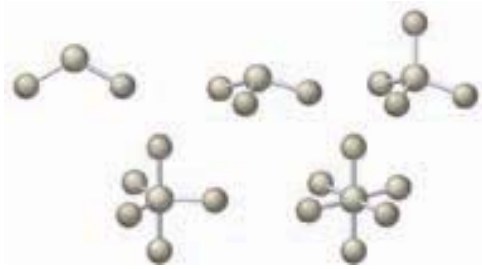


a) ¿Cuál es la estructura molecular de cada uno de los seis elementos?
b) Use estructuras electrónicas de punto para explicar por qué cada elemento tiene una estructura molecular que lo caracteriza.
c) Explique por qué el nitrógeno y el fósforo tienen diferentes estructuras moleculares, por qué el oxígeno y el azufre cuentan con diferentes estructuras moleculares, pero el flúor y el cloro poseen la misma estructura molecular.

19.18 Considere los seis elementos del segundo y tercer periodo, en los grupos 4A a 6A de la tabla periódica:

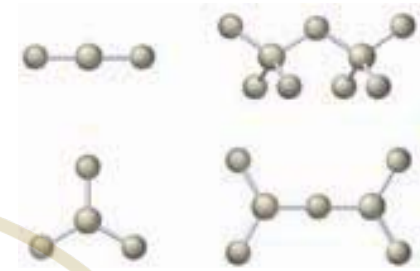


Las estructuras posibles de los fluoruros binarios de cada uno de esos elementos, en su estado de oxidación máxima, se muestran a continuación:



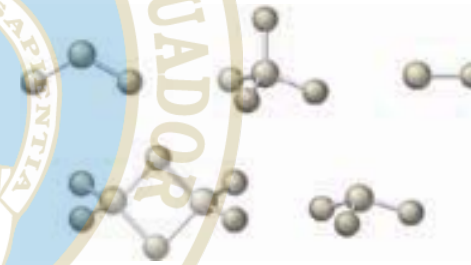
a) Identifique el átomo distinto del flúor en cada caso, luego escriba la fórmula molecular de cada fluoruro.
b) Explique por qué los fluoruros del nitrógeno y el fósforo tienen estructuras moleculares diferentes, pero los de carbono y silicio tienen la misma estructura molecular.

19.19 Los siguientes modelos representan las estructuras de los óxidos binarios de los elementos del segundo y tercer periodo, en sus estados de máxima oxidación:



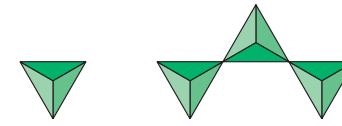
a) Identifique al átomo distinto del oxígeno en cada caso, luego escriba la fórmula molecular de cada óxido.
b) Dibuje una estructura electrónica de puntos para cada óxido. ¿Para cuáles óxidos se necesitan estructuras de resonancia?

19.20 Los siguientes modelos representan las estructuras binarias de elementos de segundo periodo:

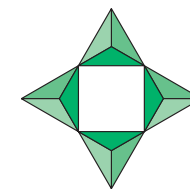


a) Identifique el átomo que no es de hidrógeno en cada caso y escriba la fórmula molecular de cada hidruro.
b) Dibuje una estructura electrónica de puntos para cada hidruro. ¿Para cuál hidruro hay un problema al dibujar su estructura? Explique por qué.

19.21 Las siguientes figuras representan diversos aniones de silicato. Escriba la fórmula y la carga de cada anión.



a) **b)**



c)

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

PROBLEMAS POR SECCIONES

Propiedades generales y tendencias periódicas (secciones 19.1 y 19.2)

19.22 ¿Cuál elemento, en los siguientes pares, tiene mayor energía de ionización?
a) S o Cl **b)** Si o Ge **c)** In u O

19.23 Ordene los siguientes elementos por energía de ionización creciente:
a) P **b)** K
c) Al **d)** F

19.24 ¿Cuál elemento de cada uno de los siguientes pares tiene el mayor radio atómico?
a) B o Al **b)** P o S **c)** Pb o Br

19.25 Ordene los siguientes elementos por radio atómico creciente:
a) As **b)** O
c) Sn **d)** S

19.26 ¿Cuál elemento de cada uno de los siguientes pares tiene la mayor electronegatividad?
a) Te o I **b)** N o P **c)** In o F

19.27 Ordene los siguientes elementos por electronegatividad creciente:
a) N **b)** Ge
c) O **d)** P

19.28 ¿Cuál elemento de cada uno de los siguientes pares tiene mayor carácter metálico?
a) Si o Sn **b)** Ge o Se **c)** Bi o I

19.29 ¿Cuál elemento de cada uno de los siguientes pares tiene más carácter no metálico?
a) S o Te **b)** Cl o P **c)** Bi o Br

19.30 ¿Cuál compuesto en cada uno de los siguientes pares es más iónico?
a) CaH_2 o NH_3 **b)** P_4O_6 o Ga_2O_3
c) $SiCl_4$ o KCl **d)** BCl_3 o $AlCl_3$

19.31 ¿Cuál compuesto de cada uno de los siguientes pares es más covalente?
a) PCl_3 o AlF_3 **b)** CaO o NO
c) NH_3 o KH **d)** SnO_2 o SiO_2

19.32 ¿Cuáles de los siguientes compuestos son moleculares y cuáles tienen una estructura tridimensional extendida?
a) B_2H_6 **b)** $KAlSi_3O_8$
c) SO_3 **d)** $GeCl_4$

19.33 ¿Cuáles de los siguientes compuestos son moleculares y cuáles tienen estructura tridimensional extendida?
a) KF **b)** P_4O_{10}
c) $SiCl_4$ **d)** $CaMgSi_2O_6$

19.34 ¿Cuál óxido de cada uno de los siguientes pares es más ácido?
a) Al_2O_3 o P_4O_{10} **b)** B_2O_3 o Ga_2O_3
c) SO_2 o SnO_2 **d)** As_2O_3 o N_2O_3

19.35 ¿Cuál óxido de cada uno de los siguientes pares es más básico?
a) SO_2 o SnO_2 **b)** In_2O_3 o Ga_2O_3
c) Al_2O_3 o N_2O_5 **d)** BaO o MgO

19.36 Entre los elementos C, Se, B, Sn y Cl, identifique el que:
a) tenga el mayor radio iónico
b) sea el más electronegativo
c) sea el mejor conductor eléctrico
d) tenga estado de oxidación máximo de 6+
e) forme un hidruro con fórmula empírica XH_3

19.37 Entre los elementos N, Si, Al, S y F, identifique el que:
a) tenga la máxima energía de ionización
b) tenga el carácter más metálico
c) forme los enlaces π más fuertes
d) sea semiconductor
e) forme un anión 2−

19.38 El BF_3 reacciona con F^- formando BF_4^-, pero el AlF_3 reacciona con F^- formando AlF_6^{3-}. Explique por qué.

19.39 El $GeCl_4$ reacciona con Cl^- para formar $GeCl_6^{2-}$, pero el CCl_4 no reacciona con exceso de Cl^-. Explique por qué.

19.40 A temperatura ordinaria, el azufre existe en forma de S_8, pero el oxígeno existe como O_2. Explique por qué.

19.41 El nitrógeno elemental existe como N_2, pero el fósforo blanco como P_4. Explique por qué.

Elementos del grupo 3A (secciones 19.3 y 19.4)

19.42 ¿Cuál es el estado de oxidación más común de cada uno de los elementos del grupo 3A?

19.43 ¿Cuál es el estado de oxidación del elemento del grupo 3A en cada uno de los siguientes compuestos?
a) $NaBF_4$ **b)** $GaCl_3$
c) TlCl **d)** B_2H_6

19.44 Indique tres maneras en que las propiedades del boro difieren de las de los demás elementos del grupo 3A.

19.45 Explique por qué las propiedades del boro difieren tanto de las propiedades de los demás elementos del grupo 3A.

19.46 ¿Cómo se prepara el boro cristalino? Escriba una ecuación balanceada de la reacción.

19.47 Escriba una ecuación para la reducción del óxido de boro con magnesio.

19.48 Describa qué significa:
a) una molécula deficiente en electrones
b) un enlace de dos electrones y tres centros
Ilustre cada definición con un ejemplo.

19.49 Describa la estructura del diborano, B_2H_6, y explique por qué los enlaces de puente B−H son más largos que los enlaces B−H terminales.

19.50 Identifique al elemento del grupo 3A que encaje mejor en cada una de las siguientes descripciones:
a) Es el elemento más abundante del grupo
b) Es estable en el estado de oxidación 1+
c) Es un semiconductor
d) Forma un fluoruro molecular

19.51 Identifique al elemento del grupo 3A que se ajuste mejor a cada una de las siguientes descripciones:
a) Tiene un punto de fusión excepcionalmente bajo
b) Es el más electronegativo
c) Es extremadamente tóxico
d) Forma un óxido ácido

Elementos del grupo 4A (secciones 19.5 a 19.8)

19.52 Identifique al elemento del grupo 4A que se ajuste mejor a cada una de las siguientes descripciones:
- **a)** Prefiere el estado de oxidación 2+
- **b)** Forma los enlaces π más fuertes
- **c)** Es el segundo elemento por su abundancia en la corteza terrestre
- **d)** Forma el óxido más ácido

19.53 Seleccione al elemento del grupo 4A que encaje mejor en cada una de las siguientes descripciones:
- **a)** Forma el óxido más básico
- **b)** Es el semimetal menos denso
- **c)** Es el segundo elemento en abundancia en el cuerpo humano
- **d)** Es el más electronegativo

19.54 Describa la geometría de cada una de las siguientes moléculas o iones, luego indique qué orbitales híbridos usa el átomo central:
- **a)** $GeBr_4$ **b)** CO_2
- **c)** CO_3^{2-} **d)** $SnCl_3^-$

19.55 ¿Cuál es la geometría de cada una de las siguientes moléculas o iones? ¿Cuáles orbitales híbridos usa el átomo central?
- **a)** SiO_4^{4-} **b)** NH_4^+
- **c)** $SnCl_2$ **d)** N_2O

19.56 Mencione tres propiedades del diamante, luego explíquelas en términos de estructura y enlace.

19.57 Describa la estructura y el enlace en el grafito, luego explique por qué el grafito es buen lubricante y buen conductor eléctrico.

19.58 Indique el nombre y la fórmula de un compuesto en el que el carbono tenga un estado de oxidación de:
a) +4 **b)** +2 **c)** −4

19.59 Describa un ejemplo de un carburo iónico. ¿Cuál es el estado de oxidación del carbono en esa sustancia?

19.60 Describa tres usos industriales del dióxido de carbono y relacione cada uso con una de las propiedades del dióxido de carbono.

19.61 ¿Por qué el CO y el CN^- son tan tóxicos para los humanos?

19.62 Describa la obtención de silicio a partir de la arena de sílice y cómo se purifica el silicio para usarlo en dispositivos semiconductores. Escriba ecuaciones balanceadas para todas las reacciones.

19.63 ¿Qué minerales son las materias primas en la preparación de los siguientes elementos?
- **a)** Silicio
- **b)** Estaño
- **c)** Plomo

Indique el nombre y la fórmula química de cada mineral, luego escriba una ecuación balanceada para la reacción de preparación de cada elemento.

19.64 Use la notación abreviada de la figura 19.5 (página 782) para dibujar la estructura del anión silicato en:
a) K_4SiO_4 **b)** $Ag_{10}Si_4O_{13}$

¿Cuál es la relación entre la carga del anión y el número de átomos de O terminales?

19.65 Use la notación abreviada de la figura 19.5 (página 782) para dibujar la estructura del anión silicato cíclico en el que cuatro tetraedros de SiO_4 comparten átomos de O para formar un anillo de ocho miembros, con átomos alternados de Si y O. Indique la fórmula y la carga del anión.

19.66 El anión silicato en el mineral kinoíta es una cadena de tres tetraedros de SiO_4 que comparten vértices con tetraedros adyacentes. El mineral también contiene iones Ca^{2+}, iones Cu^{2+} y moléculas de agua, en una relación 1:1:1.
- **a)** Proporcione la fórmula y la carga del anión silicato
- **b)** Dé la fórmula completa para el mineral.

19.67 Sugiera una estructura factible del anión silicato en cada uno de los siguientes minerales:
- **a)** Espodumena, $LiAlSi_2O_6$
- **b)** Wollanstonita, $Ca_3Si_3O_9$
- **c)** Tortveitita, $Sc_2Si_2O_7$
- **d)** Albita, $NaAlSi_3O_8$

Elementos del grupo 5A (secciones 19.9 a 19.11)

19.68 Identifique el o los elementos del grupo 5A que se ajusten mejor a cada una de las siguientes descripciones:
- **a)** Forma parte de huesos y dientes
- **b)** Forma compuestos estables que contienen iones M^{3+}
- **c)** Es el elemento más abundante en la atmósfera
- **d)** Forma un óxido básico

19.69 Identifique al elemento del grupo 5A que se ajuste mejor a cada una de las siguientes descripciones:
- **a)** Forma fuertes enlaces π
- **b)** Es un metal
- **c)** Es el elemento del grupo 5A más abundante en la corteza terrestre
- **d)** Forma óxidos con los elementos del grupo 5A en los estados de oxidación 1+, 2+ y 4+

19.70 Escriba la fórmula química de cada uno de los siguientes compuestos, luego indique el estado de oxidación del elemento del grupo 5A:
- **a)** Óxido nitroso
- **b)** Hidrazina
- **c)** Fosfuro de calcio
- **d)** Ácido fosforoso
- **e)** Ácido arsénico

19.71 Dé la fórmula química de cada uno de los siguientes compuestos, luego indique el estado de oxidación del elemento del grupo 5A:
- **a)** Óxido nítrico
- **b)** Ácido nitroso
- **c)** Fosfina
- **d)** Decaóxido de tetrafósforo
- **e)** Ácido trifosfórico

19.72 Dibuje una estructura electrónica de puntos para el N_2, luego explique por qué esa molécula es tan inerte.

19.73 Dibuje estructuras electrónicas de puntos para:
- **a)** Óxido nitroso
- **b)** Óxido nítrico
- **c)** Dióxido de nitrógeno

Indique cuál es la geometría molecular de cada uno, luego describa cuál es de esperarse que sea paramagnético.

19.74 Describa la geometría de cada una de las siguientes moléculas o iones:
- **a)** NO_2^- **b)** PH_3
- **c)** PF_5 **d)** PCl_4^+

19.75 Describa la geometría de cada una de las siguientes moléculas o iones:
a) PCl_6^- **b)** N_2O
c) H_3PO_3 **d)** NO_3^-

19.76 Describa las estructuras de los alótropos blanco y rojo del fósforo, luego explique por qué el fósforo blanco es tan reactivo.

19.77 Dibuje la estructura de cada una de las siguientes moléculas:
a) Hexaóxido de tetrafósforo
b) Decaóxido de tetrafósforo
c) Ácido fosforoso
d) Ácido ortofosfórico
e) Ácido polimetafosfórico

19.78 Explique cada una de las siguientes observaciones:
a) El ácido fosforoso es un ácido diprótico.
b) El nitrógeno no existe como molécula de cuatro átomos, como la de P_4.

19.79 Explique cada una de las siguientes observaciones:
a) El ácido nítrico es un agente oxidante fuerte, pero el ácido fosfórico no.
b) El fósforo, el arsénico y el antimonio forman tricloruros y pentacloruros, pero el nitrógeno sólo NCl_3.

19.80 Escriba una ecuación balanceada para explicar cada una de las siguientes observaciones:
a) El óxido nítrico se torna café al exponerse al aire.
b) El ácido nítrico se torna amarillo al dejarlo en reposo.
c) La plata se disuelve en HNO_3 diluido y produce un gas incoloro.
d) La hidrazina reduce el yodo a I^-, pero en el proceso se oxida a N_2 gaseoso.

19.81 Describa el proceso industrial de producción de los siguientes compuestos químicos:
a) Nitrógeno
b) Amoniaco
c) Ácido nítrico
d) Ácido fosfórico
Escriba ecuaciones balanceadas para todas las reacciones químicas.

Elementos del grupo 6A (secciones 19.12 y 19.13)

19.82 Identifique al elemento del grupo 6A que mejor se ajuste a cada una de las siguientes descripciones:
a) Es el más electronegativo
b) Es un semimetal
c) Es radiactivo
d) Es el elemento más abundante en la corteza terrestre

19.83 Identifique al elemento del grupo 6A que se ajuste mejor a cada una de las siguientes descripciones:
a) Es un metal
b) Es el elemento más abundante en el cuerpo humano
c) Es el agente oxidante más enérgico
d) Tiene la máxima afinidad electrónica negativa

19.84 Describa la estructura de las moléculas de azufre en:
a) Azufre rómbico
b) Azufre monoclínico
c) Azufre plástico
d) Azufre líquido a más de 160 °C

19.85 La viscosidad del azufre líquido aumenta bruscamente a unos 160 °C, pero después disminuye alrededor de los 200 °C. Explique por qué.

19.86 Indique el nombre y la fórmula de dos compuestos en los que el estado de oxidación del azufre sea:
a) 2− **b)** 4+ **c)** 6+

19.87 ¿Cuál es el estado de oxidación del azufre en cada uno de los siguientes compuestos?
a) HgS **b)** $Ca(HSO_4)_2$ **c)** H_2SO_3
d) FeS_2 **e)** SF_4

19.88 Describa el proceso de contacto para fabricar el ácido sulfúrico, luego escriba ecuaciones balanceadas para todas las reacciones.

19.89 Describa un método cómodo de laboratorio para preparar cada uno de los siguientes compuestos y escriba ecuaciones balanceadas para todas las reacciones.
a) Dióxido de azufre
b) Sulfuro de hidrógeno
c) Hidrogensulfato de sodio

19.90 Escriba ecuaciones iónicas netas balanceadas para cada una de las siguientes reacciones:
a) $Zn(s)$ $H_2SO_4(ac)$ diluido →
b) $BaSO_3(s) + HCl(ac) \rightarrow$
c) $Cu(s) + H_2SO_4(l)$ concentrado y caliente →
d) $H_2S(ac) + I_2(ac) \rightarrow$

19.91 Escriba una ecuación iónica neta balanceada para cada una de las siguientes reacciones:
a) $ZnS(s) + HCl(ac) \rightarrow$
b) $H2S(ac) + Fe(NO_3)_3(ac) \rightarrow$
c) $Fe(s) + H_2SO_4(ac)$ diluido →
d) $BaO(s) + H_2SO_4(ac) \rightarrow$

19.92 Explique cada una de las siguientes observaciones:
a) El H_2SO_4 es un ácido más fuerte que el H_2SO_3.
b) El SF_4 existe, pero el OF_4 no.
c) El anillo de S_8 no es plano.

19.93 Explique cada una de las siguientes observaciones:
a) El oxígeno es más electronegativo que el azufre.
b) El azufre forma cadenas largas de S_n, pero el oxígeno no.
c) La molécula de SO_3 es trigonal plana, pero el ion SO_3^{2-} es trigonal piramidal.

Oxoácidos halogenados y sales de oxoácidos (sección 19.14)

19.94 Escriba la fórmula de cada uno de los siguientes compuestos e indique el estado de oxidación del halógeno:
a) Ácido brómico
b) Ácido hipoyodoso
c) Clorito de sodio
d) Metaperyodato de potasio

19.95 Escriba la fórmula de cada uno de los siguientes compuestos e indique el estado de oxidación del halógeno:
a) Hipobromito de potasio
b) Ácido paraperyódico
c) Bromato de sodio
d) Ácido cloroso

19.96 Indique el nombre de cada uno de los siguientes compuestos:
a) HIO_3 **b)** $HClO_2$
c) NaOBr **d)** $LiClO_4$

19.97 Indique el nombre de cada uno de los siguientes compuestos:
a) $KClO_2$ **b)** HIO_4
c) HOBr **d)** $NaBrO_3$

19.98 Dibuje una estructura electrónica de puntos para cada una de las siguientes moléculas o iones, luego describa su geometría molecular:
a) HIO_3 **b)** ClO_2^-
c) HOCl **d)** IO_6^{5-}

19.99 Dibuje una estructura electrónica de puntos para cada una de las siguientes moléculas o iones, luego describa su geometría molecular:
a) BrO_4^- **b)** ClO_3^-
c) HIO_4 **d)** HOBr

19.100 Explique por qué la fuerza ácida aumenta en el orden $HClO < HClO_2 < HClO_3 < HClO_4$.

19.101 Explique por qué la fuerza ácida aumenta en el orden $HIO < HBrO < HClO$.

19.102 Escriba una ecuación iónica neta balanceada para cada una de las siguientes reacciones:
a) $Br_2(l) + NaOH(ac)$ fría $\rightarrow$
b) $Cl_2(g) + H_2O(l)$ fría $\rightarrow$
c) $Cl_2(g) + NaOH(ac)$ caliente $\rightarrow$

19.103 Escriba una ecuación balanceada para la reacción de clorato de potasio y sacarosa. Los productos son $KCl(s)$, $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$.

PROBLEMAS DEL CAPÍTULO

19.104 ¿Cuál es la fórmula química de los minerales más importantes de cada uno de los siguientes elementos?
a) B **b)** P **c)** S

19.105 ¿Cuáles son los usos principales de las siguientes sustancias químicas industriales?
a) H_2SO_4 **b)** N_2 **c)** NH_3
d) HNO_3 **e)** H_3PO_4

19.106 ¿Cuál compuesto de cada uno de los siguientes pares tiene el mayor punto de fusión?
a) LiCl o PCl_3
b) CO_2 o SiO_2
c) P_4O_{10} o NO_2

19.107 ¿Cuál elemento de cada uno de los siguientes pares es mejor conductor eléctrico?
a) B o Ga
b) In o S
c) Pb o P

19.108 Las estructuras de los diversos aniones fosfato y silicato tienen muchas semejanzas. Describa algunas.

19.109 Indique las semejanzas y diferencias en las propiedades del amoniaco y la fosfina.

19.110 ¿Cuántos de los cuatro elementos más abundantes en la corteza terrestre y el cuerpo humano puede identificar sin ver la figura 19.1?

19.111 Indique hasta 10 de los compuestos químicos industriales más importantes que recuerde, sin consultar la tabla 19.1.

19.112 ¿Cuáles de los elementos del grupo 4A tienen alótropos con estructura de diamante? ¿Cuáles tienen alótropos metálicos? ¿Cómo ilustra la variación en la estructura de los elementos del grupo 4A la forma en que varía el carácter metálico al bajar por un grupo de la tabla periódica?

19.113 Escriba una ecuación química balanceada para la preparación de cada uno de los siguientes compuestos en el laboratorio:
a) NH_3 **b)** CO_2
c) B_2H_6 (diborano) **d)** C_2H_2 (acetileno)
e) N_2O **f)** NO_2

19.114 Escriba ecuaciones balanceadas para las reacciones de **a)** H_3PO_4 y **b)** $B(OH)_3$ con el agua. Clasifique cada ácido como ácido de Brønsted-Lowry o ácido de Lewis.

19.115 ¿Qué compuesto de azufre está presente en la lluvia ácida y cómo se forma al quemar combustibles fósiles con azufre?

19.116 Explique cada una de las siguientes observaciones:
a) El diamante es extremadamente duro y funde a alta temperatura, mientras que el grafito es muy suave y funde a alta temperatura.
b) El cloro no forma un ácido perhalogénico, H_5ClO_6.

19.117 Dé un ejemplo de la química de los grupos representativos que ilustre cada una de las siguientes descripciones:
a) Sólido de red covalente
b) Reacción de dismutación
c) Óxido paramagnético
d) Molécula polar que viole la regla del octeto
e) Ácido de Lewis
f) Óxido anfótero
g) Semiconductor
h) Agente altamente oxidante
i) Alótropos

19.118 ¿Podría reducirse la tensión en la molécula de P_4 usando orbitales híbridos sp^3 en el enlace, en vez de orbitales p puros? Explique por qué.

19.119 El carbono es un elemento esencial en las moléculas en las que se basa la vida. ¿Sería igualmente satisfactorio el silicio? Explique por qué.

PROBLEMAS DE CONCEPTOS MÚLTIPLES

19.120 Una reacción fisiológica importante del óxido nítrico (NO) es su interacción con el ion superóxido (O_2^-) para formar el ion peroxinitrito ($ONOO^-$).
a) Dibuje estructuras electrónicas de puntos para el NO, el O_2^- y el $ONOO^-$, luego prediga cuál será el ángulo de enlace O−N−O en el $ONOO^-$.
b) La longitud del enlace en el NO (115 pm) es intermedia entre la de un triple enlace NO y un doble enlace NO. Explique la longitud de enlace y el paramagnetismo del NO, usando la teoría de orbitales moleculares.

19.121 El ácido fosforoso es un ácido poliprótico con fórmula H_3PO_3.

a) Dibuje dos estructuras posibles para el H_3PO_3. En cada una, indique cuál será la forma de la curva de pH para la titulación del H_3PO_3($K_{a1} = 1.0 \times 10^{-2}$) con NaOH acuoso.

b) Para la estructura con los átomos de H en dos posiciones distintas, calcule el pH en los puntos de equivalencia primero y segundo, suponiendo que 30.00 mL de H_3PO_3 0.1240 M ($K_{a2} = 2.6 \times 10^{-7}$) se titulan con NaOH 0.1000 M.

19.122 Hemos dicho que es raro el estado de oxidación 1+ para el indio, pero que para el talio es el más estable. Verifique esta afirmación calculando E° y ΔG° (en kilojoules) para la reacción de dismutacion:

$$3\,M^+(ac) \longrightarrow M^{3+}(ac) + 2\,M(s) \qquad M = In \text{ o } Tl$$

¿Es la dismutación una reacción espontánea para el In^+ y/o para el Tl^+? Los potenciales de reducción estándar de las medias reacciones relevantes son:

$$In^{3+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow In^+(ac) \qquad E° = -0.44\ V$$
$$In^+(ac) + e^- \longrightarrow In(s) \qquad E° = -0.14\ V$$
$$Tl^{3+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Tl^+(ac) \qquad E° = +1.25\ V$$
$$Tl^+(ac) + e^- \longrightarrow Tl(s) \qquad E° = -0.34\ V$$

19.123 Los terroristas usan nitrato de amonio (fertilizante) como ingrediente en sus autos bomba. Cuando explota el nitrato de amonio se descompone en nitrógeno, oxígeno y vapor de agua, todos gaseosos. La fuerza de la explosión se debe a la producción repentina de un gigantesco volumen de gas caliente.

a) Escriba una ecuación balanceada de la reacción.

b) ¿Qué volumen de gas (en litros) se produce al explotar 1.80 m^3 de NH_4NO_3 sólido? Suponga que la temperatura del gas es de 500 °C y su presión es de 1.00 atm. La densidad del NH_4NO_3 es de 1.725 g/cm^3.

c) Con los datos termodinámicos del apéndice B, calcule el calor (en kilojoules) liberado en la reacción.

19.124 Se ha dicho que el fertilizante NH_4NO_3 puede hacerse no explosivo (véase el problema 19.123) agregando compuestos como hidrogenfosfato de diamonio, $(NH_4)_2HPO_4$. Un análisis de esa muestra "insensibilizada" de NH_4NO_3 dio como resultado que el porcentaje de nitrógeno en masa es de 33.81%.

a) Suponiendo que la mezcla sólo contenga NH_4NO_3 y $(NH_4)_2HPO_4$, ¿cuál es el porcentaje en masa de cada uno de estos dos compuestos?

b) Se disolvió una muestra de 0.965 g en el agua suficiente para obtener 50.0 mL de disolución. ¿Cuál es el pH de la disolución? (*Sugerencia:* Considere que la base más fuerte presente es HPO_4^{2-}.)

19.125 5.00 g de fósforo blanco ardieron en un exceso de oxígeno y el producto se disolvió en el agua suficiente para obtener 250.0 mL de la disolución.

a) Escriba ecuaciones balanceadas de las reacciones.

b) ¿Cuál es el pH de la disolución?

c) Cuando se trató la disolución con un exceso de $Ca(NO_3)_2$ acuoso, se obtuvo un precipitado blanco. Escriba una ecuación balanceada de la reacción y calcule la masa del precipitado en gramos.

d) Se separó el precipitado del inciso c) y la disolución remanente se trató con exceso de cinc, produciendo un gas incoloro que se recolectó a 20 °C y 742 mm Hg. Indique cuál es el gas y calcule su volumen.

19.126 Se dejó reaccionar una muestra de 500.0 mL de una mezcla gaseosa en equilibrio de N_2O_4 y NO_2 a 25 °C y 753 mm Hg, con el agua suficiente para obtener 250.0 mL de disolución a 25 °C. Suponga que todo el N_2O_4 que se disuelve se convierte en NO_2, que dismuta en el agua y forma una disolución de ácidos nitroso y nítrico. Además, suponga que la dismutación avanza hasta su término y que nada del ácido nitroso se dismuta. La constante de equilibrio K_p para la reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$ es 0.113 a 25 °C; y K_a del HNO_2 es 4.5×10^{-4} a 25 °C.

a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción de dismutación.

b) ¿Cuál es la concentración molar del NO_2^- y cuál es el pH de la disolución?

c) ¿Cuál es la presión osmótica de la disolución en atmósferas?

d) ¿Cuántos gramos de cal (CaO) se necesitarían para neutralizar la disolución?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR · FUNDADA EN 1620 · QUITO

CAPÍTULO

20



▲ El color de esta gema se debe a transiciones de electrones *d* en los iones Cr^{3+}.

Elementos de transición y química de coordinación

Los *elementos de transición* ocupan la parte central de la tabla periódica, llenando el espacio entre los metales activos del bloque *s* de los grupos 1A y 2A a la izquierda de los metales del bloque *p*, hasta los semimetales y los no metales de los grupos 3A a 8A en el lado derecho (figura 20.1). Puesto que en esta región de la tabla periódica se llenan los subniveles *d*, los elementos de transición también se llaman *elementos del bloque d*.

Cada subnivel *d* está formado por cinco orbitales y puede dar cabida a 10 electrones, por ello cada serie de transición consiste en 10 elementos. La primera serie va del escandio hasta el cinc; incluye muchos metales comunes, como el cromo, el hierro y el cobre. La segunda serie va del itrio hasta el cadmio; la tercera va del lantano al mercurio. Además, hay una cuarta serie de transición formada por el actinio hasta el elemento 112, recién descubierto y todavía sin nombre.

Insertados en la tabla periódica, entre el lantano (número atómico 57) y el hafnio (número atómico 72), están los *lantánidos*. En esta serie de 14 elementos metálicos, los siete orbitales 4*f* se llenan en forma progresiva, como se ve en la figura 5.17 (página 172). Después del actinio (número atómico 89) hay una segunda serie de 14 elementos, los *actínidos*, donde el subnivel 5*f* se llena de manera progresiva. Juntos, los lantánidos y los actínidos forman los *elementos de bloque f*, o *elementos de transición interna*.

Los metales de transición (hierro y cobre) se conocen desde la antigüedad y han desempeñado un importante papel en el desarrollo de la civilización. El hierro, principal componente del acero, todavía es muy importante como material estructural. La producción mundial de acero asciende a unas 800 millones de toneladas anuales. En las nuevas tecnologías se usan también otros metales de transición. Por ejemplo, el titanio, un metal fuerte y ligero, es parte importante de los aviones modernos de propulsión a chorro, pero también se usa en articulaciones artificiales e implantes dentales. Los metales de transición también se emplean como catalizadores heterogéneos en los convertidores catalíticos de los automó-

CONTENIDO

20.1 Configuraciones electrónicas
20.2 Propiedades de los elementos de transición
20.3 Estados de oxidación de los elementos de transición
20.4 Química de algunos elementos de transición
20.5 Compuestos de coordinación
20.6 Ligantes
20.7 Nomenclatura de los compuestos de coordinación
20.8 Isómeros
20.9 Enantiómeros y orientación molecular
20.10 Color de los complejos de los metales de transición
20.11 Enlaces en los complejos: Teoría de unión valencia (o de enlace valencia)
20.12 Teoría del campo cristalino
■ *Interludio:* Titanio: Un metal de alta tecnología

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SAPIENTIA QUITO

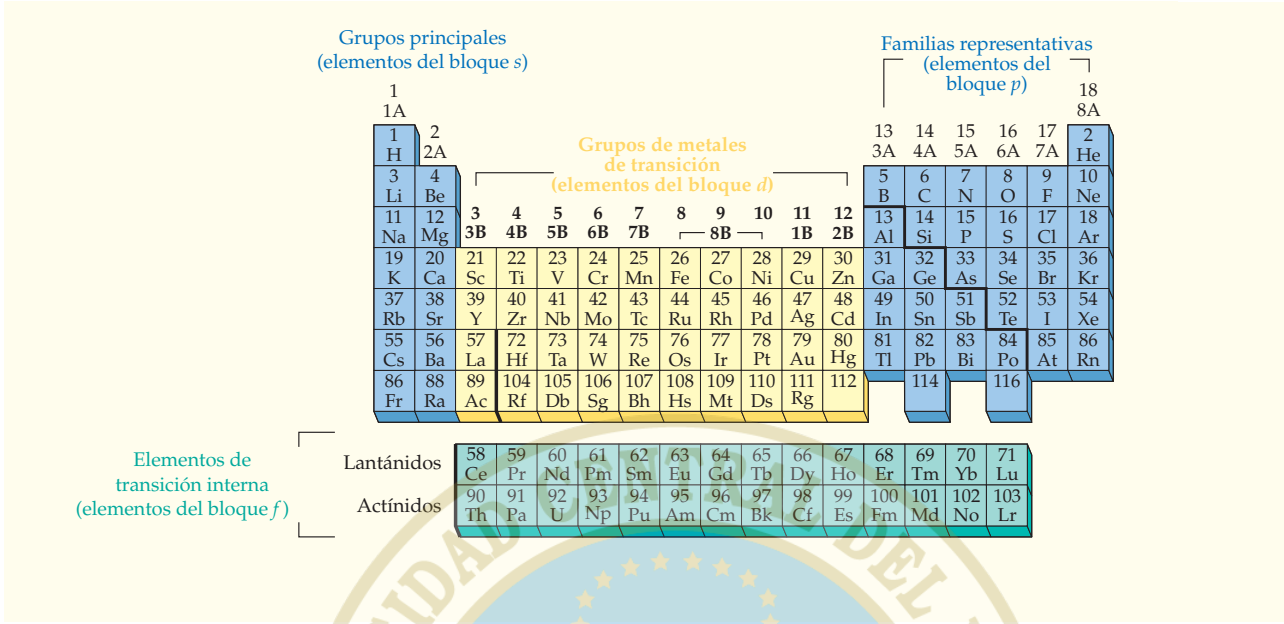


FIGURA 20.1
Los elementos de transición están en la parte central de la tabla periódica.

viles y en la síntesis industrial de compuestos químicos esenciales, como el ácido sulfúrico, el ácido nítrico y el amoniaco.

El papel de los elementos de transición en los sistemas vivos es de igual importancia. El hierro existe en biomoléculas como la hemoglobina, que transporta oxígeno desde los pulmones a todo el resto del cuerpo. El cobalto es un componente esencial de la vitamina B_{12}. El níquel, el cobre y el cinc son componentes vitales de muchas enzimas, que son las grandes moléculas de proteína que catalizan las reacciones bioquímicas.

En este capítulo se examinarán las propiedades y el comportamiento químico de los compuestos de los metales de transición, poniendo especial atención en los *compuestos de coordinación*, en los que un ion o un átomo metálico central —normalmente un metal de transición— se une a un grupo de moléculas o iones que lo rodean mediante enlaces covalentes coordinados (sección 7.5).

20.1 CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS

Observe las configuraciones electrónicas del potasio y el calcio, los elementos de bloque *s* que preceden inmediatamente a la primera serie de transición. Esos átomos tienen electrones de valencia 4*s*, pero no electrones *d*:

$$\textbf{K}\ (Z = 19)\text{: [Ar] } 3d^0\,4s^1 \qquad \textbf{Ca}\ (Z = 20)\text{: [Ar] } 3d^0\,4s^2$$

El llenado del subnivel 3*d* comienza en el número atómico 21 (escandio) y continúa hasta completar el subnivel, en el número atómico 30 (cinc):

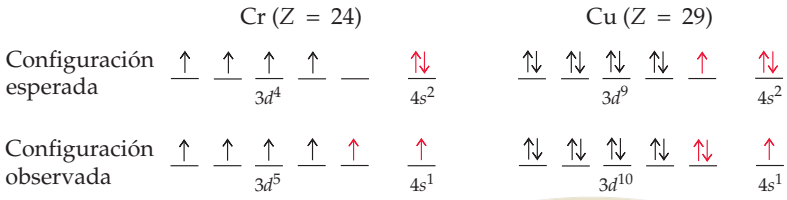
$$\textbf{Sc}\ (Z = 21)\text{: [Ar] } 3d^1\,4s^2 \longrightarrow \textbf{Zn}\ (Z = 30)\text{: [Ar] } 3d^{10}\,4s^2$$

(Conviene ordenar los electrones de valencia por número cuántico principal y no en el orden de llenado de los orbitales, porque los electrones 4*s* se pierden primero al formar iones.)

Para los elementos de las familias representativas, en general se considera que los electrones de valencia son los del nivel externo, porque son los que intervienen en los enla-

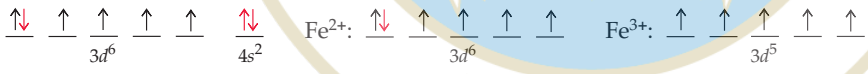
ces. Sin embargo, para los elementos de transición, tanto los electrones $(n - 1)d$ como los ns intervienen en el enlace, por lo que se consideran electrones de valencia.

En general, el llenado del subnivel 3*d* se hace de acuerdo con la **regla de Hund**, mediante la adición de un electrón a cada uno de los cinco orbitales 3*d*, antes de que un segundo electrón se agregue a cualquiera de ellos (sección 5.12). Sólo hay dos excepciones al comportamiento esperado normal de llenado, el cromo y el cobre:



Las configuraciones electrónicas dependen tanto de las energías de los orbitales como de las repulsiones entre electrones. En consecuencia, no siempre es posible predecir las configuraciones cuando dos subcapas de valencia cuentan con energías similares. Sin embargo, se ve que con frecuencia las excepciones al comportamiento esperado en el llenado de orbitales dan como resultado subniveles a medio llenar o completamente llenos. En el caso del cromo, por ejemplo, los subniveles 3*d* y 4*s* poseen energías similares. Es clara la ventaja de desplazar un electrón del subnivel 4*s* al 3*d*, con lo que disminuyen las repulsiones electrón-electrón y se obtienen dos subniveles semillenos. Como cada electrón de valencia está en un orbital separado, se elimina la repulsión que habría entre dos electrones 4*s* en la configuración esperada. Un corrimiento similar de un electrón de 4*s* a 3*d* en el cobre produce un subnivel 3*d* totalmente lleno y un subnivel 4*s* semilleno.

Cuando un átomo neutro pierde uno o más electrones, los que quedan están menos apantallados, y aumenta la carga nuclear efectiva (Z_{ef}). En consecuencia, los electrones restantes son atraídos más fuertemente hacia el núcleo y disminuyen sus energías orbitales. Los electrones de valencia *d* sienten una caída más brusca de energía al aumentar Z_{ef}, que los de valencia en el orbital *s*. El resultado es que el orbital de valencia *s* está vacío y todos los electrones de valencia ocupan los orbitales *d* en los cationes del metal de transición. Por ejemplo, el hierro, que forma cationes 2+ y 3+, cuenta con las siguientes configuraciones electrónicas de valencia:



En moléculas neutras y aniones complejos, el átomo del metal suele tener un estado de oxidación positivo. Por consiguiente, posee una carga positiva parcial y una mayor Z_{ef} que el del átomo neutro. Como resultado, los orbitales de valencia *d* cuentan con menor energía que el orbital de valencia *s*, por lo que los electrones de valencia del metal ocupan los orbitales *d*. El átomo del metal, tanto en VCl_4 como MnO_4^{2-}, por ejemplo, tiene la configuración de valencia $3d^1$. Las configuraciones electrónicas, así como otras propiedades de átomos y iones comunes de los elementos de la primera serie de transición, se resumen en la tabla 20.1.

Históricamente, los elementos de transición se ubican en grupos de la tabla periódica con los nombres 1B a 8B, porque sus configuraciones electrónicas de valencia son parecidas a las de los elementos análogos en las familias representativas 1A a 8A. Así, el cobre, del grupo 1B ([Ar]$3d^{10}4s^1$), y el cinc, en el grupo 2B ([Ar]$3d^{10}4s^2$), tienen configuraciones electrónicas de valencia parecidas a las del potasio, en el grupo 1A ([Ar]$4s^1$], y el calcio, en el grupo 2A ([Ar]$4s^2$). De igual modo, desde el escandio, en el grupo 3B ([Ar]$3d^14s^2$), hasta el hierro, en el grupo 8B ([Ar]$3d^64s^2$), poseen el mismo número de electrones de valencia que los elementos de grupo *p*, desde el aluminio, en el grupo 3A ([Ne] $3s^23p^1$), hasta el argón, en el grupo 8A ([Ne]$3s^23p^6$). El cobalto ([Ar]$3d^74s^2$) y el níquel ([Ar]$3d^84s^2$) también se asignan al grupo 8B, aunque no hay elementos de familias representativas con nueve o 10 electrones de valencia.

Recuerde...

De acuerdo con la **regla de Hund**, si están disponibles dos o más orbitales con la misma energía, un electrón entra a cada uno hasta que todos estén medio llenos y todos los electrones en los orbitales medio llenos tengan el mismo espín.

(Sección 5.12)

TABLA 20.1 Algunas propiedades de los elementos de la primera serie de transición

Grupo:	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B
Elemento:	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Configuración electrónica de valencia										
Átomo M	$3d^1\,4s^2$	$3d^2\,4s^2$	$3d^3\,4s^2$	$3d^5\,4s^1$	$3d^5\,4s^2$	$3d^6\,4s^2$	$3d^7\,4s^2$	$3d^8\,4s^2$	$3d^{10}\,4s^1$	$3d^{10}\,4s^2$
Ion M^{2+}		$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$
Ion M^{3+}	$3d^0$	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$			
Conductividad eléctrica*	3	4	8	11	1	17	24	24	96	27
Punto de fusión (°C)	1541	1668	1910	1907	1246	1538	1495	1455	1085	420
Punto de ebullición (°C)	2836	3287	3407	2671	2061	2861	2927	2913	2562	907
Densidad (g/cm^3)	2.99	4.51	6.0	7.15	7.3	7.87	8.86	8.90	8.96	7.14
Radio atómico (pm)	162	147	134	128	127	126	125	124	128	134
E_i(kJ/mol)†										
Primera	631	658	650	653	717	759	758	737	745	906
Segunda	1235	1310	1414	1592	1509	1561	1646	1753	1958	1733
Tercera	2389	2652	2828	2987	3248	2957	3232	3393	3554	3833

*Conductividad eléctrica relativa respecto de un valor arbitrario de 100 para la plata

†Energía de ionización

EJEMPLO RESUELTO 20.1

ESCRITURA DE CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS DE LOS METALES DE TRANSICIÓN

Escriba la configuración electrónica del metal para cada uno de los siguientes átomos o iones:

a) Ni **b)** Cr^{3+} **c)** FeO_4^{2-} (ion ferroso)

ESTRATEGIA

En átomos neutros de la primera serie de transición, el orbital 4*s* se suele llenar con dos electrones, mientras los electrones restantes ocupan los orbitales 3*d*. En los iones del metal de transición, todos los electrones de valencia ocupan los orbitales *d*. Para los iones poliatómicos, habrá que determinar primero el número de oxidación del metal de transición y después asignar los electrones de valencia a los orbitales *d*, como se haría si el metal fuera un ion simple.

SOLUCIÓN

a) El níquel ($Z = 28$) tiene un total de 28 electrones, incluyendo a los 18 del "core" del argón. Dos de los electrones de valencia ocupan el orbital 4*s*; los ocho restantes se asignan a los orbitales 3*d*. Entonces, la configuración electrónica es $[Ar]3d^8 4s^2$.

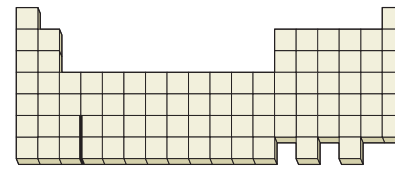
b) Un átomo neutro de Cr ($Z = 24$) tiene un total de 24 electrones; un ion tiene: Cr^{3+}, $24 - 3 = 21$ electrones. Como todos los electrones de valencia ocupan los orbitales 3*d*, la configuración electrónica del Cr^{3+} es $[Ar]3d^3$.

c) El número de oxidación de cada uno de los cuatro oxígenos en el FeO_4^{2-} es 2− y la carga total del oxoanión es 2−, por lo que el número de oxidación del hierro debe ser 6+. Un átomo de hierro(VI) cuenta con un total de 20 electrones, seis menos que uno neutro de hierro ($Z = 26$). Como los electrones de valencia ocupan los orbitales 3*d*, la configuración electrónica del Fe(VI) es $[Ar]3d^2$.

PROBLEMA 20.1 Escriba la configuración electrónica del metal en cada una de las siguientes especies:

a) V **b)** Co^{2+} **c)** MnO_2 **d)** $CuCl_4^{2-}$

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 20.2 En la siguiente tabla periódica, ubique el átomo o ion de un metal de transición con cada una de las configuraciones electrónicas del caso. Identifique cada átomo o cada ion.



a) Un átomo: $[Ar]3d^5 4s^2$ **b)** Un ion 2+: $[Ar]3d^8$

c) Un átomo: $[Kr]4d^{10}5s^1$ **d)** Un ion 3+: $[Kr]4d^3$

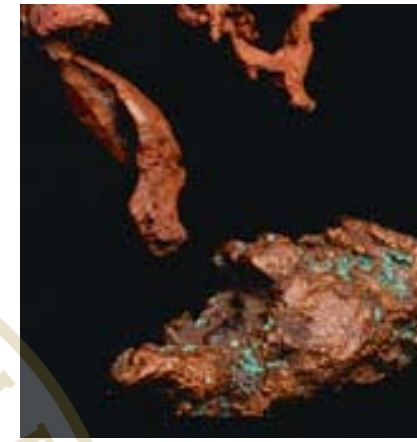
20.2 PROPIEDADES DE LOS ELEMENTOS DE TRANSICIÓN

Veamos algunas tendencias en las propiedades de los elementos de transición que aparecen en la tabla 20.1, y tratemos de comprenderlas en términos de configuraciones electrónicas.

Propiedades metálicas

Todos los elementos de transición son metales. Al igual que los metales de los grupos 1A y 2A, los metales de transición son maleables, dúctiles, tienen brillo, y son buenos conductores del calor y de la electricidad. La plata tiene la mayor conductividad eléctrica de todos los elementos a temperatura ambiente; el cobre está en el segundo lugar. Los metales de transición son más duros y poseen mayores puntos de fusión y de ebullición; además, son más densos que los metales de los grupos 1A y 2A, principalmente porque al compartir los electrones *d*, y también los *s*, se produce un enlace más fuerte.

De izquierda a derecha, en la primera serie de transición, los puntos de fusión aumentan de 1541 °C, para el Sc, hasta un máximo de 1910 °C, del V, en el grupo 5B, y luego decrecen hasta 420 °C para el Zn (tabla 20.1, figura 20.2). Los elementos de la segunda y la tercera series muestran un máximo similar en el punto de fusión, pero en el grupo 6B se encuentran el Mo que tiene un punto de fusión de 2623 °C y el W, que es el metal con máximo punto de fusión: 3422 °C. Los puntos de fusión aumentan al aumentar el número de electrones *d* no apareados disponibles para el enlace y luego disminuyen a medida que se aparean los electrones *d* y están menos disponibles para formar enlaces. El cinc ($3d^{10}4s^2$), en el que todos los electrones *d* y *s* están apareados, tiene un punto de fusión relativamente bajo, de 420 °C, y el mercurio ($4f^{14}5d^{10}6s^2$) es líquido a temperatura ambiente (pf = −39 °C). Se examinará con más detalle el enlace en los metales en la sección 21.4.



▲ Cobre nativo.

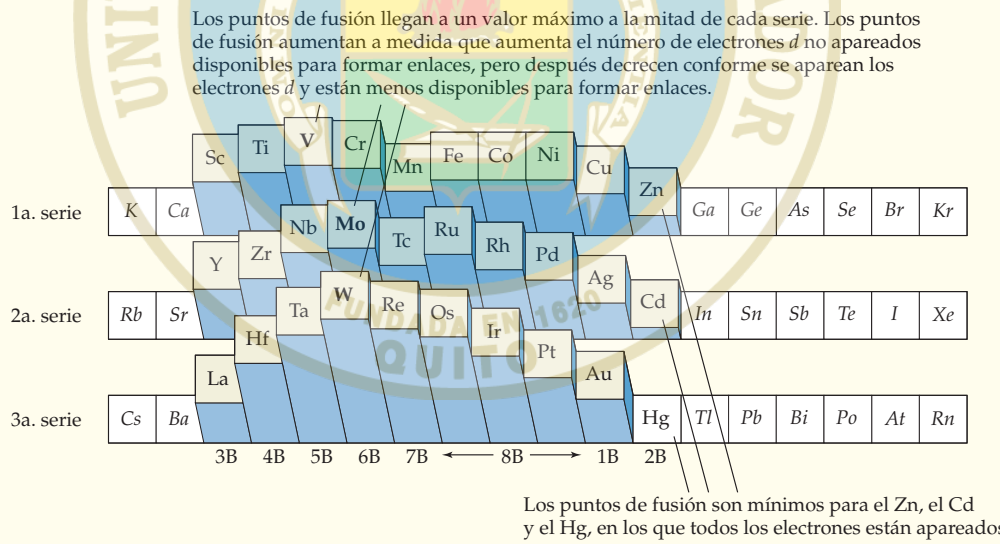


FIGURA 20.2
Puntos de fusión relativos de los elementos de transición.

Radios atómicos y densidades

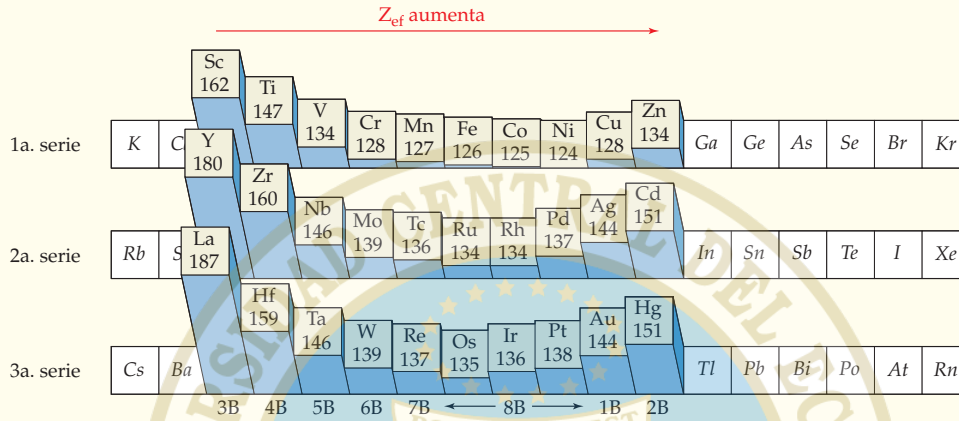
Los radios atómicos se ilustran en la figura 20.3. Los radios atómicos decrecen de izquierda a derecha en una serie de transición, primero en forma marcada y luego más gradual, después del grupo 6B. Hacia el final de cada serie, los radios se incrementan de nuevo. La

Recuerde...

Los electrones de valencia sólo están débilmente **apantallados** por electrones del mismo subnivel, a la misma distancia del núcleo.

(Sección 5.15)

disminución del radio al aumentar el número atómico se debe a que los electrones *d* agregados sólo **apantallan** débilmente (sección 5.15). El resultado es que se incrementa la carga nuclear efectiva Z_{ef}. Al aumentar Z_{ef}, los electrones son atraídos más fuertemente hacia el núcleo, por lo que decrece el tamaño atómico. El aumento de los radios hacia el final de cada serie se debe, probablemente, al apantallamiento más efectivo y a la mayor repulsión entre electrones al completarse la doble ocupación de los orbitales *d*. En contraste con la gran variación en los radios de los elementos de los grupos representativos, todos los átomos de los metales de transición poseen radios bastante parecidos, lo cual explica su capacidad de mezclarse entre sí y formar aleaciones, como el latón (principalmente cobre y cinc).



Los elementos de la segunda y tercera series de transición tienen radios casi idénticos.

FIGURA 20.3
Radios atómicos (en pm) de los elementos de transición. Los radios disminuyen al aumentar el número atómico, pero después aumentan otra vez hacia el final de cada serie de transición.

Los radios atómicos de los elementos de transición en la segunda y tercera series del grupo 4B en adelante son casi idénticos, aunque es de esperarse un aumento de tamaño al agregar electrones al siguiente nivel que tiene un mayor número cuántico principal. Los menores tamaños de los átomos de la tercera serie se relacionan con lo que se llama **contracción lantánida**, una disminución general de radios atómicos de los elementos lantánidos de bloque *f*, entre la segunda y la tercera series de transición (figura 20.4).

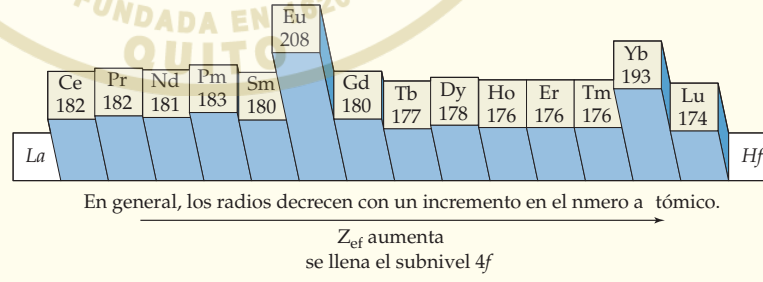


FIGURA 20.4
Radios atómicos (en pm) de los elementos lantánidos.

La contracción lantánida se debe al aumento de carga nuclear efectiva al incrementarse el número atómico, lo que ocurre a medida que se llena el subnivel 4*f*. Al final de la serie de los lantánidos, el tamaño *decrece* debido a que un valor mayor *de* Z_{ef} se compensa casi exactamente con el *crecimiento* esperado en el tamaño por un nivel adicional de electrones. En consecuencia, los átomos de la tercera serie de transición tienen radios muy parecidos a los de la segunda serie de transición.

Las densidades de los metales de transición guardan una relación inversa con sus radios atómicos (figura 20.5). Al principio, las densidades aumentan de izquierda a derecha

en cada serie de transición y después disminuyen hacia el final de cada una de ellas. Como los elementos de la segunda y tercera series poseen casi el mismo volumen atómico, los elementos de la tercera serie, mucho más pesados, tienen densidades excepcionalmente altas: 22.6 g/cm^3 para el osmio, y 22.5 g/cm^3 para el iridio, los elementos más densos.

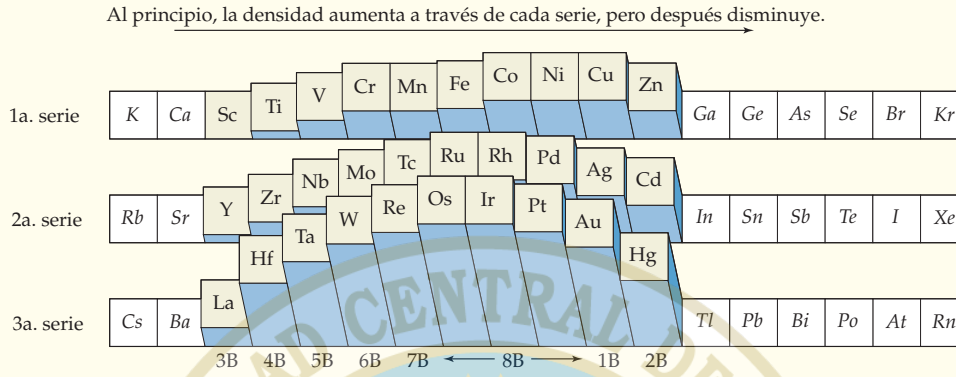


FIGURA 20.5
Densidades relativas de los metales de transición.

Energías de ionización y potenciales de oxidación

En general, las energías de ionización aumentan de izquierda a derecha en una serie de transición, aunque hay algunas irregularidades, como se ve en la tabla 20.1, para los átomos de la primera serie de transición. La tendencia general se correlaciona con un incremento de carga nuclear efectiva y una disminución de radio atómico.

La tabla 20.2 muestra los potenciales estándar de oxidación $E°$ para los metales de la primera serie de transición. Observe que esos potenciales son los negativos de los potenciales estándar de reducción correspondientes de la tabla 17.1, página 698. Excepto el cobre, todos los valores de $E°$ son positivos, lo que significa que el metal sólido se oxida para formar su catión acuoso con más facilidad que con la que se oxida el H_2 gaseoso a $H^+(ac)$.

$$M(s) \longrightarrow M^{2+}(ac) + 2\,e^- \qquad E° > 0\ V \qquad \text{El producto es } M^{3+} \text{ cuando M = Sc}$$
$$H_2(g) \longrightarrow 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \qquad E° = 0\ V$$

En otras palabras, los metales de la primera serie, con excepción del cobre, son agentes reductores más fuertes que el H_2 gaseoso, por lo que se pueden oxidar por el ion H^+ en ácidos que, como el HCl, carezcan de un anión oxidante:

$$M(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow M^{2+}(ac) + H_2(g) \qquad E° > 0\ V \text{ (excepto para M = Cu)}$$

Para oxidar el cobre, se requiere un oxidante más fuerte, como el HNO_3.

TABLA 20.2 Potenciales de oxidación estándar para metales de la primera serie de transición

Media reacción de oxidación	$E°$ (V)	Media reacción de oxidación	$E°$ (V)
$Sc(s) \rightarrow Sc^{3+}(ac) + 3\,e^-$	2.08	$Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(ac) + 2\,e^-$	0.45
$Ti(s) \rightarrow Ti^{2+}(ac) + 2\,e^-$	1.63	$Co(s) \rightarrow Co^{2+}(ac) + 2\,e^-$	0.28
$V(s) \rightarrow V^{2+}(ac) + 2\,e^-$	1.18	$Ni(s) \rightarrow Ni^{2+}(ac) + 2\,e^-$	0.26
$Cr(s) \rightarrow Cr^{2+}(ac) + 2\,e^-$	0.91	$Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(ac) + 2\,e^-$	−0.34
$Mn(s) \rightarrow Mn^{2+}(ac) + 2\,e^-$	1.18	$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(ac) + 2\,e^-$	0.76

El potencial estándar de oxidación de un metal es una propiedad compuesta que depende de $\Delta G°$ para la sublimación del metal, las energías de ionización del átomo metálico, y de $\Delta G°$, para la hidratación del ion metálico:

$$M(s) \xrightarrow{\Delta G°_{subl}} M(g) \xrightarrow{E_i\,(-2\,e-)} M^{2+}(g) \xrightarrow{\Delta G°_{hidr}} M^{2+}(ac)$$

Sin embargo, la tendencia general en los valores de $E°$, que se observa en la tabla 20.2, se correlaciona con la tendencia general en las energías de ionización de la tabla 20.1. La facilidad de oxidación del metal disminuye al aumentar las energías de ionización a través de la serie de transición, del Sc al Zn. (Sólo el Mn y el Zn se desvían de la tendencia de valores decrecientes de $E°$). Así, los llamados *primeros metales de transición*, los del lado izquierdo del bloque *d* (del Sc al Mn), se oxidan con más facilidad y son los reductores más fuertes.

20.3 ESTADOS DE OXIDACIÓN DE LOS ELEMENTOS DE TRANSICIÓN

Los elementos de transición difieren de la mayoría de los metales de las familias representativas porque tienen varios estados de oxidación. Por ejemplo, el sodio, el magnesio y el aluminio cuentan con un solo estado de oxidación que es igual al número de su grupo en la tabla periódica (Na^+, Mg^{2+} y Al^{3+}), pero con frecuencia los elementos de transición poseen estados de oxidación menores que el número de su grupo. Por ejemplo, el manganeso, en el grupo 7B, tiene estados de oxidación de 2+ en el $Mn^{2+}(ac)$, 3+ en el $Mn(OH)_3(s)$, 4+ en el $MnO_2(s)$, 6+ en $MnO_4^{2-}(ac)$ (ion manganato) y 7+ en el $MnO_4^{-}(ac)$ (ion permanganato). La figura 20.6 es un resumen de los estados de oxidación comunes para elementos de la primera serie de transición; los más frecuentes se indican en rojo.



▶ El manganeso tiene distintos estados de oxidación, con diferentes colores de esos iones y compuestos sólidos.

Todos los elementos de la primera serie de transición, excepto el escandio, forman un catión 2+, que corresponde a la pérdida de los dos electrones de valencia 4*s*. Como los orbitales 3*d* y 4*s* cuentan con energías similares, también es posible la pérdida de un electrón 3*d*, formando cationes 3+, como $V^{3+}(ac)$, $Cr^{3+}(ac)$ y $Fe^{3+}(ac)$. Se requiere energía adicional para eliminar el tercer electrón, pero más que se compensa con un mayor $\Delta G°$ (más negativo) de hidratación del catión 3+. Los estados con mayor oxidación son resultado de perder o compartir electrones *d* adicionales. En sus estados de máxima oxidación, los elementos de transición se combinan con los elementos más electronegativos (F y O): por ejemplo, el vanadio del grupo 5B forma $VF_5(l)$ y $V_2O_5(s)$; el cromo en el grupo 6B forma

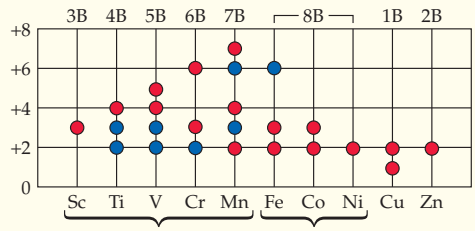


FIGURA 20.6
Estados de oxidación comunes de los elementos de la primera serie de transición. Los estados que se encuentran con más frecuencia se indican en rojo. La mayoría de los elementos de transición tienen más de un estado de oxidación común.

el CrO_4^{2-} (ion cromato) y el $Cr_2O_7^{2-}$ (ion dicromato); el manganeso en el grupo 7B forma MnO_4^-.

En la figura 20.6 se observa que el estado de máxima oxidación para los metales de los grupos 3B a 7B es el número de grupo, lo que corresponde a perder o compartir todos los electrones de valencia *s* y *d*. Sin embargo, para los metales de transición del grupo 8B, perder o compartir todos los electrones de valencia es prohibitivo por el valor creciente de Z_{ef} desde el punto de vista de energía. En consecuencia, esos metales de transición sólo pueden tener estados de oxidación menores; por ejemplo, 6+ como en el FeO_4^{2-} y 3+ en el Co^{3+}. Estas especies tienden a reducirse mucho a estados de oxidación menores. Por ejemplo, el ion Co^{3+} acuoso oxida el agua formando O_2 gaseoso y reduciéndose a Co^{2+}:

$$4\,Co^{3+}(ac) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,Co^{2+}(ac) + O_2(g) + 4\,H^+(ac) \qquad E° = +0.58\ V$$

En general, los iones donde el metal de transición está en su máximo estado de oxidación tienden a ser buenos oxidantes; por ejemplo, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- y FeO_4^{2-}. En contraposición, los iones de los primeros metales de transición, donde el metal está en un estado oxidación muy bajo son buenos reductores; por ejemplo, V^{2+} y Cr^{2+}. Los iones divalentes de los últimos metales de transición del lado derecho del bloque *d*, como Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} y Zn^{2+}, son malos reductores, por el mayor valor de Z_{ef}. De hecho, el cinc sólo posee un estado de oxidación estable (2+).

También los elementos de la segunda y tercera series de transición tienen varios estados de oxidación. En general, la estabilidad de los estados de mayor oxidación aumenta al bajar por el grupo periódico. Por ejemplo, en el grupo 8B el óxido de hierro con mayor estado de oxidación es el óxido de hierro(III), Fe_2O_3. Sin embargo, el rutenio y el osmio forman tetraóxidos volátiles, el RuO_4 y el OsO_4, donde el estado de oxidación de esos metales es 8+.

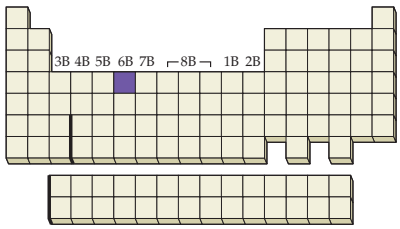
PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 20.3 ¿En qué forma varía la carga nuclear efectiva, Z_{ef}, de izquierda a derecha en la primera serie de transición?

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn

Con base en la variación de Z_{ef}:

a) ¿Cuál ion M^{2+} (M = Ti a Zn) debe ser el reductor más fuerte? ¿Cuál debe ser el más débil?

b) ¿Cuál oxoanión (VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MnO_4^{2-} o FeO_4^{2-}) debe ser el oxidante más fuerte? ¿Cuál debe ser el más débil?



20.4 QUÍMICA DE ALGUNOS ELEMENTOS DE TRANSICIÓN

La investigación experimental en química de los metales de transición es especialmente agradable, porque la mayoría de los compuestos de esos metales son de colores brillantes. En esta sección examinaremos la química de algunos elementos representativos que con frecuencia se encuentran en el laboratorio.

Cromo

El cromo, que debe su nombre a *chroma*, palabra griega que significa *color*, se obtiene de la cromita mineral, un óxido metálico mixto con fórmula $FeO \cdot Cr_2O_3$, o $FeCr_2O_4$. Por reducción de cromita con carbón se obtiene la aleación ferrocromo, con la que se fabrica el acero inoxidable, duro y resistente a la corrosión, cuyo contenido es hasta del 30% de cromo.

$$FeCr_2O_4(s) + 4\,C(s) \longrightarrow \underbrace{Fe(s) + 2\,Cr(s)}_{\text{Ferrocromo}} + 4\,CO(g)$$

El cromo puro se obtiene reduciendo el óxido de cromo(III) con aluminio:

$$Cr_2O_3(s) + 2\,Al(s) \longrightarrow 2\,Cr(s) + Al_2O_3(s)$$

Además de su empleo en la fabricación de aceros, el cromo se usa mucho para cromar objetos metálicos con una capa protectora atractiva (sección 17.13). El cromo es duro y lustroso, adquiere un gran pulimento y resiste la corrosión debido a que una capa microscópica invisible de óxido de cromo(III) protege la superficie contra mayor oxidación.

La química de las disoluciones acuosas de compuestos de cromo se puede sistematizar según los estados de oxidación y la especie que exista en condiciones ácidas y básicas (tabla 20.3). Los estados de oxidación más comunes son 2+, 3+ y 6+; el más estable es 3+.



▲ Esta escultura, *Hércules en Ítaca*, por Jason Seley, está hecha con parachoques de automóvil cromados. Jason Seley (1919-1983), Hércules en Ítaca I, 1980-81. Escultura, acero soldado, 342.9 cm. Donación del artista, Herbert F. Johnson Museum of Art, Universidad Cornell. Fotografía por Robert Barker, director. Fotografía de la Universidad Cornell.

TABLA 20.3 Especies de cromo en estados de oxidación comunes

	Estado de oxidación +2	+0.41 V	Estado de oxidación +3	+1.33 V	Estado de oxidación +6
Disolución ácida:	$Cr^{2+}(ac)$ Ion cromo(II) (ion cromoso) Azul	→	$Cr^{3+}(ac)$ Ion cromo(III) (Ion crómico) Violeta	←	$Cr_2O_7^{2-}(ac)$ Ion dicromato Naranja
Disolución básica:	$Cr(OH)_2(s)$ Azul claro		$Cr(OH)_3(s)$ Verde pálido $Cr(OH)_4^-(ac)$ Ion cromito Verde profundo	← −0.13 V	$CrO_4^{2-}(ac)$ Ion cromato Amarillo

El cromo metálico reacciona con ácidos acuosos en ausencia de oxígeno formando $Cr^{2+}(ac)$, con un bello color azul del ion cromo(II) (cromoso), en el que el Cr^{2+} está unido a seis moléculas de agua, $Cr(H_2O)_6^{2+}$ (figura 20.7a):

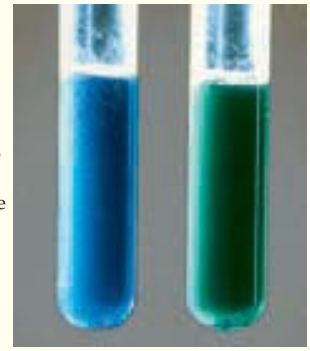
$$Cr(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Cr^{2+}(ac) + H_2(g) \qquad E° = +0.91\ V$$

En el aire, la reacción del cromo metálico con ácidos forma cromo(III), porque se oxida rápidamente el cromo(II), debido al oxígeno atmosférico:

$$4\,Cr^{2+}(ac) + O_2(g) + 4\,H^+(ac) \longrightarrow 4\,Cr^{3+}(ac) + 2\,H_2O(l) \qquad E° = +1.64\ V$$

Aunque el ion $Cr(H_2O)_6^{3+}$ es violeta, con frecuencia las disoluciones de cromo(III) son verdes, porque los aniones sustituyen a algunas de las moléculas de agua enlazadas y forman iones complejos verdes, como el $Cr(H_2O)_5Cl^{2+}$ y $Cr(H_2O_4)_4Cl_2^+$ (figura 20.7b).

La reacción del cromo metálico con H_2SO_4, 6M, en *ausencia* de aire, produce burbujas de H_2 gaseoso y una disolución que contiene al ion cromo(II) azul.



a) b)

La reacción del cromo metálico con HCl 6M, en *presencia* de aire, forma una disolución verde, que contiene la especie cromo(III).

FIGURA 20.7
Reacción del cromo metálico con ácidos acuosos.

En disolución básica precipita el cromo(III) como hidróxido de cromo(III), un sólido verde pálido que se disuelve tanto en ácidos como en exceso de base (figura 20.8):

En ácido: $Cr(OH)_3(s) + 3\,H_3O^+(ac) \rightleftharpoons Cr^{3+}(ac) + 6\,H_2O(l)$

En exceso de base: $Cr(OH)_3(s) + OH^-(ac) \rightleftharpoons Cr(OH)_4^-(ac)$

Recordemos, de la sección 15.2, que este comportamiento es típico de los hidróxidos metálicos anfóteros.

Por adición lenta de NaOH acuoso a una disolución del ion violeta $Cr(H_2O)_6^{3+}$ …

El $Cr(OH)_3$ se disuelve al agregar H_2SO_4 …

El $Cr(OH)_3$ también se disuelve al agregar exceso de NaOH…



…produce un precipitado verde pálido de hidróxido de cromo(III), $Cr(OH)_3$.

…volviendo a formar el ion $Cr(H_2O)_6^{3+}$.

…formando el ion cromito, $Cr(OH)_4^-$, que es de color verde profundo.

FIGURA 20.8
Comportamiento anfótero del hidróxido de cromo(III).

A diferencia del $Cr(OH)_3$ anfótero, el hidróxido de cromo(II) es un hidróxido básico típico. Se disuelve en ácido, pero no en exceso de base. Por el contrario, el $CrO_2(OH)_2$, compuesto de cromo(VI), es un ácido fuerte (ácido crómico, H_2CrO_4). Recuerde, de la sección 14.15, que la **fuerza ácida** aumenta al incrementarse la polaridad de los enlaces O–H, que a la vez es mayor al aumentar el número de oxidación del átomo de cromo.

+2	+3	+6
$Cr(OH)_2$	$Cr(OH)_3$	$CrO_2(OH)_2$
Básico	Anfótero	Ácido

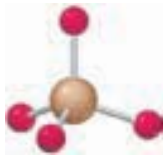
Poder creciente como donador de protón →

En el estado de oxidación 6+, la especie más importante en disolución es el ion cromato amarillo (CrO_4^{2-}) y el ion dicromato anaranjado ($Cr_2O_7^{2-}$). Esos iones se interconvierten con rapidez, debido a la rápida reacción de equilibrio:

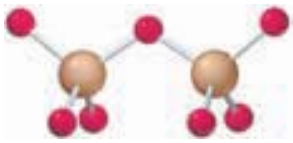
Recuerde...

La **fuerza ácida** crece al aumentar el número de oxidación del átomo al que está unido un grupo OH. La densidad electrónica se desplaza del grupo OH al átomo enlazado, debilitando así el enlace O–H, incrementando su polaridad y facilitando la transferencia de protón a una molécula de agua. (Sección 14.15)

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIA EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO



Ion cromato, CrO_4^{2-}



Ion dicromato, $Cr_2O_7^{2-}$

$$2\,CrO_4^{2-}(ac) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-}(ac) + H_2O(l) \qquad K \approx 10^{14}$$

Como la constante de equilibrio aproximada es 10^{14}, predominan los iones CrO_4^{2-}, en disolución básica, en tanto los iones $Cr_2O_7^{2-}$ predominan en disoluciones ácidas (figura 20.9). El ion CrO_4^{2-} es tetraédrico, mientras el ion $Cr_2O_7^{2-}$ tiene una estructura en la que dos CrO_4^{2-} comparten un átomo de oxígeno.

El ion $Cr_2O_7^{2-}$ es un agente oxidante fuerte en disolución ácida; se usa mucho como oxidante en química analítica.

$$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\,H^+(ac) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 7\,H_2O(l) \qquad E° = +1.33\ V$$

En disolución básica, donde predomina la especie CrO_4^{2-}, el cromo(VI) es un oxidante mucho menos fuerte:

$$CrO_4^{2-}(ac) + 4\,H_2O(l) + 3\,e^- \longrightarrow Cr(OH)_3(s) + 5\,OH^-(ac) \qquad E° = -0.13\ V$$

Los compuestos de cromo(VI) deben manejarse con cuidado, porque son muy tóxicos y se sabe que causan cáncer.

$$2\,CrO_4^{2-}(ac) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Cr_2O_7^{2-}(ac) + H_2O(l)$$

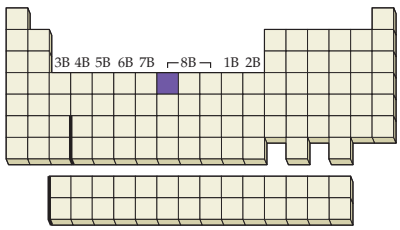


Una disolución acuosa de dicromato de sodio (Na_2CrO_4).



Al agregar ácido sulfúrico diluido a una disolución de cromato de sodio, el ion CrO_4^{2-} amarillo se convierte en el ion $Cr_2O_7^{2-}$ anaranjado.

FIGURA 20.9
Conversión del ion $CrO_4^{2-}(ac)$ amarillo al ion $Cr_2O_7^{2-}(ac)$ anaranjado.



Hierro

El hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre, con un 5.6% en masa; su importancia es muy grande, tanto en la civilización humana como en los sistemas vivos. Como el hierro es relativamente suave y se corroe con facilidad, se combina con el carbono y con metales como el vanadio, el cromo y el manganeso, formando aceros aleados que son más duros y menos reactivos que el hierro puro. El hierro se obtiene de sus minerales más importantes: la hematita (Fe_2O_3) y la magnetita (Fe_3O_4), por reducción con coque en un alto horno (véase la sección 21.3). En los organismos vivos, el hierro es componente esencial de numerosas moléculas biológicas. El organismo de un adulto humano saludable contiene unos 4 g de hierro, del cual el 65% está en la hemoglobina, proteína transportadora de oxígeno (véase la sección Interludio del capítulo 13).

Los estados de oxidación más comunes del hierro son 2+ (ferroso) y 3+ (férrico). Cuando el hierro metálico reacciona, en ausencia de aire, con un ácido como el HCl, que no contiene anión oxidante, el producto es el ion hierro(II), de color verde claro, $Fe(H_2O)_6^{2+}$:

$$Fe(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + H_2(g) \qquad E° = +0.45\ V$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

La oxidación se detiene en la etapa de hierro(II), porque el potencial estándar de oxidación del hierro(II) es negativo:

$$Fe^{2+}(ac) \longrightarrow Fe^{3+}(ac) + e^- \qquad E° = -0.77\ V$$

En el aire, el ion hierro(II) se oxida lentamente a ion hierro(III), $Fe(H_2O)_6^{3+}$:

$$4\ Fe^{2+}(ac) + O_2(g) + 4\ H^+(ac) \longrightarrow 4\ Fe^{3+}(ac) + 2\ H_2O(l) \qquad E° = +0.46\ V$$

Cuando el hierro se trata con un ácido con anión oxidante, por ejemplo, con ácido nítrico diluido, el metal se oxida directamente a hierro(III):

$$Fe(s) + NO_3^-(ac) + 4\ H^+(ac) \longrightarrow Fe^{3+}(ac) + NO(g) + 2\ H_2O(l) \qquad E° = +1.00\ V$$

Por adición de bases a disoluciones de hierro(III) precipita el óxido hidratado gelatinoso, café rojizo, $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, que suele denotarse como $Fe(OH)_3$ (figura 20.10):

$$Fe^{3+}(ac) + 3\ OH^-(ac) \longrightarrow Fe(OH)_3(s)$$

Como el $Fe(OH)_3$ es muy insoluble ($K_{ps} = 2.6 \times 10^{-39}$), se forma tan pronto como el pH sube a más de 2. Las manchas de herrumbre café rojizas que se ven en lavabos y tinas se deben a la oxidación del $Fe^{2+}(ac)$, seguida por depositación del óxido hidratado de hierro(III). A diferencia del $Cr(OH)_3$, el $Fe(OH)_3$ no es apreciablemente anfótero. Se disuelve en ácido, pero no en exceso de base.

$Fe^{3+}(ac) + 3\ OH^-(ac) \longrightarrow Fe(OH)_3(s)$



FIGURA 20.10
Cuando se agrega NaOH diluido a una disolución de sulfato de hierro(III), $Fe_2(SO_4)_3$, se forma un precipitado gelatinoso café rojizo de $Fe(OH)_3$.

Cobre

El cobre es un metal de color rojizo y un elemento relativamente raro, pues sólo forma el 0.0068% en masa de la corteza terrestre. Al igual que otros elementos del grupo 1B, como la plata y el oro, el cobre se encuentra en la naturaleza en estado elemental. Sus minerales más importantes son los sulfuros, como la calcopirita, $CuFeS_2$. En un proceso de varias etapas, los sulfuros de cobre se concentran, se separan del hierro y se convierten en sulfuro de cobre(I) fundido, que a continuación se reduce a cobre elemental haciendo pasar aire por el líquido caliente:

$$Cu_2S(l) + O_2(g) \longrightarrow 2\ Cu(l) + SO_2(g)$$

El producto, que contiene un 99% de cobre, se purifica por electrólisis (sección 17.13).

Debido a su gran conductividad eléctrica y potencial negativo de oxidación, el cobre se usa mucho en la fabricación de conductores eléctricos y tubos para agua resistentes a la corrosión. También se usa en la acuñación de monedas, además de que se combina con otros metales, lo que da lugar a aleaciones como el latón (principalmente cobre y cinc) y bronce (principalmente cobre y estaño). Aunque es menos reactivo que otros metales de la primera serie de transición, el cobre se oxida por exposición prolongada al O_2, CO_2 y agua en aire húmedo, lo que ocasiona carbonato básico de cobre(II), $Cu_2(OH)_2CO_3$. Después, por reacción con el H_2SO_4 diluido de la lluvia ácida, se forma la pátina verde de $Cu_2(OH)_2SO_4$, que se ve en los monumentos de bronce.

$$2\ Cu(s) + O_2(g) + CO_2(g) + H_2O(g) \longrightarrow Cu_2(OH)_2CO_3(s)$$
$$Cu_2(OH)_2CO_3(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow Cu_2(OH)_2SO_4(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

En sus compuestos, el cobre existe en dos estados comunes de oxidación, 1+ (cuproso) y 2+ (cúprico). Como $E°$ para la reacción de media celda Cu^+/Cu^{2+} es menos negativo que para la media reacción Cu/Cu^+, todo oxidante lo bastante fuerte para oxidar el cobre a cobre(I) también llega a oxidar el ion cobre(I) a ion cobre(II).

$$Cu(s) \longrightarrow Cu^+(ac) + e^- \qquad E° = -0.52\ V$$
$$Cu^+(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + e^- \qquad E° = -0.15\ V$$

Por ejemplo, el ácido nítrico diluido oxida al cobre hasta el estado de oxidación 2+:

$$3\ Cu(s) + 2\ NO_3^-(ac) + 8\ H^+(ac) \longrightarrow 3\ Cu^{2+}(ac) + 2\ NO(g) + 4\ H_2O(l) \qquad E° = +0.62\ V$$



▲ ¿Por qué los monumentos de cobre o bronce se tornan verdes al paso del tiempo?

De acuerdo con los valores de $E°$, el $Cu^+(ac)$ puede dismutar oxidándose y reduciéndose a sí mismo:

$$Cu^+(ac) + e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad E° = +0.52\ V$$
$$Cu^+(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + e^- \qquad E° = -0.15\ V$$
$$2\,Cu^+(ac) \longrightarrow Cu(s) + Cu^{2+}(ac) \qquad E° = +0.37\ V$$

El valor positivo de $E°$ en la dismutación corresponde a una constante de equilibrio grande, lo que indica que la reacción avanza hasta completarse:

$$2\,Cu^+(ac) \rightleftharpoons Cu(s) + Cu^{2+}(ac) \qquad K_c = 1.8 \times 10^6$$

Así, el ion cobre(I) no es especie importante en disolución acuosa, pero sí existe el cobre(I) en compuestos sólidos como el CuCl. En presencia de iones Cl^-, se invierte el equilibrio de dismutación por la precipitación de cloruro de cobre(I) blanco e insoluble, que impulsa la siguiente reacción hacia la derecha:

$$Cu(s) + Cu^{2+}(ac) + 2\,Cl^-(ac) \longrightarrow 2\,CuCl(s)$$

El estado de oxidación 2+, más común, se encuentra en el ion acuoso azul, $Cu(H_2O)_6^{2+}$, así como en numerosos compuestos sólidos y iones complejos. La adición de una base (amoniaco acuoso) a una disolución de una sal de cobre(II) forma un precipitado azul de hidróxido de cobre(II), que se disuelve en exceso de amoniaco y da lugar al ion complejo $Cu(NH_3)_4^{2+}$ azul (figura 20.11):

$$Cu^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow Cu(OH)_2(s)$$
$$Cu(OH)_2(s) + 4\,NH_3(ac) \longrightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac)$$

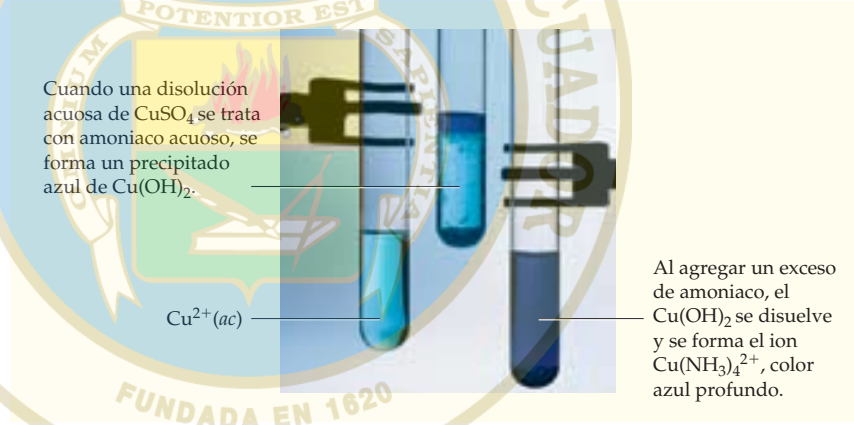


FIGURA 20.11
Reacciones de $Cu^{2+}(ac)$ con amoniaco acuoso.

Quizás el compuesto más común de cobre es el sulfato de cobre(II) pentahidratado, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, de color azul. Cuatro de las cinco moléculas de agua están unidas al ion cobre(II); la quinta forma un puente de hidrógeno con el ion sulfato. Cuando se calienta, el $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ pierde agua y color (figura 18.12, página 761), lo que parece indicar que el color azul del pentahidrato se debe a la unión del Cu^{2+} con moléculas de agua.

PROBLEMA 20.4 ¿Qué producto se forma cuando el H_2SO_4 diluido, no oxidante, se agrega a cada uno de los siguientes iones o compuestos?

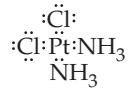
a) CrO_4^{2-} **b)** $Cr(OH)_3$
c) $Cr(OH)_2$ **d)** $Fe(OH)_2$
e) $Cu(OH)_2$

PROBLEMA 20.5 ¿Qué producto se forma cuando se agrega un exceso de NaOH acuoso a una disolución de cada uno de los siguientes iones?

a) Cr^{2+} **b)** Cr^{3+}
c) $Cr_2O_7^{2-}$ **d)** Fe^{2+}
e) Fe^{3+}

20.5 COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

Un **compuesto de coordinación** es aquel en el que un átomo o un ion metálico central se unen a un grupo de moléculas o iones por medio de enlaces covalentes coordinados. Un buen ejemplo es el cisplatino, un medicamento contra el cáncer, $Pt(NH_3)_2Cl_2$, en donde dos moléculas de NH_3 y dos iones Cl^- usan los pares no compartidos de electrones para unirse al ion platino(II):


Cisplatino

Las moléculas o los iones que rodean al ion metálico central en un compuesto de coordinación se llaman **ligantes**, y los átomos que se unen directamente con el metal se conocen como **átomos donadores de pares de electrones del ligante**. Por ejemplo, en el cisplatino los ligantes son NH_3 y Cl^-, y los átomos donadores de pares electrónicos son el N y el Cl. La formación de un compuesto de coordinación es una interacción ácido-base de Lewis en la que los ligantes funcionan como bases de Lewis o donadores de pares de electrones, y el ion metálico central se comporta como ácido de Lewis porque es un aceptor de pares de electrones.

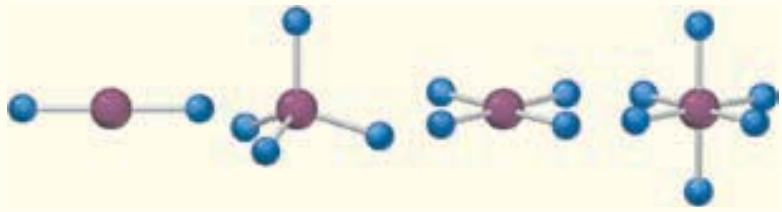
No todos los compuestos de coordinación son moléculas neutras, como el $Pt(NH_3)_2Cl_2$. Muchos son sales como el $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ y el $K_3[Fe(CN)_6]$, que contienen un catión o un anión complejo, junto con los iones de carga opuesta suficientes para formar un compuesto eléctricamente neutro. Para enfatizar que el ion complejo es una unidad estructural discreta, siempre se encierra entre corchetes en la fórmula de una sal. Así, el $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ contiene cationes $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ y aniones Cl^-. El término **complejo metálico,** o simplemente complejo, se refiere no sólo a moléculas neutras, como el $Pt(NH_3)_2Cl_2$, sino también a iones complejos, como el $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ y $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

El número de átomos donadores en un ligante que rodean a un ion metálico central en un complejo recibe el nombre de **número de coordinación** del metal. Así, el platino(II) tiene el número de coordinación 4, en el $Pt(NH_3)_2Cl_2$, y el hierro(III), número de coordinación 6, en el $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Los números de oxidación más comunes son 4 y 6, aunque hay otros que se conocen bien (tabla 20.4). El número de coordinación de un ion metálico en determinado complejo depende del tamaño del ion metálico, de su carga, de su configuración electrónica, así como del tamaño y la forma de los ligantes.

TABLA 20.4 Ejemplos de complejos con diversos números de coordinación

Número de coordinación	Complejo
2	$[Ag(NH_3)_2]^+$, $[CuCl_2]^-$
3	$[HgI_3]^-$
4	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$
5	$[Ni(CN)_5]^{3-}$, $Fe(CO)_5$
6	$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$
7	$[ZrF_7]^{3-}$
8	$[Mo(CN)_8]^{4-}$

Los complejos metálicos tienen geometrías características que dependen del número de coordinación del ion metálico. Los complejos con número de coordinación dos, como el $[Ag(NH_3)_2]^+$, son lineales. Los complejos con número de coordinación cuatro son tetraédricos o cuadrados planos; por ejemplo, el $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ es tetraédrico y el $[Ni(CN)_4]^{2-}$ es cuadrado plano. Casi todos los complejos de coordinación seis son octaédricos. Las geometrías de coordinación más comunes se muestran en la figura 20.12. El químico suizo Alfred Werner fue quien dedujo las geometrías de coordinación, por lo que recibió el Premio Nobel de Química en 1913 por sus estudios precursores.



En el arreglo octaédrico, cuatro ligantes están en las esquinas de un cuadrado, con uno más arriba y otro abajo del plano del cuadrado.

Lineal (coordinación 2) | **Tetraédrico** (coordinación 4) | **Cuadrado plano** (coordinación 4) | **Octaédrico** (coordinación 6)

FIGURA 20.12
Arreglo de los átomos de los ligantes (L) en complejos ML_n, con números de coordinación 2, 4 y 6.

La carga de un complejo metálico es igual a la carga del ion metálico (su estado de oxidación) más la suma de las cargas de los ligantes. Así, si se conoce la carga de cada ligante y la carga del complejo, se determina con facilidad el estado de oxidación del metal.

EJEMPLO RESUELTO 20.2

DETERMINACIÓN DE LA FÓRMULA DE UN COMPLEJO METÁLICO

Un ion de cobalto(III) forma un complejo con cuatro moléculas de amoniaco y dos iones cloruro. ¿Cuál es la fórmula del complejo, incluyendo su carga?

ESTRATEGIA

La carga del complejo es la suma de las cargas del ion Co^{3+}, los cuatro ligantes NH_3 eléctricamente neutros y los dos ligantes Cl^-:

$$\underset{+3}{Co^{3+}} \quad \underset{+\,(4\times 0)}{4\,NH_3} \quad \underset{+\,[2\times(-1)]}{2\,Cl^-} \quad = +1$$

SOLUCIÓN

La fórmula del complejo es $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$.

EJEMPLO RESUELTO 20.3

DETERMINACIÓN DEL ESTADO DE OXIDACIÓN DEL METAL EN UN COMPUESTO DE COORDINACIÓN

¿Cuál es el estado de oxidación del platino en el compuesto de coordinación $K[Pt(NH_3)Cl_5]$?

ESTRATEGIA

Como el compuesto es eléctricamente neutro y contiene un catión K^+ por cada anión complejo, el anión debe ser $[Pt(NH_3)Cl_5]^-$. Como el amoniaco es neutro y el cloruro tiene carga de $1-$, la suma de los números de oxidación es $+1 + n + 0 + (5)(-1) = 0$, en donde n es el número de oxidación del Pt:

$$\underset{+1}{K^+} \quad \underset{+\,n}{Pt^{n+}} \quad \underset{+\,0}{NH_3} \quad \underset{+\,(5)(-1)=0;}{5\,Cl^-} \quad \text{por lo tanto, } n = +4$$

SOLUCIÓN

El estado de oxidación del platino es 4+.



$[Pt(NH_3)Cl_5]^-$

PROBLEMA 20.6 ¿Cuál es la fórmula del complejo de cromo(III), que contiene dos ligantes amoniaco y cuatro ligantes tiocianatos $(SCN)^-$?

PROBLEMA 20.7 ¿Cuál es el estado de oxidación del hierro en el $Na_4[Fe(CN)_6]$?

20.6 LIGANTES

En la figura 20.13 se muestran las estructuras de algunos ligantes típicos. Se pueden clasificar como *monodentados* o *polidentados*, dependiendo del número de átomos donadores que están unidos al metal. Los ligantes, como el H_2O, el NH_3 o el Cl^-, que se unen usando

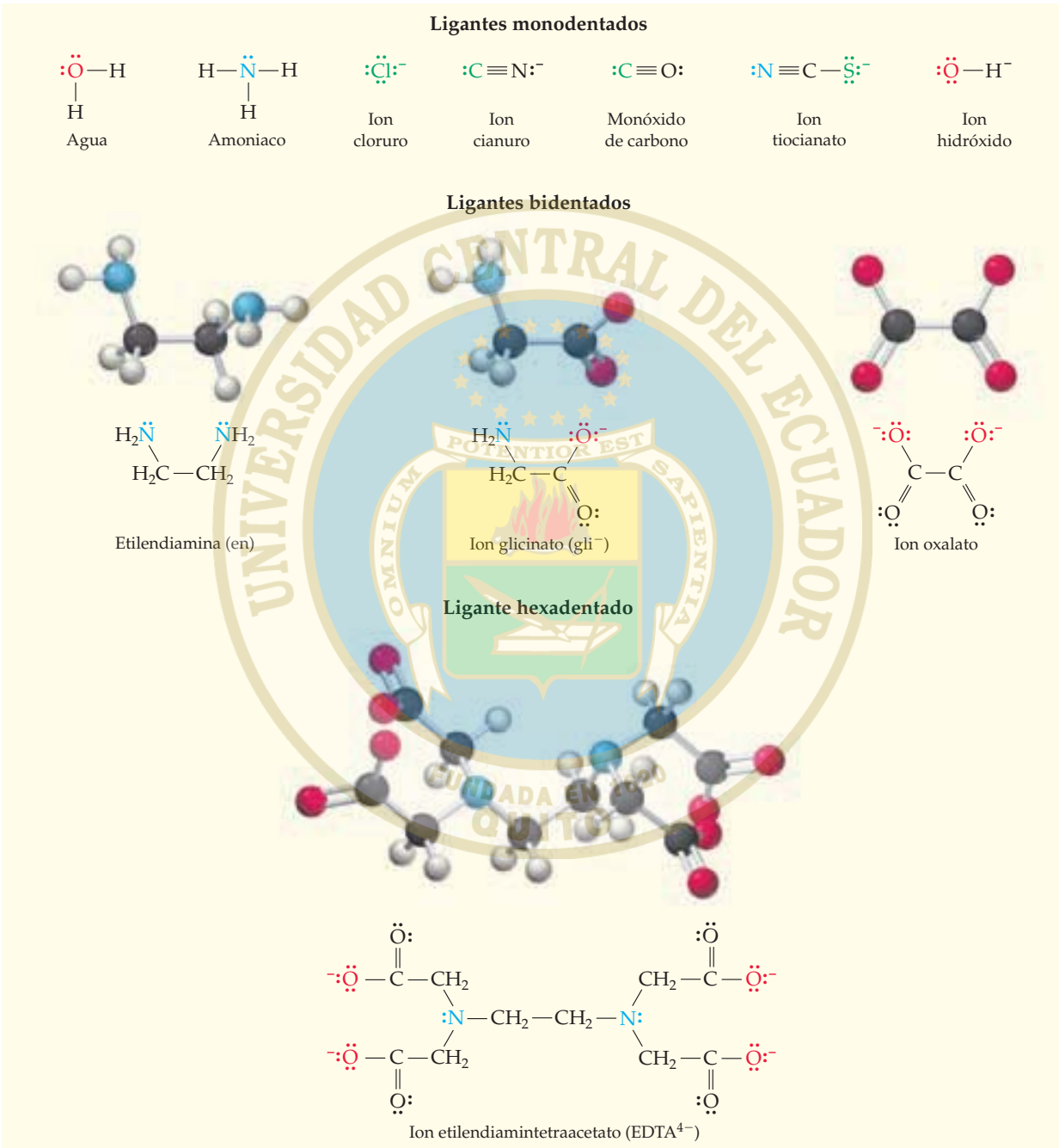
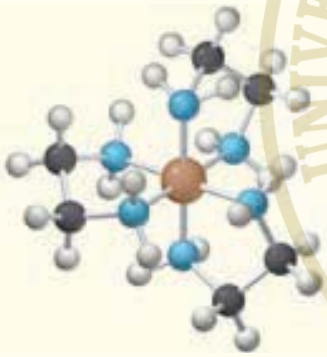


FIGURA 20.13
Estructuras de algunos ligantes comunes. Los átomos donadores en el ligante están en color. El ion tiocianato se puede unir a un metal a través del átomo de S o del átomo de N.

un par de electrones de un solo átomo donador reciben el nombre de **ligantes monodentados** (literalmente: ligantes "de un diente"). Los que se unen a través de los pares electrónicos de más de un átomo donador se llaman **ligantes polidentados** (ligantes "de muchos dientes"). Por ejemplo, la etilendiamina ($NH_2CH_2CH_2NH_2$), que se abrevia "en", es un **ligante bidentado**, porque se une a un metal usando el par electrónico de cada uno de sus dos átomos de nitrógeno. El ion etilendiamintetraacetato ($EDTA^{4-}$) es un **ligante hexadentado**, que se une con un ion metálico a través de los pares electrónicos de seis átomos donadores (dos átomos de N y cuatro átomos de O).

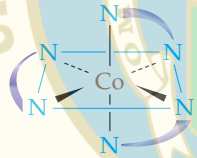
Los ligantes polidentados se conocen como **agentes quelantes** debido a su fijación en varios puntos con un ion metálico, lo que recuerda la sujeción un objeto con las quelas o pinzas de un cangrejo. Por ejemplo, la etilendiamina sujeta a un ion cobalto(III) con dos "pinzas", sus dos átomos de nitrógeno donadores (figura 20.14). El anillo de cinco miembros que resulta, formado por el ion Co(III), dos átomos de N y dos átomos de C del ligante, se llama **anillo quelato**. Un complejo como el $[Co(en)_3]^{3+}$, o el $[Co(EDTA)]^-$, que contiene uno o más anillos de quelato, se conoce como **quelato** metálico.

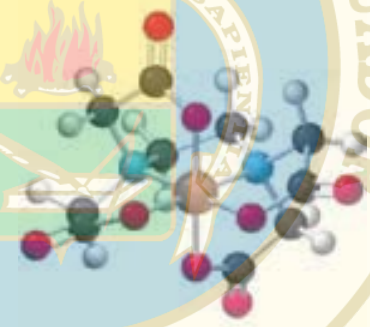
Como el $EDTA^{4-}$ se une a un ion metálico a través de sus seis átomos donadores, forma complejos especialmente estables y con frecuencia se usa para mantener los iones metálicos en disolución. Por ejemplo, en el tratamiento por envenenamiento por plomo, el $EDTA^{4-}$ se une al Pb^{2+}, y se elimina por los riñones en forma de quelato soluble $[Pb(EDTA)]^{2-}$. El $EDTA^{4-}$ se suele agregar a productos alimenticios, como aderezos, para volver complejos todos los cationes metálicos que pudieran estar presentes en cantidades traza. De no ser así, los iones metálicos libres podrían catalizar la oxidación de los aceites y causar que el aderezo se vuelva rancio.

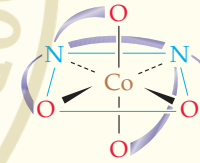


$[Co(en)_3]^{3+}$

Representación del ion $[Co(en)_3]^{3+}$. El complejo contiene tres anillos quelato de cobalto-etilendiamina. El símbolo N⌒N representa un ligante $NH_2CH_2CH_2NH_2$ bidentado, que abarca esquinas adyacentes del octaedro.







$[Co(EDTA)]^-$

Representación del ion $[Co(EDTA)]^-$. El ligante hexadentado $EDTA^{4-}$ usa sus dos átomos de N y cuatro átomos de O para unirse al metal, con lo que se forman cinco anillos quelato.

FIGURA 20.14
Las estructuras de $[Co(en)_3]^{3+}$ y $[Co(EDTA)]^-$.

Los ligantes quelantes naturales son componentes esenciales de muchas biomoléculas importantes. Por ejemplo, el grupo hemo, de la hemoglobina, contiene un ligante plano tetradentado que usa el par de electrones sin compartir en cada uno de sus cuatro átomos de N para unirse a un ion hierro(II) (véase la sección Interludio del capítulo 13). El

ligante en el hemo es una *porfirina*, derivado de la molécula de porfina (figura 20.15a), donde los átomos de H periféricos en la porfina son sustituidos por varios grupos ($-CH_3$, $-CH{=}CH_2$ y $-CH_2CH_2CO_2^-$, en el hemo). La unión de la pofirina al ion Fe(II) implica una pérdida previa de los dos protones de los NH, que permite que el Fe(II) ocupe la cavidad entre los cuatro átomos de N.

En la hemoglobina, el hemo está unido a una proteína (la globina) a través de un enlace adicional Fe-N, como se ve en la figura 20.15b. Además, el Fe(II) se puede unir a una molécula de O_2 para formar el complejo octaédrico de coordinación seis, presente en la oxihemoglobina y oximioglobina. La forma tridimensional de la parte proteínica de la molécula hace posible la unión reversible del O_2. En las secciones 24.4 y 24.5 diremos más acerca de las proteínas.

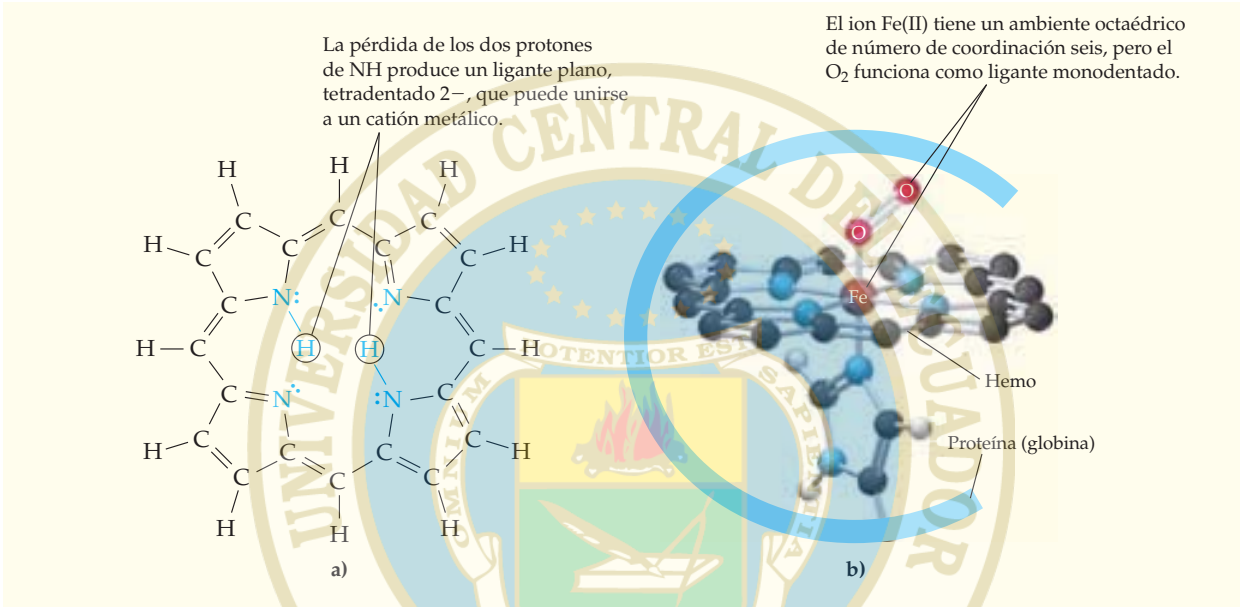


FIGURA 20.15
a) Estructura de la molécula de la porfina. Las porfirinas son derivados de la porfina en los que algunos átomos periféricos de H son sustituidos por varios grupos. **b)** Esquema del grupo hemo plano, la cadena de proteína adjunta y la molécula de O_2 unida en la oxihemoglobina.

PROBLEMA 20.8 Use la abreviatura N⁀O para el ligante glicinato (gli^-) que se ve en la figura 20.13.

a) Dibuje una posible estructura para el $Cr(gli)_3$.

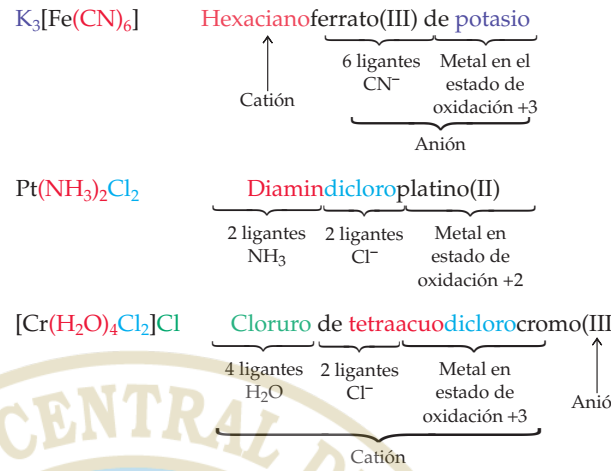
b) Identifique el ácido de Lewis, la base de Lewis, los átomos donadores y los anillos quelato.

c) ¿Cuáles son el número de coordinación, la geometría de coordinación y el estado de oxidación del cromo?

20.7 NOMENCLATURA DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

En los inicios de la química de coordinación, el nombre de los compuestos de coordinación era el de su descubridor, o bien, se les asignaba un nombre de acuerdo con su color. Ahora se usan nombres sistemáticos que especifican el número de ligantes de cada tipo en particular, el metal y su estado de oxidación. Antes de presentar las reglas de

nomenclatura de los compuestos de coordinación, veamos algunos ejemplos que ilustran cómo se aplican las reglas:



En la siguiente lista se resumen las reglas de nomenclatura recomendadas por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada:

1. Si el compuesto es una sal, primero habrá que citar el anión y luego el catión, igual que en los nombres de las sales simples. Por ejemplo, el $K_3[Fe(CN)_6]$ es hexacianoferrato(III) de potasio.
2. Al dar nombre a un ion complejo o a un complejo neutro, hay que citar primero los ligantes y después el metal. Los nombres de los ligantes aniónicos terminan en *-o*. Como se ve en la tabla 20.5, se suelen obtener cambiando las terminaciones del anión *-uro* por *–o*, y la terminación *-ato* queda igual. Los ligantes neutros se indican con sus nombres de costumbre, excepto para H_2O, NH_3 y CO, que se llaman acuo, amino (o amín) y carbonilo, respectivamente. El nombre de un complejo es una palabra sin espacios entre los diversos nombres del ligante, así como sin espacio entre el último ligante y el metal.

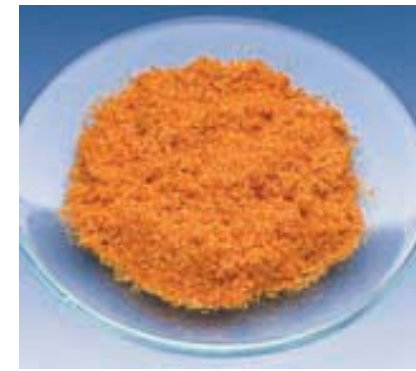
TABLA 20.5 Nombres de algunos ligantes comunes

Ligante aniónico	Nombre del ligante	Ligante neutro	Nombre del ligante
Bromuro, Br^-	Bromo	Amoniaco, NH_3	Amino
Carbonato, CO_3^{2-}	Carbonato	Agua, H_2O	Acuo
Cloruro, Cl^-	Cloro	Monóxido de carbono, CO	Carbonilo
Cianuro, CN^-	Ciano	Etilendiamina, en	Etilendiamina
Fluoruro, F^-	Fluoro		
Glicinato, gli^-	Glicinato		
Hidróxido, OH^-	Hidroxo		
Oxalato, $C_2O_4^{2-}$	Oxalato		
Tiocianato, SCN^-	Tiocianato*		
	Isotiocianato†		

*El átomo donador ligante es S
†El átomo donador ligante es N

3. Si el complejo contiene más de un ligante de algún tipo en particular, habrá que indicar el número con el prefijo griego adecuado: *di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-*, *hexa-*, etcétera. Los ligantes se presentan en orden alfabético, sin tomar en cuenta los prefijos para determinar el orden. Así, tetra*a*cuo antecede a dicloro en el nombre de $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$: cloruro de tetraacuodiclorocromo(III).

4. Si el nombre mismo de un ligante contiene un prefijo griego; por ejemplo, etilen*di*amina, habrá que poner entre paréntesis el nombre del ligante y usar uno de los siguientes prefijos alternativos para especificar el número de ligantes: *bis-* (2), *tris-* (3), *tetrakis-* (4), etcétera. Así, el nombre del $[Co(en)_3]Cl_3$ es cloruro de tris(etilendiamin)cobalto(III).
5. Se usa un número romano entre paréntesis inmediatamente después del nombre del metal para indicar su estado de oxidación. Como se vio en los ejemplos anteriores, no hay espacio entre el nombre del metal y el paréntesis.
6. Para nombrar el metal, se utiliza la terminación *-ato*, si es un complejo aniónico. Así, el $[Fe(CN)_6]^{3-}$ es el anión hexacianoferrato(III). No hay reglas sencillas para pasar del nombre del metal al nombre del anión metalato, en parte porque los nombres de algunos aniones son latinos. En la tabla 20.6 se observan algunos ejemplos frecuentes.



▲ Una muestra de cloruro de tris(etilendiamin)cobalto(III), $[Co(en)_3]Cl_3$.

TABLA 20.6 Nombres de algunos aniones metalato comunes

Metal	Nombre del anión	Metal	Nombre del anión
Aluminio	Aluminato	Hierro	Ferrato
Cromo	Cromato	Manganeso	Manganato
Cobalto	Cobaltato	Níquel	Niquelato
Cobre	Cuprato	Platino	Platinato
Oro	Aurato	Cinc	Cincato

Las reglas de nomenclatura para compuestos de coordinación hacen posible ir de una fórmula al nombre sistemático, o viceversa. En los ejemplos resueltos 20.4 y 20.5 se podrá adquirir cierta práctica.

EJEMPLO RESUELTO 20.4

DETERMINACIÓN DEL NOMBRE DE UN COMPUESTO DE COORDINACIÓN A PARTIR DE SU FÓRMULA

Indique el nombre de cada uno de los siguientes compuestos:

a) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, preparado en 1798 por B. M. Tassaert, que generalmente se considera el primer compuesto de coordinación conocido
b) $[Rh(NH_3)_5I]I_2$, compuesto amarillo que se obtiene calentando $[Rh(NH_3)_5(H_2O)]I_3$ a 100 °C
c) $Fe(CO)_5$, un líquido volátil muy tóxico
d) $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, el ion que se forma cuando se disuelven las manchas de herrumbre en ácido oxálico ($H_2C_2O_4$)

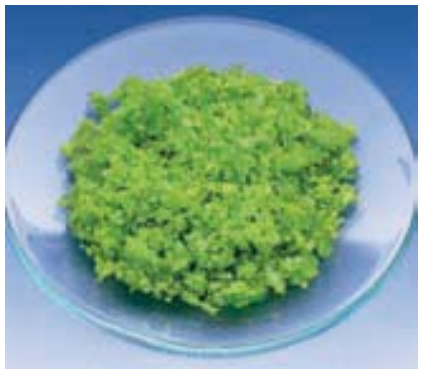
ESTRATEGIA

Primero determine el estado de oxidación del metal, como en el ejemplo resuelto 20.3. Después, aplique las seis reglas anteriores para nombrar al compuesto o al ion.

SOLUCIÓN

a) Como la carga del ion cloruro es 1− y el amoniaco es neutro, el estado de oxidación del cobalto es 3+. Se usa el prefijo *hexa-* para indicar que el catión contiene seis ligantes NH_3 y se usa el número romano III entre paréntesis para indicar el estado de oxidación del cobalto. El nombre del $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ es cloruro de hexaamincobalto(III).
b) Como el ion yoduro tiene carga 1−, el catión complejo es $[Rh(NH_3)_5I]^{2+}$ y el rodio tiene el estado de oxidación 3+. Se indican los ligantes *a*mino antes del ligante *y*odo y se usa el prefijo *penta-* para indicar la presencia de cinco ligantes NH_3. El nombre del $[Rh(NH_3)_5I]I_2$ es yoduro de pentaaminyodorodio(III).

continúa en la siguiente página



▲ El compuesto $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ contiene el anión trioxalatoferrato(III).

c) Como el ligante carbonilo es neutro, el estado de oxidación del hierro es cero. El nombre sistemático del $Fe(CO)_5$ es pentacarbonilhierro(0), aunque con frecuencia se usa el nombre de pentacarbonilo de hierro.

d) Como cada ligante oxalato ($C_2O_4^{2-}$) tiene carga 2− y el $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, una carga 3−, en el hierro el estado de oxidación es 3+. Se usa el nombre ferrato(III) para el metal, porque el complejo es un anión. El nombre del $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ es ion trioxalatoferrato(III).

EJEMPLO RESUELTO 20.5

DETERMINACIÓN DE LA FÓRMULA DE UN COMPUESTO DE COORDINACIÓN A PARTIR DE SU NOMBRE

Escriba la fórmula de cada uno de los siguientes complejos:

a) Tetracianoniquelato(II) de potasio

b) Cloruro de acuoclorobis(etilendiamina)cobalto(III)

c) Hexafluoroaluminato de sodio

d) Ion diaminplata(I).

ESTRATEGIA

Para determinar la fórmula y la carga del catión o el anión complejo, hay que fijarse en el número de ligantes de cada tipo, su carga y el estado de oxidación del metal en el nombre del compuesto o ion. Si el nombre indica un compuesto eléctricamente neutro, habrá que balancear la carga del catión o anión complejo con el número de iones de carga opuesta.

SOLUCIÓN

a) La unión de cuatro ligantes CN^- al Ni^{2+} forma un anión $[Ni(CN)_4]^{2-}$, que debe balancearse con dos cationes K^+. Por lo tanto, la fórmula del compuesto es $K_2[Ni(CN)_4]$. Este compuesto se obtiene cuando se agrega un exceso de KCN a una disolución de una sal de níquel(II).

b) Como el catión complejo contiene un H_2O, un Cl^- y dos ligantes neutros, y debido a que el metal es Co^{3+}, el catión es $[Co(en)_2(H_2O)Cl]^{2+}$. La carga 2+ del catión habrá de balancearse con dos aniones Cl^-, así que la fórmula del compuesto es $[Co(en)_2(H_2O)Cl]Cl_2$. El catión es el primer producto que se forma cuando el $[Co(en)_2Cl_2]^+$ reacciona con agua.

c) El hexafluoroaluminato de sodio, que también recibe el nombre de criolita, se utiliza en la producción electrolítica del aluminio metálico (sección 17.13) y es un compuesto de coordinación de un elemento de un grupo representativo. El estado de oxidación del aluminio se omite del nombre, porque el aluminio sólo posee un estado de oxidación (3+). Como la carga del F^- es 1−, el anión es $[AlF_6]^{3-}$. La carga del anión debe balancearse con tres cationes Na^+; por consiguiente, la fórmula del compuesto es $Na_3[AlF_6]$.

d) El ion diaminplata(I) se forma cuando el cloruro de plata se disuelve en un exceso de amoniaco acuoso; su fórmula es $[Ag(NH_3)_2]^+$.

PROBLEMA 20.9 Indique el nombre de cada uno de los siguientes complejos:

a) $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, compuesto de color azul profundo que se obtiene cuando se trata $CuSO_4$ con exceso de amoniaco.

b) $Na[Cr(OH)_4]$, el compuesto que se forma cuando se disuelve $Cr(OH)_3$ en un exceso de NaOH acuoso.

c) $Co(gli)_3$, complejo que contiene el anión del aminoácido glicina.

d) $[Fe(H_2O)_5(NCS)]^{2+}$, el ion complejo rojo que se forma en la determinación cualitativa del hierro.

PROBLEMA 20.10 Escriba la fórmula de cada uno de los siguientes complejos:

a) Nitrato de tetramincinc(II), compuesto que se forma cuando se trata nitrato de cinc con exceso de amoniaco.

b) Tetracarbonilníquel(0), el primer carbonilo metálico (preparado en 1888) y un compuesto importante en la refinación industrial del níquel metálico.

c) Aminotricloroplatinato(II) de potasio, compuesto que contiene un anión cuadrado plano.
d) El ion dicianoaurato(I), importante en la extracción del oro de sus minerales.

20.8 ISÓMEROS

Uno de los aspectos más interesantes de la química de coordinación es la existencia de **isómeros**, compuestos con la misma fórmula pero diferente arreglo de los átomos que los constituyen. Como sus átomos poseen arreglos diferentes, los isómeros son compuestos diferentes, con distinta reactividad química y diversas propiedades físicas como color, solubilidad y punto de fusión. La figura 20.16 muestra un esquema de clasificación de algunas clases de isómeros en la química de coordinación. Como veremos en los capítulos 23 y 24, los isómeros también son importantes en química orgánica y en bioquímica.



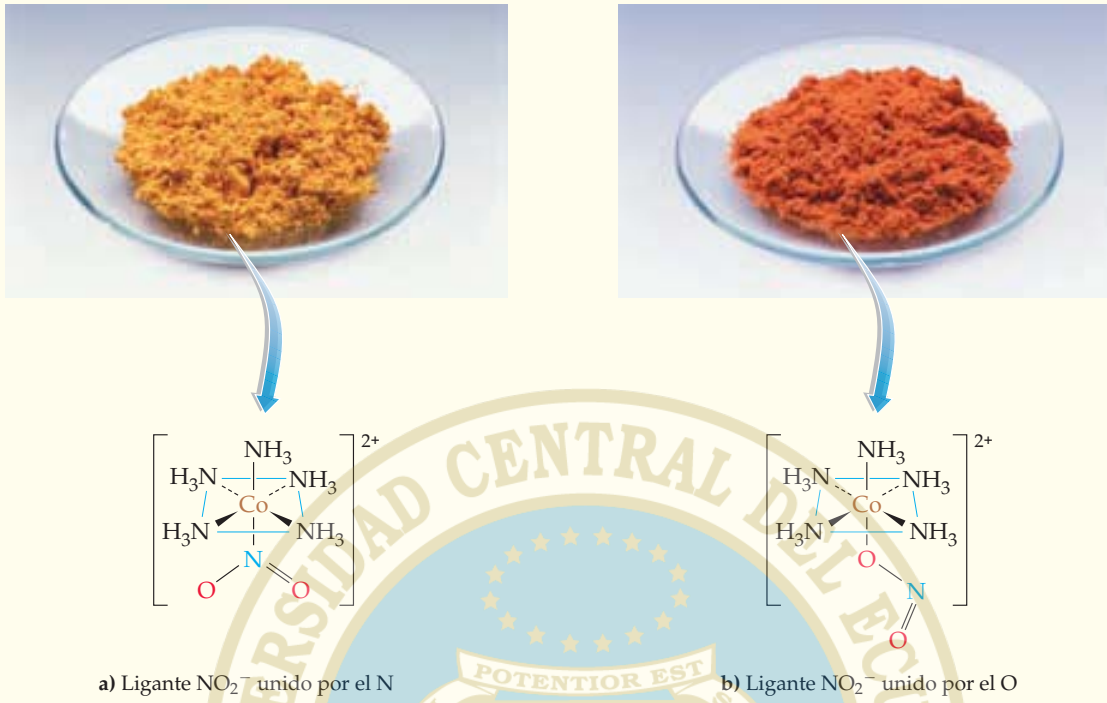
FIGURA 20.16
Esquema de clasificación para los tipos de isómeros en química de coordinación. Vea ejemplos en el texto.

Isómeros estructurales

Los isómeros con distintas uniones entre sus átomos componentes reciben el nombre de **isómeros estructurales**. De los diversos tipos de isómeros estructurales, sólo describiremos dos: *isómeros de enlace* e *isómeros de ionización*.

Los **isómeros de enlace** se producen cuando un ligante se puede unir a un metal a través de alguno de dos átomos donadores diferentes. Por ejemplo, el ion nitrito (NO_2^-) forma dos complejos pentaaminocobalto(III): un complejo *nitro* amarillo que contiene un enlace Co–N, $[Co(NH_3)_5(NO_2)]^{2+}$, y un complejo *nitrito* rojo que contiene un enlace Co–O, $[Co(NH_3)_5(ONO)]^{2+}$ (figura 20.17). El ligante en el complejo nitrito se escribe ONO para enfatizar que está unido al cobalto a través del átomo de oxígeno. El ion tiocianato (SCN^-) es otro ligante que produce isómeros de enlace porque se logra unir a un metal, ya sea por el átomo de azufre, formando un complejo tiocianato, o por el átomo de nitrógeno, para dar el complejo isotiocianato.

Los **isómeros de ionización** difieren en el anión que está unido al ion metálico. Un ejemplo es el par $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$, compuesto violeta con un enlace Co–Br y un anión sulfato libre, así como el $[Co[(NH_3)_5SO_4]Br$, un compuesto rojo con un enlace Co–sulfato y un ion bromuro libre. Los isómeros de ionización reciben su nombre porque producen distintos iones en disolución.



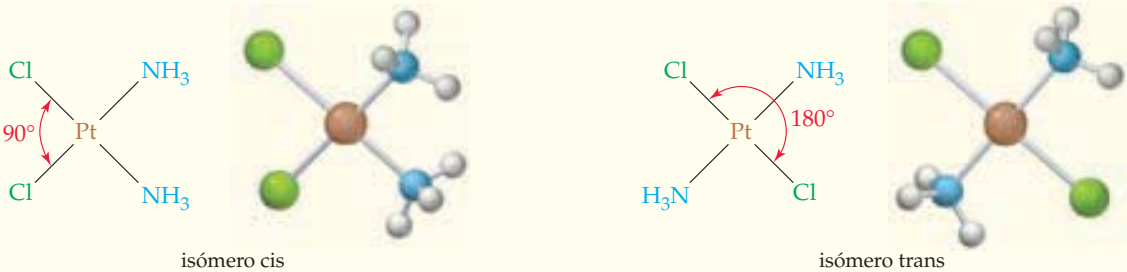
a) Ligante NO_2^- unido por el N **b)** Ligante NO_2^- unido por el O

FIGURA 20.17
Muestras y estructuras de **a)** el complejo nitro $[Co(NH_3)_5(NO_2)]^{2+}$ y **b)** el complejo nitrito $[Co(NH_3)_5(ONO)]^{2+}$.

Estereoisómeros

Los isómeros, con las mismas uniones entre sus átomos, pero distinto arreglo de éstos en el espacio, reciben el nombre de **estereoisómeros.** En química de coordinación hay dos clases de estereoisómeros: *diastereoisómeros* y *enantiómeros*. En esta sección describiremos a los diastereoisómeros y en la sección 20.9, a los enantiómeros.

Diastereoisómeros, llamados también *isómeros geométricos*, son estereoisómeros de imagen especular. Por ejemplo, en el complejo plano cuadrado $Pt(NH_3)_2Cl_2$, los dos enlaces Pt–Cl pueden estar orientados en forma adyacente, formando un ángulo de 90°, u opuestos, en un ángulo de 180°, como se ve en la figura 20.18. El isómero en el que los



isómero cis isómero trans

FIGURA 20.18
Diastereoisómeros del complejo plano cuadrado $Pt(NH_3)_2Cl_2$. Los dos compuestos tienen las mismas uniones entre sus átomos, pero distintos arreglos de los átomos en el espacio.

ligantes idénticos ocupan esquinas adyacentes del cuadrado se llama **isómero cis**; el que tiene ligantes idénticos opuestos entre sí, **isómero trans**. (La palabra latina *cis* quiere decir junto; *trans*, a través.)

Los isómeros cis y trans son compuestos diferentes con distintas propiedades. Así, el *cis*-$Pt(NH_3)_2Cl_2$ es una molécula polar y más soluble en agua que el *trans*-$Pt(NH_3)_2Cl_2$. El isómero trans no es polar, porque los dos enlaces dipolares Pt–Cl y los dos Pt–NH_3 apuntan en direcciones opuestas, con lo que se anulan. También es interesante mencionar que el *cis*-$Pt(NH_3)_2Cl_2$ (cisplatino) es un medicamento anticanceroso que se prescribe a menudo, mientras que el isómero trans es fisiológicamente inactivo.

En general, los complejos cuadrados planos del tipo MA_2B_2 y MA_2BC, donde M es el ion metálico y A, B y C son ligantes, pueden existir como isómeros cis-trans. Sin embargo, no es posible que haya isómeros cis-trans en complejos tetraédricos de número de coordinación cuatro, porque las cuatro esquinas de un tetraedro son adyacentes entre sí.

Los complejos octaédricos del tipo MA_4B_2 también llegan a existir como diastereoisómeros, porque los dos ligantes B logran estar en esquinas adyacentes u opuestas del octaedro. Como ejemplos están el *cis*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, violeta, y el *trans*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, un compuesto verde. Como se ve en la figura 20.19, hay varias formas de dibujar los isómeros cis y trans, porque cada complejo puede girar en el espacio cambiando la perspectiva, pero no la identidad del isómero.

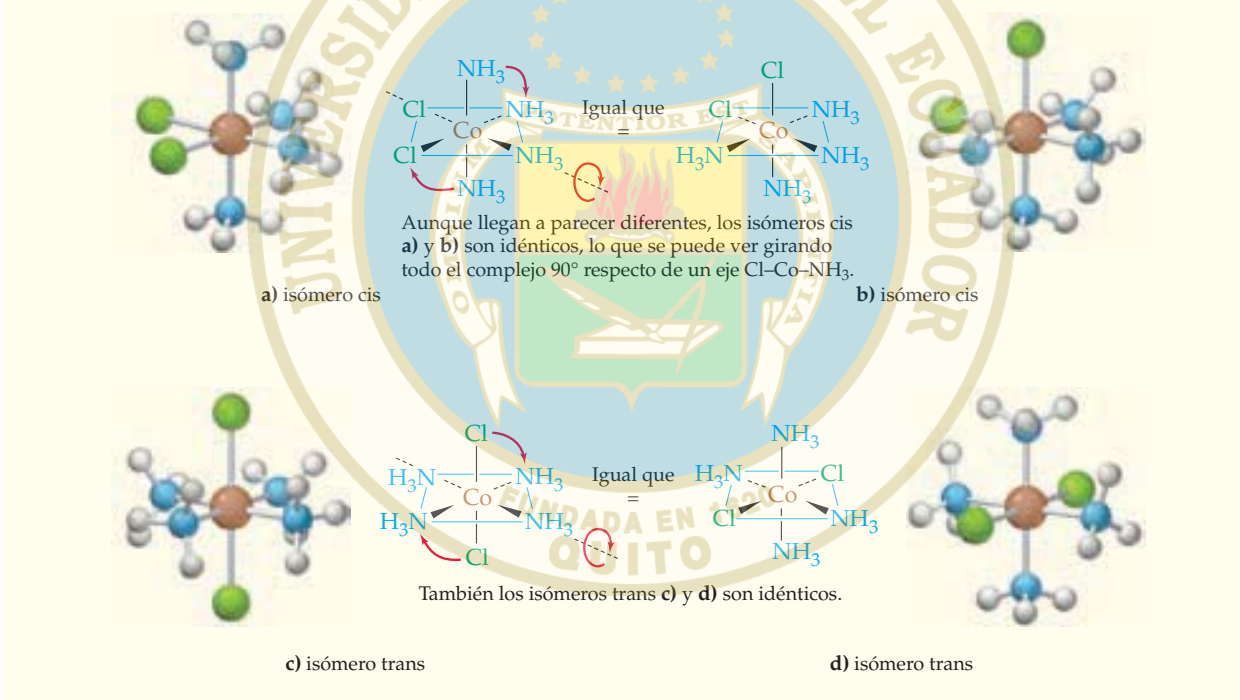


FIGURA 20.19
Diastereoisómeros del ion $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$.

¿Cómo asegurar que sólo hay dos diastereoisómeros del ion $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$? El primer ligante puede ubicarse en cualquiera de los seis vértices del octaedro. Sin embargo, una vez presente un Cl^-, ya no son equivalentes los cinco vértices restantes. El segundo Cl^- puede estar en uno de los cuatro vértices adyacentes al primer Cl^-, con lo que se obtiene el isómero cis, o bien, en el único vértice opuesto al primer Cl^-, lo que corresponde al isómero trans. Por lo tanto, sólo hay dos diastereoisómeros posibles para complejos del tipo MA_4B_2 (y MA_4BC).

EJEMPLO RESUELTO 20.6

RELACIÓN DE LOS DIASTEREOISÓMEROS DE COMPLEJOS CUADRADOS PLANOS Y OCTAÉDRICOS

El platino(II) forma complejos planos cuadrados; el platino(IV), complejos octaédricos. ¿Cuántos diastereoisómeros son posibles para cada uno de los siguientes complejos? Dibuje sus estructuras.

a) $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$ **b)** $[Pt(NH_3)Cl_5]^-$

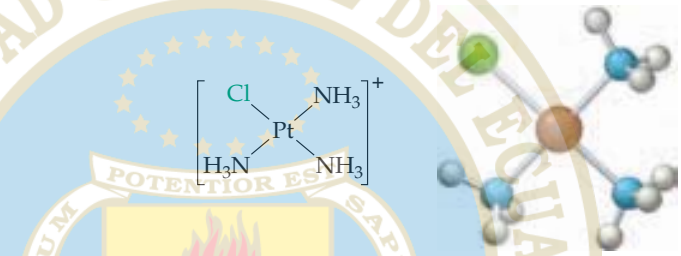
c) $Pt(NH_3)_2Cl(NO_2)$ **d)** $[Pt(NH_3)_4ClBr]^{2+}$

ESTRATEGIA

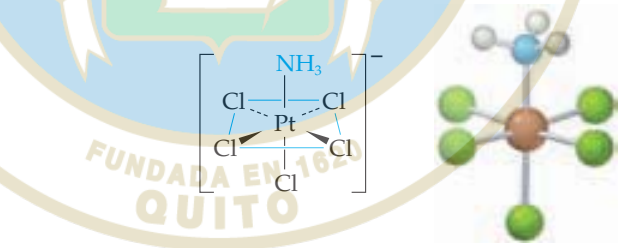
Recuerde que los isómeros cis y trans son posibles para complejos planos cuadrados del tipo MA_2B_2 y MA_2BC, así como para complejos octaédricos del tipo MA_4B_2 y MA_4BC. No hay isómeros cis y trans cuando sólo un ligante es distinto de los demás, como en los complejos del tipo MA_3B y MA_5B.

SOLUCIÓN

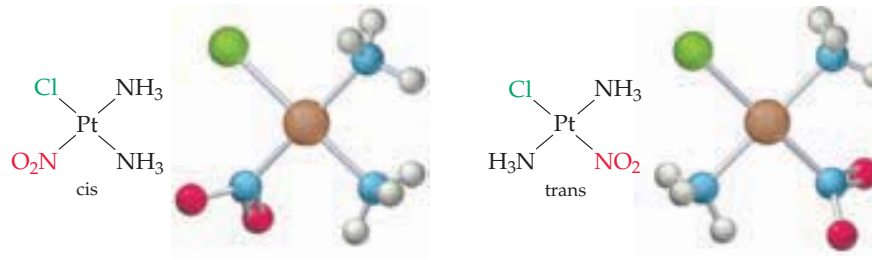
a) No hay isómeros posibles del $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$, que es un complejo plano cuadrado del tipo MA_3B.



b) No hay isómeros posibles para el $[Pt(NH_3)Cl_5]^-$, que es un complejo octaédrico del tipo MA_5B.

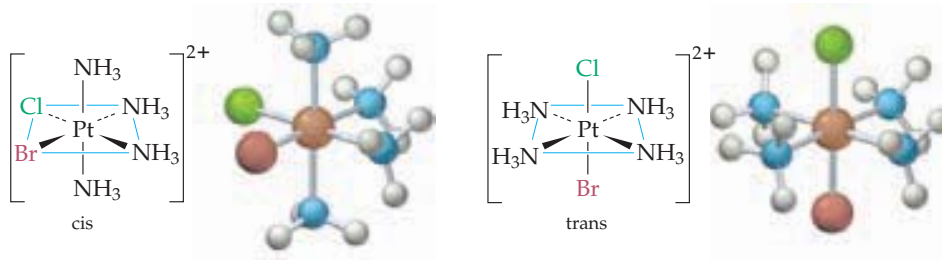


c) Son posibles isómeros cis y trans para el $Pt(NH_3)_2Cl(NO_2)$, un complejo cuadrado plano del tipo MA_2BC. Los ligantes Cl^- y NO_2^- pueden estar adyacentes, o bien, en vértices opuestos del cuadrado.



continúa en la siguiente página

d) Son posibles isómeros cis y trans para el $[Pt(NH_3)_4ClBr]^{2+}$, un complejo octaédrico del tipo MA_4BC. Los ligantes Cl^- y Br^- pueden estar en esquinas adyacentes u opuestas del octaedro.



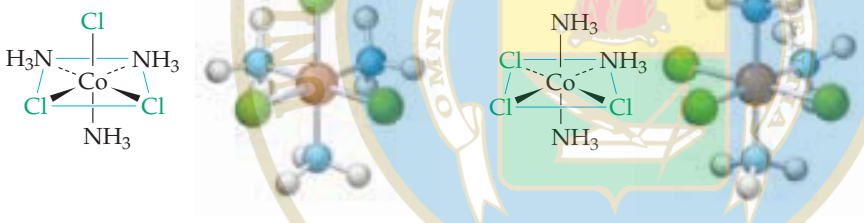
EJEMPLO RESUELTO 20.7

DIBUJO DE LAS ESTRUCTURAS DE LOS DIASTEREOISÓMEROS

Dibuje las estructuras de todos los estereoisómeros posibles del triamintriclorocobalto(III), $Co(NH_3)_3Cl_3$.

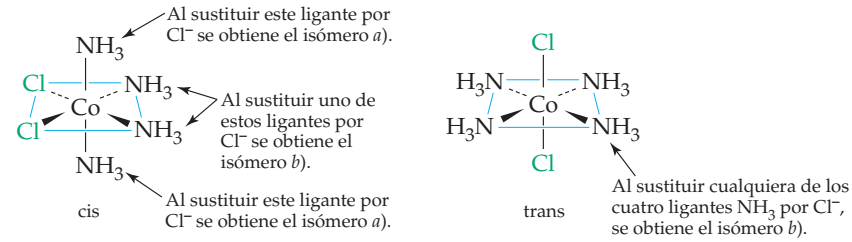
ESTRATEGIA Y SOLUCIÓN

Son posibles dos diastereoisómeros para un complejo octaédrico del tipo MA_3B_3. El isómero *a*), que se ve abajo, tiene tres ligantes Cl^- en posiciones adyacentes en una cara triangular del octaedro; el isómero *b*) tiene los tres ligantes Cl^- en un plano con el ion Co(III). En el isómero *a*), los tres ángulos de enlace Cl–Co–Cl son de 90°, mientras que en el isómero *b*), dos ángulos Cl–Co–Cl son de 90° y el tercero es de 180°.



a) **b)**

Para convencerse de que sólo existen dos diastereoisómeros del $Co(NH_3)_3Cl_3$, regrese a la figura 20.19 y considere los productos obtenidos del *cis*- y el *trans*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, cuando se sustituye uno de los cuatro ligantes NH_3 por un Cl^-. Hay dos clases de ligantes NH_3 en el *cis*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$: dos ligantes NH_3 que son trans entre sí y dos ligantes NH_3 que son trans respecto de un Cl^-. Al reemplazar un NH_3 trans, respecto de otro NH_3 por un Cl^- se obtiene el isómero $Co(NH_3)_3Cl_3$, el isómero *a*), mientras que al sustituir un NH_3 trans respecto de un Cl^- por otro Cl^- se obtiene el isómero *b*). Los cuatro ligantes NH_3 en el *trans*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ son equivalentes; al sustituir cualquiera de ellos con un Cl^- se obtiene el isómero *b*). [Si el lector hace girar el complejo $Co(NH_3)_3Cl_3$ que resulta, verá que es idéntico al dibujo anterior del isómero *b*).] Así, sólo hay dos diastereoisómeros de un complejo del tipo MA_3B_3.



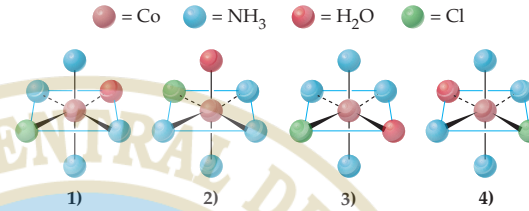
PROBLEMA 20.11 ¿Cuántos diastereoisómeros son posibles para los siguientes complejos? Dibuje la estructura de cada diastereoisómero.

a) $Pt(NH_3)_2(SCN)_2$
b) $[CoCl_2Br_2]^{2-}$ (tetraédrico)
c) $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$
d) $Pt(en)Cl_2$
e) $[Cr(en)_2Br_2]^+$
f) $[Rh(en)_3]^{3+}$

EJEMPLO RESUELTO DE CONCEPTO CLAVE 20.8

IDENTIFICACIÓN DE LOS ISÓMEROS CIS Y TRANS

Examine los siguientes isómeros del ion $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]^{2+}$:



a) Indique los isómeros que sean cis y trans.
b) ¿Cuáles isómeros son idénticos y cuáles son diferentes?

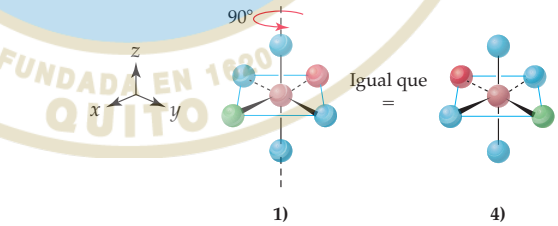
ESTRATEGIA

Vea el lugar de los ligantes H_2O y Cl^-. Los isómeros con H_2O y Cl^- en esquinas adyacentes del octaedro son cis, mientras que aquellos con H_2O y Cl^- en esquinas opuestas son trans. Como sólo hay dos isómeros posibles para complejos del tipo MA_4BC, todos los isómeros cis y todos los isómeros trans son idénticos.

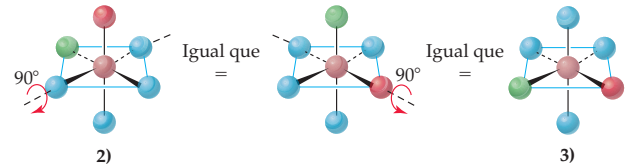
SOLUCIÓN

a) Los isómeros 1) y 4) tienen al H_2O y al Cl^- en esquinas opuestas del octaedro, por lo que son isómeros trans. Los isómeros 2) y 3) tienen al H_2O y al Cl^- en esquinas adyacentes del octaedro, por lo que son isómeros cis.

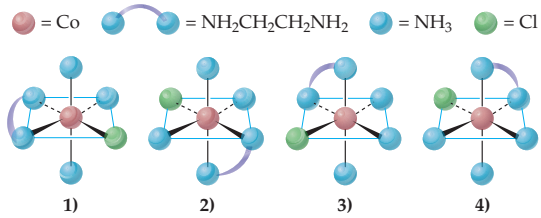
b) Los isómeros 1) y 4) son idénticos, como puede verse al hacer girar 1) 90°, en sentido contrario al de las manecillas del reloj, respecto del eje vertical *z*:



Los isómeros (2) y (3) difieren de los (1) y (4), pero son idénticos, lo que se ve al girar (2) 90°, en el sentido de las manecillas del reloj respecto del eje *x*, y después 90°, en contra de las manecillas del reloj respecto del eje *y*:



PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 20.12 ¿Cuáles de los siguientes isómeros del $[Co(en)(NH_3)_3Cl]^{2+}$ son idénticos y cuáles son diferentes?



20.9 ENANTIÓMEROS Y ORIENTACIÓN MOLECULAR

Es relativamente fácil distinguir entre los diastereoisómeros porque los diversos enlaces de los isómeros cis y trans apuntan en direcciones distintas. Sin embargo, los *enantiómeros* son estereoisómeros que difieren de una manera más sutil: los **enantiómeros** son *moléculas* o *iones que no forman imágenes especulares idénticas entre sí*; difieren por su orientación.

La orientación afecta casi todo lo que hacemos. Quienquiera que haya jugado softbol sabe que si llega a que le den el último guante, resulta que éste será para la otra mano. Cualquier persona zurda que se sienta junto a una diestra, en una conferencia, sabe que a veces tomar notas equivale a chocar los codos. La razón de esas dificultades es que nuestras manos no son idénticas. Son imágenes especulares (de espejo) entre sí. Cuando usted levanta la mano izquierda frente a un espejo, la imagen que ve es como la de su mano derecha. (Haga la prueba.)

No todos los objetos tienen lado (izquierdo o derecho). No hay una pelota de tenis "izquierda" ni un tarro de café "izquierdo". Cuando se ponen frente a un espejo una pelota de tenis o un tarro para café, la imagen que se refleja es idéntica a la pelota o al tarro. Los objetos que sí tienen un lado reciben el nombre de **quirales** (del griego *cheir*, que significa mano); los objetos sin lado son no quirales o **aquirales**.

¿Por qué sucede que algunos objetos son quirales, pero otros no? En general, un objeto no es quiral si, como el tarro de café, cuenta con un **plano de simetría** que pase por el medio, de tal modo que la mitad del objeto sea una imagen especular de la otra mitad. Si usted cortara el tarro a la mitad, una mitad del tarro sería la imagen especular de la otra. Sin embargo, una mano no tiene plano de simetría, por lo que es quiral. Si usted cortara una mano en dos, una "mitad" de la mano no sería imagen especular de la otra mitad (figura 20.20).

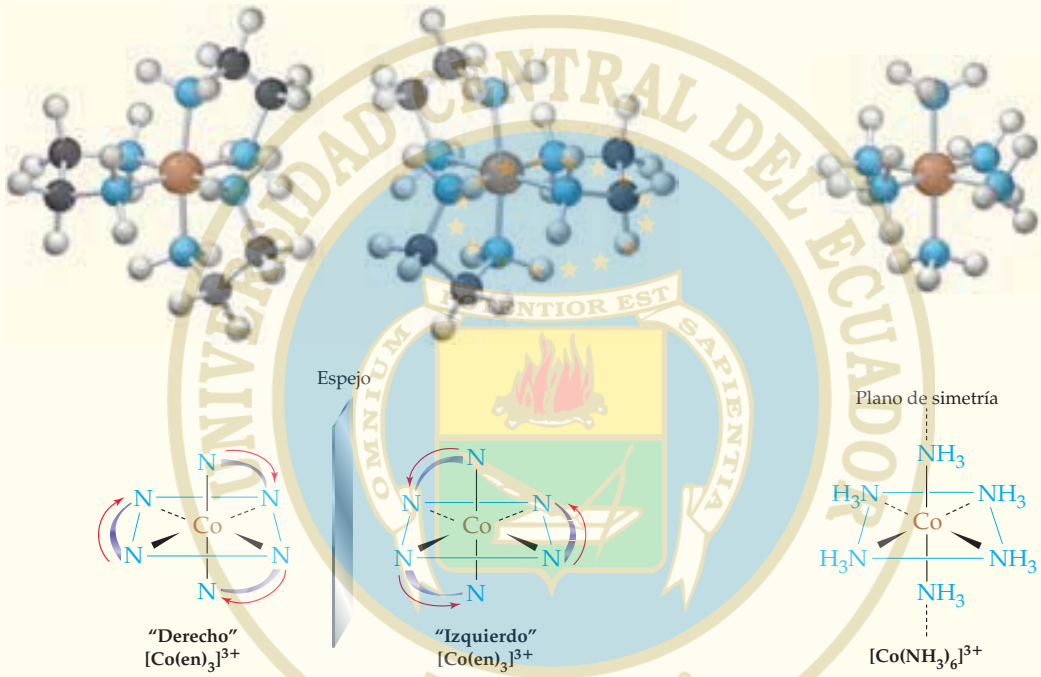


Un objeto aquiral, como el tarro de café, posee un plano de simetría que pasa por él y hace que las dos mitades sean imágenes especulares entre sí.

Un objeto quiral, como la mano, no cuenta con plano de simetría, porque las dos "mitades" de la mano no serían imágenes especulares.

FIGURA 20.20
Significado del plano de simetría.

Así como ciertos objetos, como las manos, son quirales, algunas moléculas y ciertos iones también lo son. Por ejemplo, el ion tris(etilendiamin)cobalto(III), $[Co(en)_3]^{3+}$, es un ion con la forma de una hélice de tres aspas (figura 20.21). El catión $[Co(en)_3]^{3+}$ no tiene plano de simetría, porque sus dos mitades no son imágenes especulares. Entonces, el $[Co(en)_3]^{3+}$ es quiral y puede existir en dos formas de imagen especular no idénticas. Cuando se ven como están dibujadas en la figura 20.21, un enantiómero es "derecho", porque los tres ligantes de etilendiamina parecen describir una espiral en dirección de las manecillas del reloj, y el otro es "izquierdo" porque los ligantes etilendiamina describen una espiral en dirección contraria a la de las manecillas. En contraste, el complejo con amoniaco, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ es aquiral, porque, como un tarro de café, sí posee plano de simetría. (En realidad, el $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ cuenta con varios planos de simetría, aunque en la figura 20.21 sólo se muestra uno.) Así, el $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ existe en una sola forma y sin enantiómeros.



El $[Co(en)_3]^{3+}$ tiene una estructura helicoidal donde los tres ligantes (en) siguen las roscas de un tornillo. Como indican las flechas rojas, un enantiómero es "derecho" en el sentido que el tornillo avanzaría hacia el interior de esta página al girarlo hacia la derecha (en el sentido de las manecillas del reloj). El otro enantiómero es "izquierdo", porque avanzaría hacia el interior de la página al girarlo hacia la izquierda (contrario a las manecillas del reloj).

El $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ posee varios planos de simetría y es aquiral. (Sólo se muestra uno de los planos de simetría.)

FIGURA 20.21
Estructuras de los enantiómeros de $[Co(en)_3]^{3+}$ y del ion aquiral $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

Los enantiómeros tienen propiedades idénticas, excepto por sus reacciones con otras sustancias quirales, y su efecto sobre el plano de la *luz polarizada*. En la luz ordinaria, las vibraciones eléctricas están en todos los planos paralelos a la dirección en que se propaga la onda luminosa, pero en el plano de la luz polarizada, las vibraciones eléctricas de la onda luminosa están limitadas a un solo plano, como se ve en la figura 20.22. El plano de la luz polarizada se obtiene pasando luz ordinaria por un filtro polarizador, como el de ciertas clases de anteojos para el sol. Si el plano de la luz polarizada se hace pasar entonces a

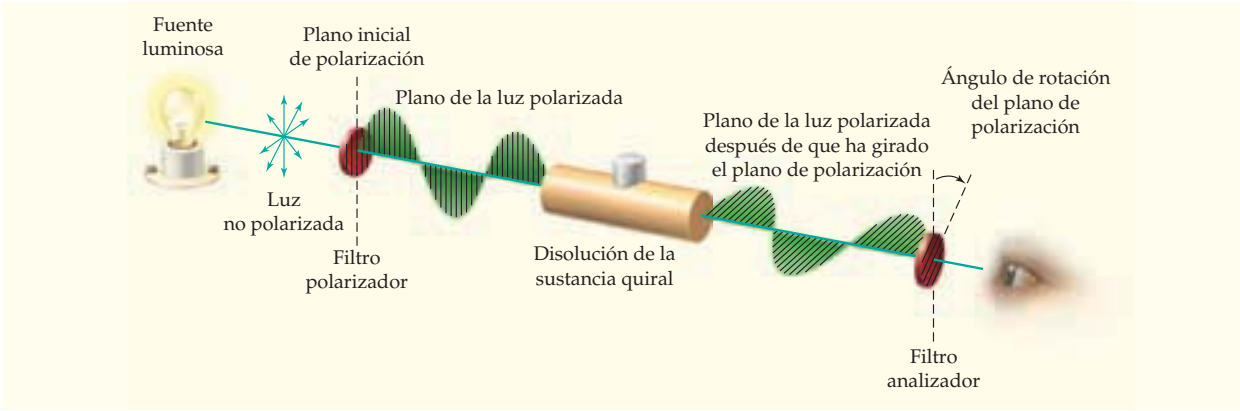


FIGURA 20.22
Partes esenciales de un polarímetro. El polarímetro mide el ángulo de giro del plano de la luz polarizada, cuando se hace pasar la luz por una disolución de una sustancia quiral.

través de una disolución de un enantiómero, el plano de polarización gira ya sea a la derecha (con las manecillas del reloj) o a la izquierda (contra las manecillas del reloj). Si la luz se hace pasar por una disolución del otro enantiómero, su plano de polarización gira un ángulo igual, pero en dirección contraria. A veces los enantiómeros reciben el nombre de *isómeros ópticos*, por su efecto sobre el plano de la luz polarizada.

Los enantiómeros se identifican con (+) o (−), lo que depende de la dirección de giro del plano de polarización. Por ejemplo, el isómero del $[Co(en)_3]^{3+}$ que hace girar el plano de polarización de la luz hacia la derecha se marca como (+)-$[Co(en)_3]^{3+}$ y el isómero que hace girar el plano de polarización a la izquierda se designa como (−)-$[Co(en)_3]^{3+}$. Una mezcla de los isómeros (+) y (−), en proporción 1:1, se conoce como **mezcla racémica**, pero no produce rotación óptica neta, porque se anulan las rotaciones producidas por los enantiómeros individuales.

EJEMPLO RESUELTO 20.9

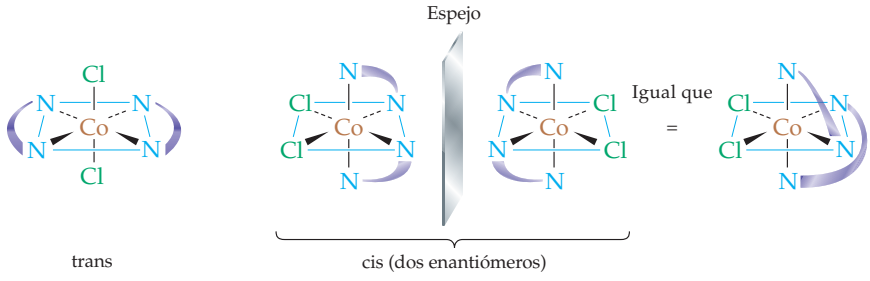
DIBUJO DE DIASTEREOISÓMEROS Y ENANTIÓMEROS

Dibuje las estructuras de todos los diastereoisómeros y enantiómeros posibles del $[Co(en)_2Cl_2]^+$.

ESTRATEGIA

Debido a la distancia relativamente corta entre los dos átomos de N, la etilendiamina siempre abarca esquinas adyacentes de un octaedro. Sin embargo, los dos ligantes Cl^- pueden estar en esquinas adyacentes u opuestas. Por consiguiente, hay dos diastereoisómeros cis y trans. Como el isómero trans cuenta con varios planos de simetría —uno de los cuales pasa por el Co y los ligantes etilendiamina— es aquiral, pero sin enantiómeros. Sin embargo, el isómero cis es quiral y existe como un par de enantiómeros que son imágenes especulares no idénticas.

SOLUCIÓN



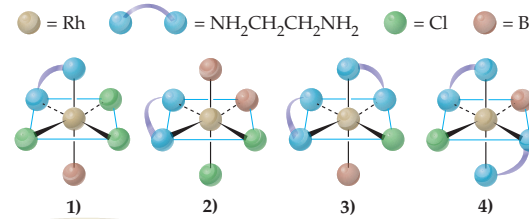
Se puede ver que el enantiómero cis de la derecha no es igual al de la izquierda, si se gira 180° en torno al eje vertical N–Co–N.

continúa en la siguiente página

PROBLEMA 20.13 ¿Cuáles de los siguientes objetos son quirales?

a) Una silla **b)** Un pie **c)** Un lápiz
d) Un sacacorchos **e)** Una plátano **f)** Un balón de fútbol

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 20.14 Vea los siguientes complejos de etilendiamina con rodio:



a) ¿Cuáles complejos son quirales y cuáles son aquirales?
b) Dibuje el enantiómero de cada complejo quiral.

PROBLEMA 20.15 ¿Cuáles de los siguientes complejos pueden existir como enantiómeros? Dibuje la estructura de los dos enantiómeros.

a) $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ **b)** $[Co(NH_3)_4(en)]^{3+}$
c) $[Co(NH_3)_2(en)_2]^{3+}$ **d)** $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^{+}$

20.10 COLOR DE LOS COMPLEJOS DE LOS METALES DE TRANSICIÓN

La mayoría de los complejos de los metales de transición tienen bellos colores, los cuales dependen de la identidad del metal y los ligantes. El color de un complejo acuo, por ejemplo, depende del metal: el $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ es rosado, el $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ es verde, el $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ es azul, pero el $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ es incoloro (figura 20.23). Si el metal es el mismo, pero varía el ligante, también cambia el color. Por ejemplo, el $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ es verde, el $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ es azul y el $[Ni(en)_3]^{2+}$ es violeta (figura 20.24).



El mismo metal, pero distintos ligantes

FIGURA 20.24
Disoluciones acuosas que contienen $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ y $Ni(en)_3]^{2+}$. Las dos disoluciones de la derecha se prepararon agregando amoniaco y etilendiamina, respectivamente, a nitrato de níquel(II) acuoso.

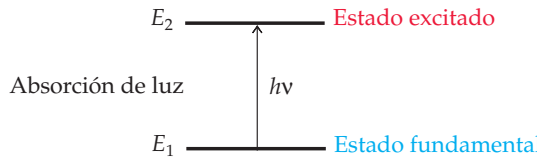


Distintos metales, pero el mismo ligante

FIGURA 20.23
Disoluciones acuosas de las sales nitrato de cobalto(II), níquel(II), cobre(II) y cinc(II).

¿Cómo se puede explicar el color de los complejos de los metales de transición? Comencemos por recordar que la luz blanca consiste en un espectro continuo de longitudes de onda que corresponden a diferentes colores (sección 5.2). Cuando la luz blanca llega a una sustancia de color, algunas longitudes de onda se transmiten, mientras otras se absorben. Al igual que los átomos pueden absorber luz al experimentar transiciones

electrónicas entre niveles atómicos de energía, dando lugar a los espectros atómicos, un complejo metálico puede absorber luz presentando una transición electrónica desde su estado de mínima (fundamental) energía hasta un estado de mayor energía (excitado).



La longitud de onda λ de la luz que absorbe un complejo metálico depende de la **separación de energías $\Delta E = E_2 - E_1$ entre los dos estados**, como indica la ecuación $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$ (sección 5.4), donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la luz y c es la velocidad de la luz:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

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

La medida de la luz absorbida por una sustancia se llama *absorbancia*; una gráfica de la absorbancia en función de la longitud de onda se llama **espectro de absorción**. Por ejemplo, el espectro de absorción del ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, rojo-violeta, tiene una banda ancha de absorción a unos 500 nm, una longitud de onda que está en la parte azul-verde del espectro visible (figura 20.25). En general, el color que vemos es el complemento del color absorbido (figura 20.26).

Recuerde...

Para provocar una transición electrónica entre dos estados de energía, la energía del fotón debe coincidir con **la diferencia de energía entre los dos estados**. (Sección 5.4)

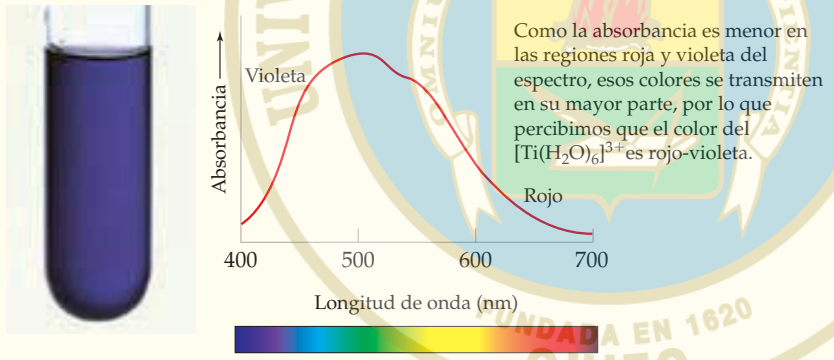


FIGURA 20.25
Disolución que contiene el ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ y el espectro de absorción visible del ion.

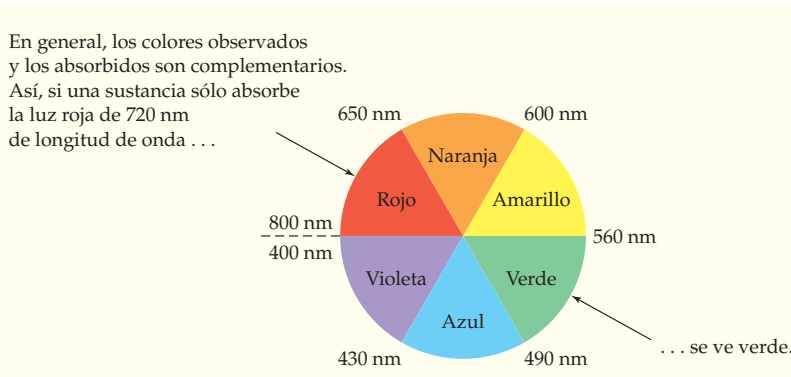


FIGURA 20.26
Uso del círculo cromático de los artistas; se puede determinar el color observado de una sustancia a partir del color de la luz absorbida. Los colores complementarios están en los lados opuestos del círculo cromático y se indica un intervalo aproximado de longitudes de onda para cada color.

PROBLEMA 20.16 Un ion complejo sólo tiene una banda de absorción a 625 nm.

a) ¿Cuál es el color más probable de ese ion?

b) ¿Cuál es la diferencia de energías, ΔE (en joules), entre los estados fundamental y excitado para este ion?

20.11 ENLACES EN LOS COMPLEJOS: TEORÍA DE UNIÓN VALENCIA (O DE ENLACE VALENCIA

Recuerde...

La **teoría de unión valencia** describe un enlace covalente como un par de electrones de espín opuesto que es compartido entre dos átomos como resultado de traslape de orbitales.

(Sección 7.10)

De acuerdo con la **teoría de unión valencia** (sección 7.10), los enlaces en los complejos metálicos se producen cuando un orbital del ligante que contiene un par de electrones se traslapa con un orbital híbrido vacío en el ion metálico para formar un enlace covalente coordinado:



Orbital atómico híbrido vacío en el metal — Orbital atómico ocupado en el ligante — Enlace covalente coordinado

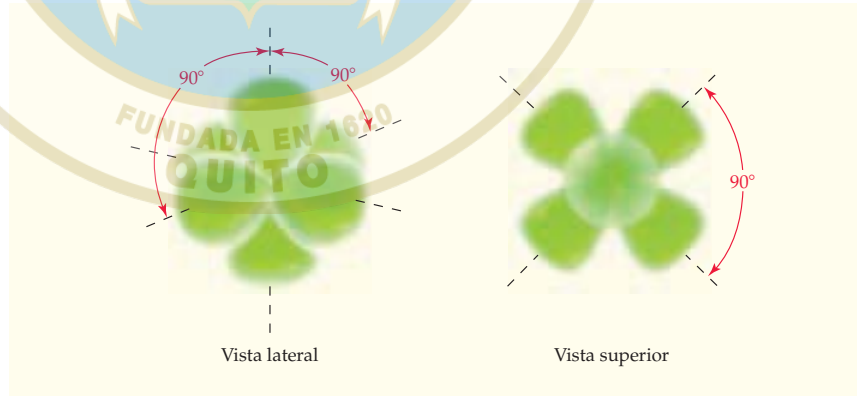
Recuerde...

Los **orbitales híbridos** se forman por una combinación matemática de funciones de onda de los orbitales atómicos. La combinación de un orbital *s* y uno *p* forma un conjunto de dos híbridos *sp* equivalentes, que se orientan a 180° uno de otro. La combinación de un orbital *s* y tres *p* forma un conjunto de cuatro híbridos sp^3 equivalentes, que se orientan a 109.5° uno de otro y apuntan hacia los vértices de un tetraedro regular.

(Secciones 7.11–7.12)

Los **orbitales híbridos** que usa un ion metálico para aceptar una parte de los electrones del ligante son los que apuntan en las direcciones de los ligantes. En los complejos lineales, el metal utiliza híbridos *sp*, mientras que en los complejos tetraédricos el metal emplea híbridos sp^3. Recuerde que geometría e hibridación van de la mano. Una vez conocida la geometría de un complejo, automáticamente se conoce cuáles orbitales híbridos usa el ion metálico.

En complejos octaédricos, el ion metálico utiliza orbitales de valencia *d*, además de los orbitales *s* y *p*, para formar seis enlaces con los ligantes. La hibridación se efectúa por una combinación de dos orbitales *d*, un orbital *s* y tres orbitales *p*; el resultado puede ser seis híbridos d^2sp^3 o seis híbridos sp^3d^2. Como veremos más adelante, la diferencia entre los híbridos d^2sp^3 y sp^3d^2 está en el número cuántico principal de los orbitales *d*. Sin embargo, los dos conjuntos de orbitales apuntan hacia los seis vértices de un octaedro regular, como muestra la figura 20.27. Los seis orbitales en cada conjunto son equivalentes y el ángulo entre dos orbitales adyacentes cualesquiera es de 90°.



Vista lateral — Vista superior

FIGURA 20.27
Geometría octaédrica de los seis orbitales d^2sp^3 y sp^3d^2.

En los complejos con estructura cuadrada plana, el ion metálico usa un conjunto de cuatro orbitales híbridos dsp^2 formados por hibridación de un orbital *d*, un orbital *s* y dos orbitales *p*. Esos híbridos apuntan hacia las cuatro esquinas de un cuadrado, como se ilustra en la figura 20.28.

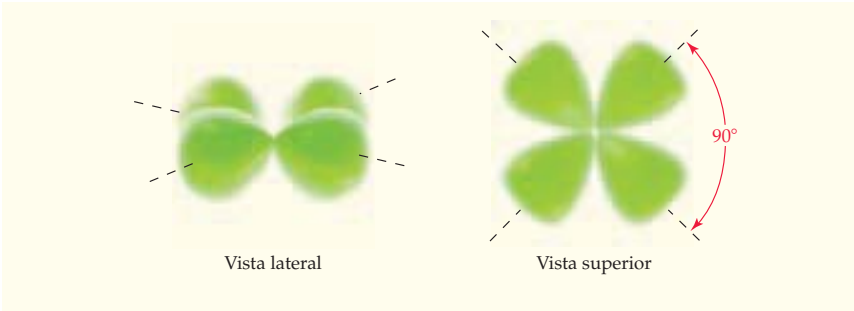


FIGURA 20.28
Geometría cuadrada plana de los cuatro orbitales híbridos dsp^2.

La relación entre la geometría de un complejo y los orbitales híbridos que usa el ion metálico se resume en la tabla 20.7.

TABLA 20.7 Orbitales híbridos para las geometrías de coordinación comunes

Número de coordinación	Geometría	Orbitales híbridos	Ejemplo
2	Lineal	sp	$[Ag(NH_3)_2]^+$
4	Tetraédrica	sp^3	$[CoCl_4]^{2-}$
4	Cuadrada plana	dsp^2	$[Ni(CN)_4]^{2-}$
6	Octaédrica	d^2sp^3 o sp^3d^2	$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$

Para ilustrar la relación entre geometría e hibridación, veamos el complejo tetraédrico $[CoCl_4]^{2-}$. Un ion Co^{2+} libre tiene la configuración electrónica $[Ar]3d^7$ y su diagrama de orbitales es

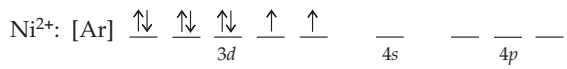


Puesto que la geometría del $[CoCl_4]^{2-}$ es tetraédrica, los orbitales híbridos que utiliza el Co^{2+} para aceptar compartir los cuatro pares de electrones del ligante deben ser híbridos sp^3 formados con los orbitales vacíos 4*s* y 4*p*. El siguiente diagrama de orbitales representa el enlace en el complejo, además de mostrar la hibridación de los orbitales del metal y los cuatro pares de electrones del ligante, ahora compartidos en los enlaces entre el metal y los ligantes:



De acuerdo con esta descripción, el $[CoCl_4]^{2-}$ tiene tres electrones no apareados y es paramagnético. Recuerde, de la sección 7.14, que las sustancias **paramagnéticas** contienen electrones sin aparear y son atraídas por campos magnéticos, mientras que las sustancias diamagnéticas sólo contienen electrones apareados y son repelidas débilmente por campos magnéticos. El número de electrones no apareados en un complejo metálico de transición se puede determinar midiendo cuantitativamente la fuerza que ejerce un campo magnético sobre el complejo.

Como ejemplo de un complejo con estructura cuadrada plana, está el $[Ni(CN)_4]^{2-}$. Un ion Ni^{2+} libre tiene ocho electrones 3*d*, dos de los cuales no están apareados, de acuerdo con la regla de Hund (sección 5.12):



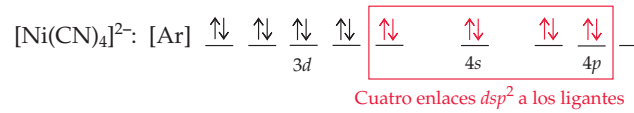
Recuerde...

La molécula de O_2 tiene dos electrones π^*_{2p} no apareados y es **paramagnética**, mientras que el N_2 y el F_2 no cuentan con electrones sin aparear y son diamagnéticos.

(Sección 7.14)

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SALUS OMNIUM SUPREMA LEX
FUNDADA EN 1620
QUITO

Siendo el $[Ni(CN)_4]^{2-}$ cuadrado plano, el ion metálico debe usar orbitales híbridos dsp^2. Al aparear los dos electrones *d* no apareados en un orbital *d*, se obtiene un orbital 3*d* vacío que se puede hibridar con el orbital 4*s* y dos de los orbitales 4*p* para formar los híbridos dsp^2 con estructura cuadrada plana. Esos híbridos forman enlaces con los ligantes, aceptando compartir los cuatro pares de electrones de los ligantes:



De acuerdo con esta descripción, el $[Ni(CN)_4]^{2-}$ es diamagnético.

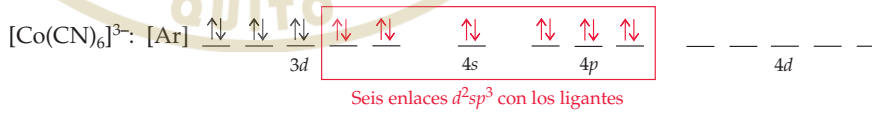
En los complejos octaédricos, el ion metálico usa orbitales híbridos que pueden ser sp^3d^2 o d^2sp^3. Para saber la diferencia entre esas dos clases de híbridos, veamos los complejos $[CoF_6]^{3-}$ y $[Co(CN)_6]^{3-}$ del cobalto(III). Un ion Co^{3+} libre cuenta con seis electrones 3*d*, cuatro de los cuales no están apareados:



Las mediciones magnéticas indican que el $[CoF_6]^{3-}$ es paramagnético y contiene cuatro electrones no apareados. Es evidente que ninguno de los orbitales 3*d* están disponibles para aceptar los electrones del ligante, porque cada uno está cuando menos parcialmente ocupado. En consecuencia, los híbridos octaédricos que usa el Co^{3+} se forman con los orbitales vacíos 4*s*, 4*p* y 4*d*. Esos orbitales llamados híbridos sp^3d^2 aceptan los seis pares de los electrones del ligante, como muestra el siguiente diagrama de orbitales:



En contraste con el $[CoF_6]^{3-}$, las determinaciones magnéticas indican que el $[Co(CN)_6]^{3-}$ es diamagnético. Por lo mismo, los seis electrones 3*d* están apareados y ocupan sólo tres de los cinco orbitales 3*d*. Eso deja dos orbitales 3*d* vacíos, que se combinan con los orbitales vacíos 4*s* y 4*p* para formar un conjunto de seis orbitales octaédricos híbridos llamados híbridos d^2sp^3. Estos híbridos forman enlaces con los ligantes, aceptando los seis pares de electrones de los ligantes:



La diferencia entre los híbridos d^2sp^3 y sp^3d^2 estriba en el número cuántico principal de los orbitales *d*. En los híbridos d^2sp^3, el número cuántico principal de los orbitales *d* es uno menos que el número cuántico principal de los orbitales *s* y *p*. En los híbridos sp^3d^2, los orbitales *s*, *p* y *d* tienen el mismo número cuántico principal. Para determinar qué conjunto de híbridos se utiliza en algún complejo dado, se deben conocer las propiedades magnéticas del complejo.

Los complejos metálicos como los de Co^{3+}, con más de un estado de espín, reciben el nombre *de alto espín* o *de bajo espín*. Un **complejo de alto espín** (o espín alto), como el $[CoF_6]^{3-}$, es uno en el que los electrones *d* se acomodan de acuerdo con la regla de Hund para dar el número máximo de electrones no apareados. Un **complejo de bajo espín** (o espín bajo), como el $[Co(CN)_6]^{3-}$, es uno en el que los electrones *d* se aparean para llegar al número máximo de orbitales *d* doblemente ocupados y un número mínimo de electrones no apareados.

EJEMPLO RESUELTO 20.10

DESCRIPCIÓN DE LOS ENLACES EN COMPLEJOS, EN TÉRMINOS DE ORBITALES HÍBRIDOS DE UNIÓN VALENCIA

Describa por medio del modelo de enlace de unión valencia el $[V(NH_3)_6]^{3+}$. Incluya diagramas de orbitales para el ion metálico libre y para el ion metálico en el complejo. Indique cuáles orbitales híbridos usa el ion metálico y el número de electrones no apareados presentes.



$[V(NH_3)_6]^{3+}$

ESTRATEGIA Y SOLUCIÓN

El ion V^{3+} libre tiene la configuración electrónica $[Ar]3d^2$ y su diagrama de orbitales es el siguiente:

V^{3+}: [Ar] ↑ ↑ — — — — — — — —
3*d* 4*s* 4*p*

Como el $[V(NH_3)_6]^{3+}$ es octaédrico, el ion V^{3+} debe usar los orbitales d^2sp^3 o sp^3d^2 para aceptar los seis pares de electrones de los seis ligantes NH_3. Los híbridos preferidos son d^2sp^3, porque hay varios orbitales 3*d* vacíos y los híbridos d^2sp^3 cuentan con menor energía que los híbridos sp^3d^2 (porque los orbitales 3*d* poseen menor energía que los orbitales 4*d*). Así, el $[V(NH_3)_6]^{3+}$ tiene el siguiente diagrama de orbitales:

$[V(NH_3)_6]^{3+}$: [Ar] ↑ ↑ — — ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅
3*d* 4*s* 4*p*

Seis enlaces d^2sp^3 con los ligantes

El complejo tiene dos electrones no apareados, por lo que es paramagnético.

PROBLEMA 20.17 Aplique el modelo de enlace de valencia en cada uno de los siguientes complejos. Incluya diagramas de orbitales para el ion metálico libre y el ion metálico en el complejo. Indique cuáles orbitales híbridos usa el ion metálico y el número de electrones no apareados en cada complejo.

a) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (bajo espín)
b) $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (alto espín)
c) $[VCl_4]^-$ (tetraédrico)
d) $[PtCl_4]^{2-}$ (cuadrado plano)

20.12 TEORÍA DEL CAMPO CRISTALINO

La teoría de unión valencia ayuda a visualizar los enlaces en los complejos, pero no explica su color ni por qué algunos complejos son de alto espín, mientras que otros son de bajo espín. Para explicar esas propiedades se recurre a la **teoría del campo cristalino**, un modelo que considera que el enlace en los complejos se debe a interacciones electrostáticas y toma en cuenta el efecto de las cargas de los ligantes sobre las energías de los orbitales *d* del ion metálico. Este modelo se aplicó primero a los iones de metales de transición en cristales iónicos, de ahí el nombre de teoría de campo cristalino; pero también se aplica a complejos de metales donde el "campo cristalino" es el campo eléctrico debido a las cargas o dipolos de los ligantes.

Complejos octaédricos

Primero examinaremos un complejo octaédrico, como el $[TiF_6]^{3-}$ (figura 20.29). De acuerdo con la teoría del campo cristalino, el enlace es iónico e implica atracción electrostática entre el ion Ti^{3+} con carga positiva, y los ligantes F^- con carga negativa. Naturalmente, los ligantes F^- se repelen entre sí, lo cual hace que adopten la geometría (octaédrica) que los ubica tan lejos uno de otro como sea posible. Como las atracciones entre metal y ligante son mayores que las repulsiones entre ligante y ligante, el complejo es más estable que los iones separados, lo cual explica el enlace.

Observe las diferencias entre la teoría del campo cristalino y la teoría del enlace valencia. En la teoría del campo cristalino no hay enlaces covalentes, no hay electrones compartidos y no hay orbitales híbridos; tan sólo hay interacciones electrostáticas dentro de un arreglo de iones. En los complejos que contienen ligantes dipolares neutros, como el H_2O

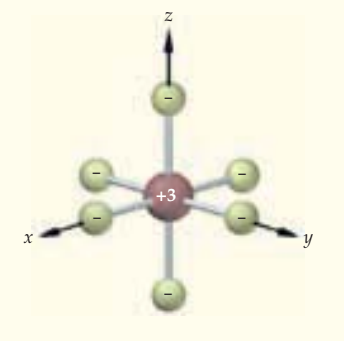


FIGURA 20.29
Modelo de campo cristalino del complejo octaédrico $[TiF_6]^{3-}$. El ion metálico y los ligantes se consideran partículas cargadas unidas por atracción electrostática. Los ligantes están a lo largo de las direcciones $\pm x$, $\pm y$ y $\pm z$.

Recuerde...

Aunque los **orbitales *d*** tienen formas diferentes, los cinco orbitales *d* poseen la misma energía en un ion metálico libre. (Sección 5.8)

o el NH_3, las interacciones electrostáticas son del tipo ion-dipolo (sección 10.2). Por ejemplo, en el $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, el ion Ti^{3+} atrae al extremo negativo de los dipolos de agua.

Para explicar por qué los complejos son de color, hay que examinar el efecto de las cargas de los ligantes sobre las energías de los orbitales *d*. Recuerde que cuatro de los **orbitales *d*** tienen la forma de trébol, mientras que el quinto (d_{z^2}) tiene la forma de peras dentro de una rosquilla (sección 5.8). La figura 20.30 muestra la orientación espacial de los orbitales *d* con respecto a un conjunto octaédrico de ligantes cargados ubicados a lo largo de los ejes coordenados *x*, *y* y *z*.

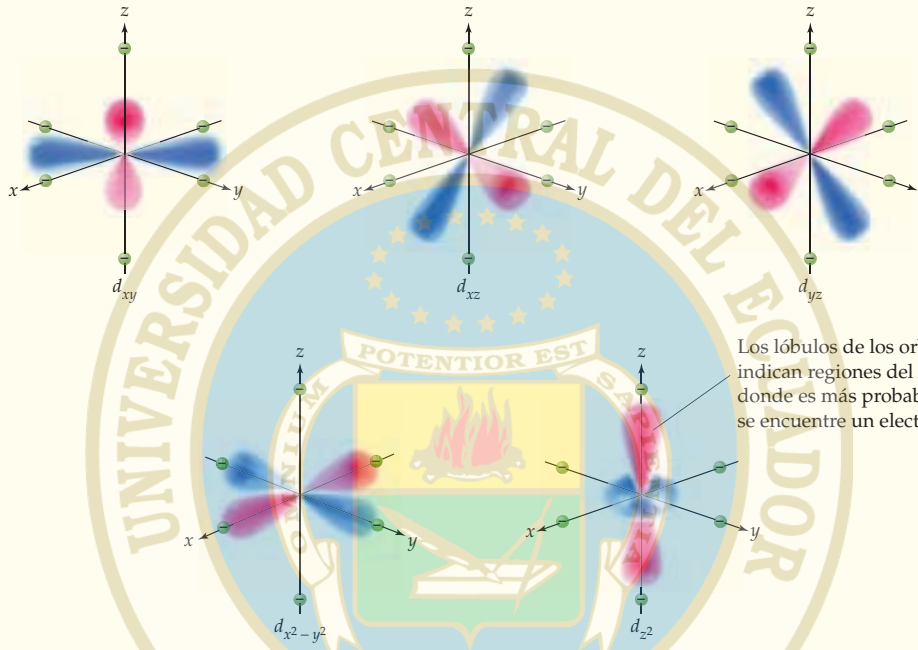


FIGURA 20.30
Las formas de los cinco orbitales *d* y su orientación con respecto a un arreglo octaédrico de ligantes cargados.

Como los electrones *d* tienen carga negativa, son repelidos por los ligantes con carga negativa. Así, las energías de sus orbitales son mayores en el complejo que en el ion metálico libre. Pero no todos los orbitales *d* aumentan su energía en la misma cantidad. Como se ve en la figura 20.31, los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$, que apuntan directamente a los ligantes, aumentan más su energía que los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}, que apuntan entre los ligantes. Este desdoblamiento de energía entre los dos conjuntos de orbitales *d* se llama **desdoblamiento del campo cristalino** y se representa con la letra griega Δ.

En general, el desdoblamiento del campo cristalino (energía Δ) corresponde a las longitudes de onda de la luz en la región visible del espectro, por lo que se pueden atribuir los colores de los complejos a transiciones electrónicas entre los conjuntos de menor y mayor energía de orbitales *d*. Por ejemplo, veamos el $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, un complejo que contiene un solo electrón *d* (el Ti^{3+} tiene la configuración electrónica $[Ar]3d^1$). En el estado fundamental de energía, el electrón *d* ocupa uno de los orbitales de menor energía, d_{xy}, d_{xz} o d_{yz} (de ahora en adelante denotaremos a los orbitales *d* por sus subíndices). Cuando el

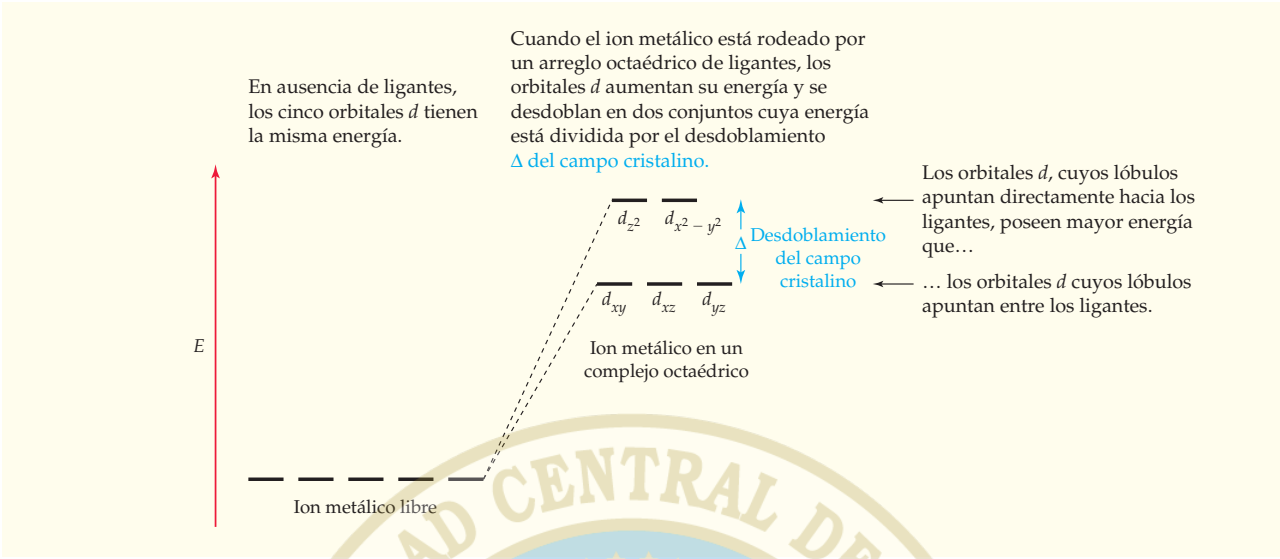
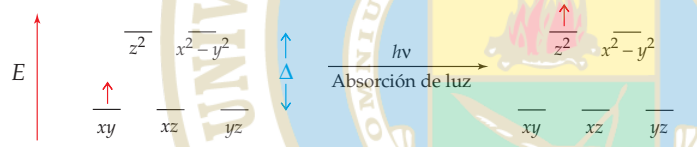


FIGURA 20.31
Diagrama de niveles de energía de orbitales *d* para un ion metálico libre y un ion metálico en un complejo octaédrico.

$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ absorbe luz azul-verde, con una longitud de onda aproximada de 500 nm, la energía absorbida promueve al electrón *d* a uno de los orbitales de mayor energía, z^2 o $x^2 - y^2$:



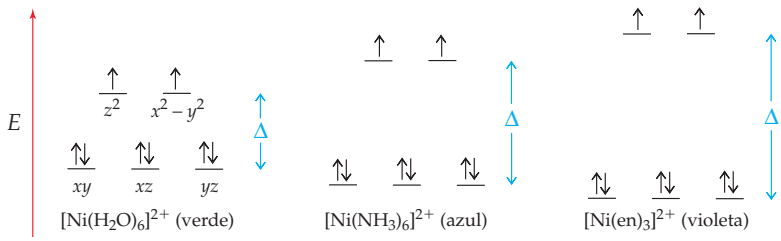
Se puede calcular el valor de Δ con la longitud de onda de la luz absorbida, unos 500 nm para el $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$:

$$\Delta = h\text{n} = \frac{hc}{\text{l}} = \frac{(6.626 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})(3.00 \times 10^{8}\ \text{m/s})}{500 \times 10^{-9}\ \text{m}} = 3.98 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

Ésta es la energía que se necesita para excitar un solo ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Para expresar Δ por mol, se multiplica por el número de Avogadro:

$$\Delta = \left(3.98 \times 10^{-19}\ \frac{\text{J}}{\text{ion}}\right)\left(6.02 \times 10^{23}\ \frac{\text{iones}}{\text{mol}}\right) = 2.40 \times 10^{5}\ \text{J/mol} = 240\ \text{kJ/mol}$$

Los espectros de absorción de distintos complejos indican que el tamaño del desdoblamiento del campo cristalino depende de la naturaleza de los ligantes. Por ejemplo, Δ para los complejos de Ni^{2+} ($[Ar]3d^8$) aumenta cuando el ligante cambia de H_2O a NH_3 y a etilendiamina (en). A la vez, las transiciones electrónicas se desplazan a energías mayores (longitud de onda más corta) cuando el ligante varía de H_2O a NH_3 y a en, lo que explica entonces la variación de color observada (figura 20.24, página 844):



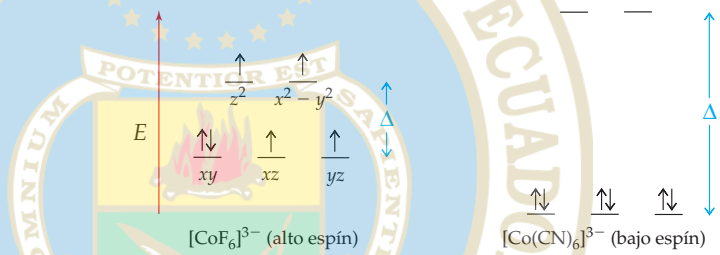
En general, el desdoblamiento del campo cristalino aumenta cuando el ligante varía en el siguiente orden, llamado **serie espectroquímica:**

Ligantes de campo débil: $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < H_2O < NH_3 < en < CN^-$ Ligantes de campo fuerte

Δ creciente

Los ligantes como los halogenuros y el H_2O, que producen un valor relativamente pequeño de Δ, se llaman **ligantes de campo débil**. Los ligantes como el NH_3, el en y el CN^-, que producen un valor relativamente grande de Δ, se conocen como **ligantes de campo fuerte**. Los diversos iones metálicos poseen valores diferentes de Δ, lo que explica por qué sus complejos con el mismo ligante tienen colores diferentes (figura 20.23, página 844). Como los iones d^0, como el Ti^{4+}, o d^{10}, como el Zn^{2+}, y los iones las familias representativas no cuentan con subniveles d parcialmente llenos, no pueden tener transiciones electrónicas d-d, por lo que la mayoría de sus compuestos son incoloros.

La teoría del campo cristalino explica las propiedades magnéticas de los complejos y su color. Además, también explica por qué los complejos con ligantes de campo débil, como $[CoF_6]^{3-}$, son de alto espín, mientras que los complejos relacionados con ligantes de campo fuerte, como el $[Co(CN)_6]^{3-}$, son de bajo espín. En el $[CoF_6]^{3-}$, los seis electrones d del Co^{3+} ($[Ar]3d^6$) ocupan orbitales d tanto de mayor como de menor energía, en tanto que en el $[Co(CN)_6]^{3-}$, los seis electrones d tienen espín apareado en los orbitales de menor energía:



¿Qué determina cuál de los dos estados de espín tiene la menor energía? En general, cuando un electrón pasa de un orbital z^2 o $x^2 - y^2$ a uno de los orbitales de menor energía, la energía del orbital decrece en Δ. Pero debido a la repulsión entre electrones, hay un costo de energía por poner al electrón en un orbital que ya contiene otro electrón. La energía necesaria se llama energía de apareamiento de espín, P. Si Δ es mayor que P, como lo es en el $[Co(CN)_6]^{3-}$, entonces el arreglo de bajo espín cuenta con menor energía. Si Δ es mayor que P, como lo es para el $[CoF_6]^{3-}$, el arreglo de alto espín posee menor energía. Así, el estado observado de espín depende de los valores relativos de Δ y P. En general, los ligantes de campo fuerte producen complejos de bajo espín y los ligantes de campo débil producen complejos de alto espín.

Puede haber una elección de configuraciones electrónicas entre alto y bajo espín sólo en complejos de iones metálicos con cuatro a siete electrones d, llamados complejos d^4–d^7. Para los complejos d^1–d^3 y d^8–d^{10}, sólo es posible una configuración electrónica de estado fundamental. En los complejos d^1–d^3, todos los electrones ocupan los orbitales d de menor energía, independientemente del valor de Δ. En los complejos d^8–d^{10}, el conjunto de orbitales d de menor energía se llena con tres pares de electrones, mientras que el conjunto con mayor energía contiene dos, tres o cuatro electrones, y es de nuevo independiente del valor de Δ.

EJEMPLO RESUELTO 20.11

DIBUJO DE DIAGRAMAS DE NIVELES DE ENERGÍA DEL CAMPO CRISTALINO PARA COMPLEJOS OCTAÉDRICOS

Dibuje un diagrama de niveles de energía del campo cristalino y prediga el número de electrones no apareados para cada uno de los siguientes complejos:

a) $[Cr(en)_3]^{3+}$ **b)** $[Mn(CN)_6]^{3-}$ **c)** $[Co(H_2O)_6]^{2+}$

continúa en la siguiente página

ESTRATEGIA

Los tres complejos son octaédricos, así que los diagramas de niveles de energía mostrarán tres orbitales *d* de menor energía y dos de mayor energía. Para complejos d^1-d^3 y d^8-d^{10}, los electrones ocupan los orbitales siguiendo la regla de Hund, para tener el número máximo de electrones no apareados. Para complejos d^4-d^7, la ocupación de orbitales y el número de electrones no apareados dependen de la posición del ligante en la serie espectroquímica.

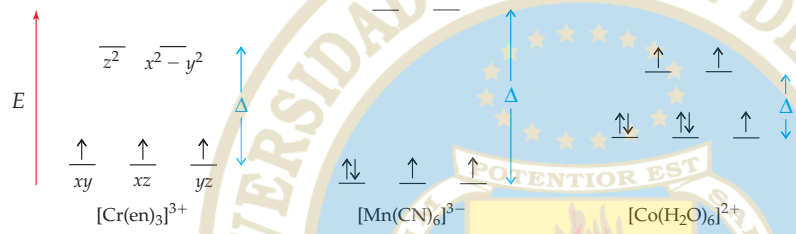
SOLUCIÓN

a) El Cr^3([Ar]$3d^3$) tiene tres electrones no apareados. En el complejo, ocupan el conjunto de orbitales *d* de menor energía, como se ve abajo.

b) El Mn^{3+}([Ar]$3d^4$ puede adquirir una configuración de alto espín o una de bajo espín. Como el CN^- es un ligante de campo fuerte, los cuatro electrones *d* van a los orbitales *d* de menor energía. El complejo es de bajo espín, con dos electrones no apareados.

c) El Co^{2+}([Ar]$3d^7$) tiene una configuración de alto espín, con tres electrones no apareados, porque H_2O es un ligante de campo débil.

En los siguientes diagramas de niveles de energía de orbitales, los valores relativos del desdoblamiento del campo cristalino Δ concuerdan con las posiciones de los ligantes en la serie espectroquímica (H_2O < en < CN^-):



PROBLEMA 20.18 Dibuje un diagrama de niveles de energía de orbital *d*, del campo cristalino, e indique el número de electrones no apareados para cada uno de los siguientes complejos:

a) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ **b)** $[Fe(CN)_6]^{4-}$

c) $[VF_6]^{3-}$ **d)** $[Ni(en)_3]^{2+}$

Complejos tetraédricos y cuadrados planos

Los distintos arreglos geométricos de los ligantes producen diferentes desdoblamientos de energía para los orbitales *d*. La figura 20.32 presenta diagramas de niveles de energía de orbitales *d* para los complejos tetraédricos y cuadrados planos.

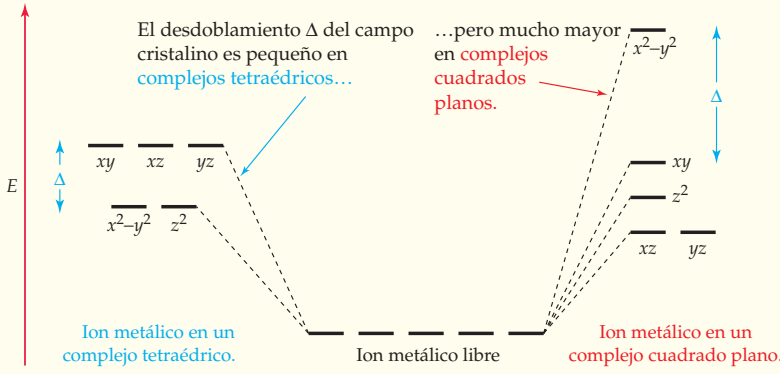
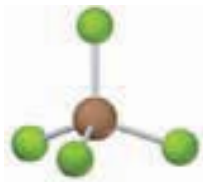


FIGURA 20.32
Energías de los orbitales *d* en complejos tetraédricos y cuadrados planos, en relación con su energía en el ion metálico libre.

El esquema de desdoblamiento de energía en los complejos tetraédricos es justamente lo contrario al de los complejos octaédricos; esto es, los orbitales xy, xz y yz tienen mayor energía que los orbitales $x^2 - y^2$ y z^2. (Como en los complejos octaédricos, el orden de energía es consecuencia de la orientación relativa de los lóbulos del orbital y los ligantes, pero no trataremos de deducir el resultado.) Ya que ninguno de los orbitales apunta directamente a los ligantes en la geometría tetraédrica y sólo hay cuatro ligantes en vez de seis, la división del campo cristalino en los complejos tetraédricos sólo es aproximadamente la mitad que en los complejos octaédricos. En consecuencia, Δ casi siempre es menor que la energía P de apareamiento de espín y casi todos los complejos tetraédricos son de alto espín.

Los complejos cuadrados planos se ven como los octaédricos (figura 20.30), pero faltan los dos ligantes trans a lo largo del eje z. En los complejos cuadrados planos, el orbital $x^2 - y^2$ tiene alta energía (figura 20.32), porque apunta directamente a los cuatro ligantes que están en los ejes x y y. El esquema de desdoblamiento es más complicado aquí que en los casos octaédrico y tetraédrico, pero lo que se debe recordar es que hay una gran diferencia de energía entre los orbitales $x^2 - y^2$ y los cuatro orbitales de menor energía. La geometría cuadrada plana es más común en iones metálicos con configuración electrónica d^8, porque esa configuración favorece a los compuestos de bajo espín donde están llenos los cuatro orbitales de menor energía y está vacío el orbital $x^2 - y^2$, de mayor energía. Ejemplos comunes son el $[Ni(CN)_4]^{2-}$, el $[PdCl_4]^{2-}$ y el $Pd(NH_3)_2Cl_2$.



$[FeCl_4]^-$



$[PtCl_4]^{2-}$

EJEMPLO RESUELTO 20.12

DIBUJO DE DIAGRAMAS DE NIVELES DE ENERGÍA DEL CAMPO CRISTALINO PARA COMPLEJOS TETRAÉDRICOS Y CUADRADOS PLANOS

Dibuje diagramas de niveles de energía del campo cristalino y prediga el número de electrones no apareados para los siguientes complejos:

a) $[FeCl_4]^-$ (tetraédrico) **b)** $[PtCl_4]^{2-}$ (cuadrado plano)

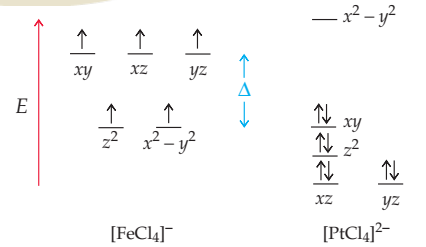
ESTRATEGIA

Comencemos con los diagramas de niveles de energía de la figura 20.32 y recordemos que casi todos los complejos tetraédricos son de alto espín (Δ pequeña), mientras que los complejos cuadrados planos tienen una gran diferencia de energía (Δ grande) entre el orbital $x^2 - y^2$ y los cuatro orbitales de menor energía.

SOLUCIÓN

a) Los cinco electrones d del Fe^{3+} ($[Ar]3d^5$) están distribuidos entre los orbitales de mayor y menor energía, como se muestra abajo. Como Δ es pequeña en complejos tetraédricos, el $[FeCl_4]^-$ es de alto espín, con cinco electrones no apareados.

b) El Pt^{2+} ($[Xe]4f^{14}5d^8$) tiene ocho electrones d. Como Δ es grande en los complejos cuadrados planos, todos los electrones ocupan los cuatro orbitales d de menor energía. No hay electrones no apareados y el complejo es diamagnético.



PROBLEMA 20.19 Dibuje un diagrama de niveles de energía del campo cristalino y prediga el número de electrones no apareados para los siguientes complejos:

a) $[NiCl_4]^{2-}$ (tetraédrico) **b)** $[Ni(CN)_4]^{2-}$ (cuadrado plano)

Titanio: Un metal de alta tecnología

Interludio

El nombre de este metal se debe a los titanes, figuras de la mitología griega que simbolizaban poder y fuerza; el titanio es el noveno elemento más abundante en la corteza terrestre (0.57% en masa). Se encuentra en el rutilo (TiO_2) y en el mineral ilmenita ($FeTiO_3$), en Estados Unidos, Australia, Canadá, Malasia y en muchos otros lugares. A pesar de su abundancia, es difícil y costoso producirlo en forma pura; se le consideró una curiosidad hasta 1950, cuando se reconocieron sus aplicaciones potenciales en la tecnología aeroespacial.

El titanio es un soberbio material estructural por su dureza, su resistencia mecánica y térmica (pf = 1668 °C) y su densidad relativamente baja (4.51 g/cm^3). Tiene la misma resistencia del acero, pero es un 45% más ligero; el titanio es dos veces más resistente que el aluminio y sólo 60% más pesado que éste. Cuando se mezcla con un porcentaje bajo de aluminio y vanadio, posee la mayor relación de resistencia a peso que cualquier otro material en ingeniería. Esas propiedades hacen que el titanio sea una opción ideal para aplicaciones aeroespaciales, como en armazones de aviones y motores de propulsión a chorro. Sólo en el nuevo avión Boeing 787 se emplean unas 90 toneladas de titanio.



▲ Esta rótula artificial es de titanio, un material de alta tecnología no tóxico y no corrosivo

Aunque el titanio tiene un $E°$ de oxidación grande y el polvo de Ti arde en el aire, el metal macizo es notablemente inmune a la corrosión porque su superficie se recubre con una delgada capa protectora de óxido. Los objetos de titanio son inertes al agua de mar, al ácido nítrico, al NaOH acuoso caliente e incluso al cloro gaseoso. Por lo anterior, el titanio se usa en plantas químicas, en equipos de desalación, en plataformas petroleras marinas y en otros numerosos procesos industriales que necesitan materiales inertes y no corrosivos. Como no es tóxico y es inerte frente a los fluidos corporales, este metal también se emplea en la fabricación de articulaciones artificiales e implantes dentales.

El titanio puro se obtiene comercialmente a partir del rutilo (TiO_2) por una ruta indirecta en la que el TiO_2 reacciona con Cl_2 gaseoso y coque formando $TiCl_4$ líquido (p eb = 136 °C), que se purifica por destilación. Después, la reducción a Ti metálico se hace por reacción con magnesio fundido a 900 °C y su purificación posterior se realiza fundiendo el titanio en un arco eléctrico bajo una atmósfera de argón.

$$TiO_2(s) + 2\,Cl_2(g) + 2\,C(s) \longrightarrow TiCl_4(l) + 2\,CO(g)$$
$$TiCl_4(g) + 2\,Mg(l) \longrightarrow Ti(s) + 2\,MgCl_2(l)$$

Aunque el proceso es extremadamente costoso y consume mucha energía, su costo se justifica por las propiedades únicas del titanio. Actualmente, la producción mundial de titanio es mayor a 100,000 toneladas anuales.

PROBLEMA 20.20 Los valores de $E°$ para la oxidación del metal al ion $M^{3+}(ac)$ son +1.37 V para M = Ti y +0.04 V para M = Fe. ¿Por qué entonces no se corroe el titanio?

PROBLEMA 20.21 ¿Cuántos litros de Cl_2 a 20 °C y 740 mm Hg de presión se necesitarían para producir 1.00×10^5 toneladas de titanio metálico a partir de TiO_2 si el rendimiento general es del 93.5%?

RESUMEN

Los *elementos de transición*, o *elementos del bloque d*, son los elementos metálicos de la parte central de la tabla periódica. La mayoría de los átomos neutros tienen configuraciones electrónicas de valencia $(n-1)d^{1-10}ns^2$ y los cationes, una configuración $(n-1)d^{1-10}$. Los metales de transición presentan diversos estados de oxidación. Los iones en donde el metal está con un número de oxidación alto tienden a ser buenos agentes oxidantes ($Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-), mientras que los iones con el metal en un estado de oxidación bajo son buenos reductores (V^{2+}, Cr^{2+}).

Los **compuestos de coordinación (complejos metálicos)** son compuestos donde un ion metálico central está unido a un grupo de **ligantes** que lo rodean, con enlaces covalentes coordinados. Los ligantes pueden ser **monodentados** o **polidentados**, lo que depende del número de **átomos donadores en el ligante** que se unan al metal. Los ligantes polidentados también se conocen como **agentes quelantes**. Forman complejos llamados **quelatos** metálicos que contienen anillos de átomos llamados **anillos quelato**.

El número de átomos donadores en los ligantes unidos a un metal recibe el nombre de **número de coordinación** del metal. Los números y las geometrías de coordinación comunes son 2 (lineal), 4 (tetraédrica o cuadrada plana) y 6 (octaédrica). Los nombres sistemáticos de los complejos indican el número de ligantes de cada tipo en particular, el metal y su estado de oxidación.

Muchos complejos existen en forma de **isómeros**, compuestos con la misma fórmula pero diferente arreglo de los átomos componentes. Los **isómeros estructurales**, como los **isómeros de enlace** y los **isómeros de ionización**, cuentan con diferentes conexiones entre sus átomos componentes. Los **estereoisómeros** tienen las mismas conexiones, pero diferente arreglo espacial de los átomos. Los **diastereoisómeros** son estereoisómeros que no son imágenes especulares, como los **isómeros cis** y **trans** de los complejos cuadrados planos MA_2B_2 y octaédricos MA_4B_2. Los **enantiómeros** son isómeros de imagen especular, como el $[Co(en)_3]^{3+}$ "derecho" e "izquierdo". Un isómero hace girar el plano de la luz polarizada hacia la derecha y el otro lo gira hacia la izquierda, en ángulos iguales, pero en direcciones opuestas. Una mezcla 1:1 de los dos isómeros se denomina **mezcla racémica**. Las moléculas asimétricas se conocen como **quirales**. Todas las demás moléculas son **aquirales**.

La teoría de enlace valencia describe el enlace en los complejos en términos de enlaces covalentes coordinados de dos electrones, causados por el traslape de orbitales de ligantes, con orbitales híbridos vacíos en el metal que apuntan en la dirección de los ligantes: *sp* (lineal), sp^3 (tetraédrico), dsp^2 (cuadrado plano) y d^2sp^3 o sp^3d^2 (octaédrico).

La **teoría del campo cristalino** supone que las uniones metal-ligante son totalmente iónicas. Debido a las repulsiones electrostáticas entre los electrones *d* y los ligantes, los orbitales *d* aumentan de energía y se diferencian por una separación de energías, llamada **desdoblamiento del campo cristalino, Δ**. En los complejos octaédricos, los orbitales y tienen mayor energía que los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}. Los complejos tetraédricos y los cuadrados planos cuentan con distintos patrones de desdoblamiento. Los colores de los complejos se deben a las transiciones electrónicas de un conjunto de orbitales *d* a otro, en tanto las energías de transición dependen de la posición del ligante en la **serie espectroquímica**. Los **ligantes de campo débil** dan pequeños valores de Δ y los **ligantes de campo fuerte**, grandes valores de Δ. La teoría del campo cristalino explica las propiedades magnéticas de los complejos en términos de los valores relativos de Δ y de la energía de apareamiento *P* de espines. Los valores pequeños de Δ favorecen a los **complejos de alto espín** y los valores grandes de Δ a los **complejos de bajo espín**.

TÉRMINOS CLAVE

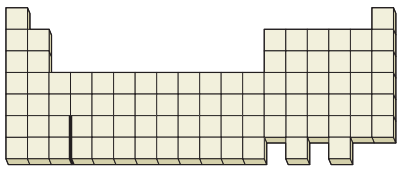
agente quelante *830*
anillo quelato *830*
aquiral *841*
átomo donador del ligante *827*
complejo de alto espín *848*
complejo de bajo espín *848*
complejo metálico *827*
compuesto de coordinación *827*
contracción lantánida *818*
desdoblamiento del campo cristalino (Δ) *850*
diastereoisómero *836*
enantiómero *841*
espectro de absorción *845*
estereoisómero *836*
isómero *835*
isómero cis *837*
isómero estructural *835*
isómero de enlace *835*
isómero de ionización *835*
isómero trans *837*
ligante *827*
ligante bidentado *830*
ligante de campo débil *852*
ligante de campo fuerte *852*
ligante hexadentado *830*
ligante monodentado *830*
ligante polidentado *830*
mezcla racémica *843*
número de coordinación *827*
plano de simetría *841*
quelato *830*
quiral *847*
serie espectroquímica *852*
teoría del campo cristalino *849*

PROBLEMAS DE CONCEPTOS CLAVE

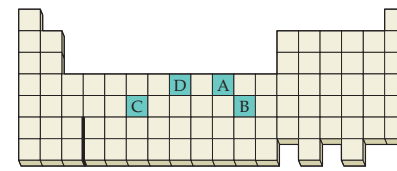
Los problemas 20.1 a 20.21 están en el capítulo.

20.22 Ubique en la tabla siguiente periódica los elementos de transición que tienen las configuraciones electrónicas que se indican. Identifique cada elemento.

a) [Ar] $3d^7\,4s^2$ **b)** [Ar] $3d^5\,4s^1$
c) [Kr] $4d^2\,5s^2$ **d)** [Xe] $4f^3\,6s^2$



20.23 Observe la ubicación de los elementos A, B, C y D en la tabla periódica:



¿Cuál es la configuración electrónica del metal de transición en cada uno de los siguientes iones?

a) A^{2+} **b)** B^+ **c)** C^{3+} **d)** DO_4^{2-}

20.24 ¿Cuál es la tendencia general en las siguientes propiedades, de izquierda a derecha, a lo largo de la primera serie de transición (del Sc al Zn)? Explique cada tendencia.

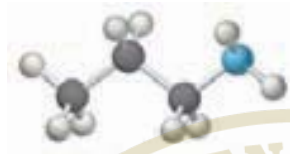
a) Radio atómico **b)** Densidad
c) Energía de ionización **d)** Potencial de oxidación estándar

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn

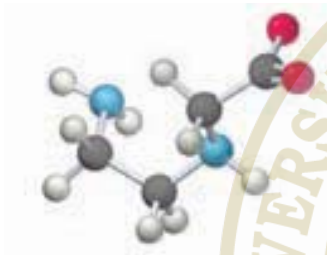
20.25 Clasifique los siguientes ligantes en monodentados, bidentados o tridentados. ¿Cuáles pueden formar anillos quelato?



a) $NH_2CH_2CH_2NH_2$



b) $CH_3CH_2CH_2NH_2$

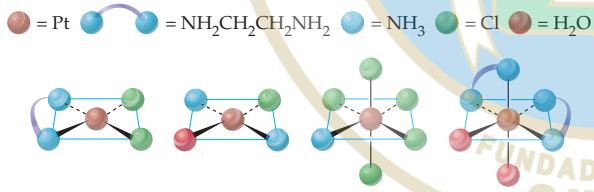


c) $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CO_2^-$



d) $NH_2CH_2CH_2NH_3^+$

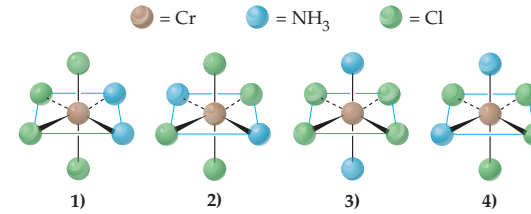
20.26 ¿Cuál es el nombre sistemático para cada una de las siguientes moléculas o iones? Incluya los prefijos cis o trans en los diastereoisómeros. El platino es Pt(II) en complejos cuadrados planos y Pt(IV) en complejos octaédricos.



20.27 Dibuje la estructura de los siguientes complejos. ¿Cuáles son el estado de oxidación, el número de coordinación y la geometría de coordinación del metal en cada uno?

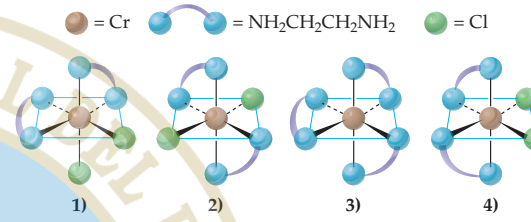
a) $Na[Au(CN)_2]$ **b)** $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$
c) $Pt(en)Cl_2$ **d)** $(NH_4)_2[PtCl_2(C_2O_4)_2]$

20.28 Examine los siguientes isómeros del $[Cr(NH_3)_2Cl_4]^-$:



a) Indique si los isómeros son cis o trans.
b) ¿Cuáles isómeros son idénticos y cuáles son diferentes?
c) ¿Algunos de esos isómeros existen como enantiómeros? Explique por qué.

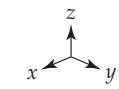
20.29 Examine los siguientes complejos de etilendiamina:



a) ¿Cuáles complejos son quirales y cuáles son aquirales?
b) Dibuje el enantiómero de cada complejo quiral.
c) ¿Cuál de los complejos quirales, si es que los hay, son enantiómeros entre sí?

20.30 Indique cuál será el diagrama de niveles de energía del campo cristalino para un complejo cuadrado piramidal ML_5, que tiene dos ligantes en los ejes $\pm x$ y $\pm y$, pero sólo un ligante en el eje z. Su diagrama debe ser intermedio entre los de un complejo octaédrico ML_6 y un complejo cuadrado plano ML_4.





20.31 Imagine dos complejos, uno tetraédrico y uno cuadrado plano, donde el átomo central está unido a cuatro ligantes diferentes (aquí se representan con cuatro colores diferentes). ¿Es quiral alguno de los complejos? Explique por qué.



PROBLEMAS POR SECCIONES

Configuraciones electrónicas y propiedades de los elementos de transición (secciones 20.1 y 20.2)

20.32 Use la tabla periódica para dar la configuración electrónica de cada uno de los siguientes átomos e iones:

a) Cr **b)** Zr **c)** Co^{2+}
d) Fe^{3+} **e)** Mo^{3+} **f)** Cr(VI) en CrO_4^{2-}

20.33 Especifique la configuración electrónica para cada uno de los siguientes átomos o iones:

a) Mn **b)** Cd
c) Cr^{3+} **d)** Ag^+
e) Rh^{3+} **f)** Mn(VI) en MnO_4^{2-}

20.34 Prediga el número de electrones no apareados en cada una de las siguientes especies:
a) Cu^{2+} **b)** Ti^{2+}
c) Zn^{2+} **d)** Cr^{3+}

20.35 Prediga el número de electrones no apareados en cada una de las siguientes especies:
a) Sc^{3+} **b)** Co^{2+}
c) Mn^{3+} **d)** Cr^{2+}

20.36 El titanio, con el que se fabrican motores de propulsión a chorro para aviones, es mucho más duro que el potasio o el calcio. Explique por qué.

20.37 El molibdeno (pf = 2623 °C) tiene mayor punto de fusión que el itrio (pf = 1522 °C) y que el cadmio (321 °C). Explique por qué.

20.38 Describa brevemente cada una de las siguientes observaciones:
a) Los radios atómicos decrecen en el orden: Sc > Ti > V.
b) Las densidades aumentan en el orden: Ti < V < Cr.

20.39 Ordene los siguientes átomos por radio atómico decreciente, luego explique esa tendencia:
a) Cr **b)** Ti
c) Mn **d)** V

20.40 ¿Qué es la contracción lantánida y a qué se debe?

20.41 Los radios atómicos del zirconio y del hafnio son casi idénticos. Explique por qué.

20.42 Calcule la suma de las primeras dos energías de ionización para los elementos de la primera serie de transición, luego explique la tendencia general.

20.43 ¿Cuál es la tendencia general en los potenciales estándar de oxidación para los metales de transición de la primera serie, del Sc al Zn? ¿Cuál es la causa de tal tendencia?

20.44 Escriba una ecuación iónica neta balanceada para la reacción de cada uno de los siguientes metales con ácido clorhídrico en ausencia de aire. Si no hay reacción, anote N.R.
a) Cr **b)** Zn
c) Cu **d)** Fe

20.45 Escriba una ecuación iónica neta balanceada para la reacción de cada uno de los siguientes metales con ácido sulfúrico diluido en ausencia de aire. Si no hay reacción, anote N.R.
a) Mn **b)** Ag
c) Sc **d)** Ni

Estados de oxidación (sección 20.3)

20.46 ¿Cuáles de los siguientes metales tienen más de un estado de oxidación?
a) Zn **b)** Mn
c) Sr **d)** Cu

20.47 ¿Cuáles de los siguientes metales tienen sólo un estado de oxidación?
a) V **b)** Al
c) Co **d)** Sc

20.48 ¿Cuál es el estado de máxima oxidación de cada uno de los elementos, del Sc al Zn?

20.49 El estado de oxidación máxima de los primeros metales de transición, Sc, Ti, V, Cr y Mn, es su número de grupo en la tabla periódica. El estado de máxima oxidación para los posteriores elementos de transición, Fe, Co y Ni, es menor que el número del grupo periódico al que pertenecen. Explique por qué.

20.50 ¿Cuál es el agente oxidante más fuerte, el Cr^{2+} o el Cu^{2+}? Explique por qué.

20.51 ¿Cuál es el reductor más fuerte, Ti^{2+} o Ni^{2+}? Explique por qué.

20.52 ¿Cuál se oxida con más facilidad, Cr^{2+} o Ni^{2+}? Explique por qué.

20.53 ¿Cuál se reduce con más facilidad, V^{3+} o Fe^{3+}? Explique por qué.

20.54 Ordene las siguientes sustancias por poder oxidante creciente, luego explique la tendencia:
a) Mn^{2+} **b)** MnO_2 **c)** MnO_4^-

20.55 Ordene los siguientes iones por poder reductor creciente y explique la tendencia:
a) Cr^{2+} **b)** Cr^{3+} **c)** $Cr_2O_7^{2-}$

Química de algunos elementos de transición (sección 20.4)

20.56 Escriba una ecuación balanceada para la producción industrial de:
a) Cromo metálico a partir de óxido de cromo(III)
b) Cobre metálico a partir de sulfuro de cobre(I)

20.57 Escriba una ecuación iónica neta balanceada para la reacción del ácido nítrico con:
a) Hierro metálico
b) Cobre metálico
c) Cromo metálico

20.58 Ordene los siguientes hidróxidos por fuerza ácida creciente, luego explique la tendencia:
a) $CrO_2(OH)_2$
b) $Cr(OH)_2$
c) $Cr(OH)_3$

20.59 Explique cómo es que el $Cr(OH)_3$ puede reaccionar como un ácido y como una base.

20.60 ¿Cuál de los siguientes compuestos es anfótero?
a) $Cr(OH)_2$
b) $Fe(OH)_2$
c) $Cr(OH)_3$
d) $Fe(OH)_3$

20.61 ¿Cuál(es) de los siguientes iones dismuta(n) en disolución acuosa? Escriba una ecuación iónica neta balanceada para la reacción.
a) Cr^{3+} **b)** Fe^{3+}
c) Cu^+ **d)** Cu^{2+}

20.62 ¿Cómo separaría usted los siguientes pares de iones agregando un solo reactivo? Escriba las fórmulas de los productos principales de las reacciones.
a) Fe^{3+} y Na^+
b) Cr^{3+} y Fe^{3+}
c) Fe^{3+} y Cu^{2+}

20.63 Indique un método para separar los siguientes pares de iones agregando un solo reactivo. Escriba las fórmulas de los principales productos de las reacciones.
a) K^+ y Cu^{2+}
b) Cu^{2+} y Cr^{3+}
c) Fe^{3+} y Al^{3+}

20.64 Complete y balancee la ecuación iónica neta para cada una de las siguientes reacciones en disolución ácida:
a) $Cr_2O_7^{2-}(ac) + Fe^{2+}(ac) \rightarrow$
b) $Fe^{2+}(ac) + O_2(g) \rightarrow$
c) $Cu_2O(s) + H^+(ac) \rightarrow$
d) $Fe(s) + H^+(ac) \rightarrow$

20.65 Complete y balancee la ecuación iónica neta para cada una de las siguientes reacciones en disolución ácida:
a) $Cr^{2+}(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) \rightarrow$
b) $Cu(s)$ + conc $HNO_3(ac) \rightarrow$
c) $Cu^{2+}(ac)$ + exceso de $NH_3(ac) \rightarrow$
d) $Cr(OH)_4^-(ac)$ + exceso de $H^+(ac) \rightarrow$

20.66 Escriba una ecuación iónica neta balanceada para cada una de las siguientes reacciones:
a) Una disolución de CrO_4^{2-} cambia de amarillo a naranja al agregar un ácido.
b) El $Fe^{3+}(ac)$ reacciona con KSCN acuoso y produce una disolución de color rojo intenso.
c) El cobre metálico reacciona con ácido nítrico formando NO gaseoso y una disolución azul.
d) Una disolución de $Cr(OH)_3$ en un exceso de base es de color verde profundo, pero se torna amarilla al agregar peróxido de hidrógeno.

20.67 Escriba una ecuación iónica neta balanceada para cada una de las siguientes reacciones:
a) Una disolución de $CuSO_4$ se vuelve azul oscuro cuando se le agrega un exceso de amoniaco.
b) Una disolución de $Na_2Cr_2O_7$ cambia de naranja a amarillo al agregar una base.
c) Cuando se agrega una base a una disolución de $Fe(NO_3)_3$ se forma un precipitado café rojizo.
d) Al disolver CuS en HNO_3 caliente se producen NO gaseoso, una disolución azul y un sólido amarillo.

Compuestos de coordinación; ligantes (secciones 20.5 y 20.6)

20.68 La formación de $[Ni(en)_3]^{2+}$, a partir de Ni^{2+} y etilendiamina es una reacción ácido-base de Lewis. Explique por qué.

20.69 Indique cuáles son el ácido de Lewis y la base de Lewis en la reacción de los iones oxalato ($C_2O_4^{2-}$) con Fe^{3+}, para formar $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$.

20.70 Dé un ejemplo de un compuesto de coordinación en donde el metal tenga un número de coordinación de:
a) 2 **b)** 4 **c)** 6

20.71 ¿Cuál es el número de coordinación del metal en cada uno de los siguientes complejos?
a) $AgCl_2^-$
b) $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$
c) $[Co(NCS)_4]^{2-}$
d) $[ZrF_8]^{4-}$
e) $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$
f) $[Fe(EDTA)(H_2O)]^-$

20.72 ¿Cuál es el estado de oxidación del metal en cada uno de los complejos del problema 20.71?

20.73 Indique el estado de oxidación del metal en cada uno de los siguientes complejos:
a) $[Ni(CN)_5]^{3-}$
b) $Ni(CO)_4$
c) $[Co(en)_2(H_2O)Br]^{2+}$
d) $[Cu(H_2O)_2(C_2O_4)_2]^{2-}$

20.74 ¿Cuál es la fórmula del complejo que tiene cada una de las siguientes geometrías?
a) Tetraédrica **b)** Lineal
c) Octaédrica **d)** Cuadrada plana

20.75 ¿Cuáles son la fórmula y la carga de cada uno de los siguientes complejos?
a) Un complejo de iridio(III) con tres ligantes amoniaco y tres cloruro
b) Un complejo de cromo(III) que tiene como ligantes a dos moléculas de agua y dos oxalato
c) Un complejo de platino(IV) con dos ligantes etilendiamina y dos tiocianato

20.76 Dibuje la estructura del complejo de hierro y oxalato: $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$. Describa la geometría de coordinación e identifique los anillos quelato que haya. ¿Cuáles son el número de coordinación y el número de oxidación del hierro?

20.77 Dibuje la estructura del complejo etilendiamina platino: $[Pt(en)_2]^{2+}$. Describa la geometría de coordinación e indique los anillos de quelato que haya. ¿Cuáles son el número de coordinación y el número de oxidación del platino?

20.78 Indique qué estado de oxidación tiene el metal en cada uno de los siguientes compuestos:
a) $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$
b) $[Ag(NH_3)_2]NO_3$
c) $K_3[Cr(C_2O_4)_2Cl_2]$
d) $Cs[CuCl_2]$

20.79 ¿Cuál es el estado de oxidación del metal en cada uno de los siguientes compuestos?
a) $(NH_4)_3[RhCl_6]$
b) $[Cr(NH_3)_4(SCN)_2]Br$
c) $[Cu(en)_2]SO_4$
d) $Na_2[Mn(EDTA)]$

Nomenclatura de los compuestos de coordinación (sección 20.7)

20.80 ¿Cuál es el nombre sistemático de cada uno de los siguientes iones?
a) $[MnCl_4]^{2-}$ **b)** $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$
c) $[Co(CO_3)_3]^{3-}$ **d)** $[Pt(en)_2(SCN)_2]^{2+}$

20.81 Asigne un nombre sistemático a cada uno de los siguientes iones:
a) $[AuCl_4]^-$
b) $[Fe(CN)_6]^{4-}$
c) $[Fe(H_2O)_5NCS]^{2+}$
d) $[Cr(NH_3)_2(C_2O_4)_2]^-$

20.82 ¿Cuál es el nombre sistemático de cada uno de los siguientes compuestos de coordinación?
a) $Cs[FeCl_4]$
b) $[V(H_2O)_6](NO_3)_3$
c) $[Co(NH_3)_4Br_2]Br$
d) $Cu(gli)_2$

20.83 ¿Cuál es el nombre sistemático de cada uno de los siguientes compuestos?
a) $[Cu(NH_3)_4]SO_4$
b) $Cr(CO)_6$
c) $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$
d) $[Co(en)_2(NH_3)CN]Cl_2$

20.84 Escriba la fórmula de cada uno de los siguientes compuestos:
a) Cloruro de tetraaminoplatino(II)
b) Hexacianoferrato(III) de sodio
c) Sulfato de tris(etilendiamina)platino(IV)
d) Triaminatritiocianatorodio(III)

20.85 Escriba la fórmula de cada uno de los siguientes compuestos:
a) Nitrato de diaminplata(I)
b) Diacuodioxalatocobaltato(III) de potasio
c) Hexacarbonilmolibdeno(0)
d) Cloruro de diaminbis(etilendiamina)cromo(III)

Isómeros (secciones 20.8 y 20.9)

20.86 Dibuje todos los isómeros estructurales del $[Ru(NH_3)_5(NO_2)]Cl$. Indique si los isómeros son de enlace o de ionización.

20.87 Hay seis isómeros posibles para un complejo cuadrado plano de paladio(II) que contiene dos ligantes Cl^- y dos SCN^-. Dibuje las estructuras de los seis e identifíquelos de acuerdo con el esquema de clasificación de isómeros en la figura 20.16.

20.88 ¿Cuáles de los siguientes complejos pueden existir como diastereoisómeros?
a) $[Cr(NH_3)_2Cl_4]^-$
b) $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$
c) $[FeCl_2(NCS)_2]^{2-}$ (tetraédrico)
d) $[PtCl_2Br_2]^{2-}$ (cuadrado plano)

20.89 Indique cuántos diastereoisómeros son posibles para cada uno de los siguientes complejos y dibuje sus estructuras:
a) $Pt(NH_3)_2(CN)_2$
b) $[Co(en)(SCN)_4]^-$
c) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$
d) $Ru(NH_3)_3I_3$

20.90 ¿Cuál de los siguientes complejos es quiral?
a) $[Pt(en)Cl_2]$
b) *cis*-$[Co(NH_3)_4Br_2]^+$
c) *cis*-$[Cr(en)_2(H_2O)_2]^{3+}$
d) $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$

20.91 ¿Cuáles de los siguientes complejos pueden existir como enantiómeros? Dibuje sus estructuras.
a) $[Cr(en)_3]^{3+}$
b) *cis*-$[Co(en)_2(NH_3)Cl]^{2+}$
c) *trans*-$[Co(en)_2(NH_3)Cl]^{2+}$
d) $[Pt(NH_3)_3Cl_3]^+$

20.92 Dibuje todos los diastereoisómeros y enantiómeros posibles para cada uno de los siguientes complejos:
a) $Ru(NH_3)_4Cl_2$ **b)** $[Pt(en)_3]^{4+}$ **c)** $[Pt(en)_2ClBr]^{2+}$

20.93 Dibuje todos los diastereoisómeros y enantiómeros posibles para cada uno de los siguientes complejos:
a) $[Rh(C_2O_4)_2I_2]^{3-}$
b) $[Cr(NH_3)_2Cl_4]^-$
c) $[Co(EDTA)]^-$

20.94 ¿En qué difiere la luz polarizada de la luz ordinaria? Dibuje la estructura de un complejo de cromo que haga girar el plano de la luz polarizada.

20.95 ¿Qué es una mezcla racémica? ¿Afecta a la luz polarizada? Explique cómo.

Color de los complejos; teorías de enlace valencia y del campo cristalino (secciones 20.10 a 20.12)

20.96 ¿Qué es un espectro de absorción? Si el espectro de absorción de un complejo tiene sólo una banda a 455 nm, ¿cuál es el color del complejo?

20.97 Un complejo de color rojo sólo tiene una banda de absorción en la región visible del espectro. Prediga la longitud de onda aproximada para esa banda.

20.98 Presente una descripción de los enlaces, mediante la teoría del enlace valencia, para cada uno de los siguientes complejos. Incluya los diagramas de orbitales para el ion metálico libre y el ion metálico en el complejo indicando cuáles orbitales híbridos usa el ion metálico para sus enlaces; además, especifique el número de electrones no apareados.
a) $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$
b) $[NiBr_4]^{2-}$ (tetraédrico)
c) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (bajo espín)
d) $[MnCl_6]^{3-}$ (alto espín)

20.99 Para cada uno de los siguientes complejos, describa los enlaces de acuerdo con la teoría de enlace valencia. Presente diagramas de orbitales para el ion metálico libre y el ion metálico en el complejo. Indique cuáles orbitales híbridos usa el ion metálico para los enlaces y el número de electrones no apareados.
a) $[AuCl_4]^-$ (cuadrado plano)
b) $[Ag(NH_3)_2]^+$
c) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ (alto espín)
d) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (bajo espín)

20.100 Dibuje un diagrama de niveles de energía del campo cristalino para los orbitales $3d$ del titanio en el $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Indique el desdoblamiento del campo cristalino y explique por qué tiene color el $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

20.101 Con un esquema, explique por qué los orbitales d_{xy} y tienen energías diferentes en un complejo octaédrico. ¿Cuál de los dos orbitales tiene mayor energía?

20.102 El ion $[Ti(NCS)_6]^{3-}$ tiene una sola banda de absorción a 544 nm. Calcule la energía del desdoblamiento del campo cristalino Δ (en kJ/mol). El NCS^-, ¿es un ligante de campo más fuerte o más débil que el agua? Prediga el color del $[Ti(NCS)_6]^{3-}$.

20.103 El ion $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ es violeta y el $[Cr(CN)_6]^{3-}$ es amarillo. Explique esa diferencia usando la teoría del campo cristalino. Use los colores para ordenar al H_2O y al CN^- en la serie espectroquímica.

20.104 Para cada uno de los siguientes complejos, dibuje un diagrama de niveles de energía del campo cristalino, asigne los electrones a los orbitales e indique cuál será el número de electrones no apareados:
a) $[CrF_6]^{3-}$ **b)** $[V(H_2O)_6]^{3+}$ **c)** $[Fe(CN)_6]^{3-}$

20.105 Dibuje un diagrama de niveles de energía del campo cristalino, asigne los electrones a los orbitales e indique cuál será el número de electrones no apareados en cada uno de los siguientes iones:
a) $[Cu(en)_3]^{2+}$
b) $[FeF_6]^{3-}$
c) $[Co(en)_3]^{3+}$ (bajo espín)

20.106 El catión $Ni^{2+}(ac)$ es verde, pero el Zn^{2+} (ac) es incoloro. Explique por qué.



20.107 El catión $Cr^{3+}(ac)$ es violeta, pero el $Y^{3+}(ac)$ es incoloro. Explique por qué.

20.108 Los ligantes de campo débil tienden a producir complejos de alto espín, pero los ligantes de campo fuerte tienden a formar complejos de bajo espín. Explique por qué.

20.109 Explique por qué casi todos los complejos tetraédricos son de alto espín.

20.110 Dibuje un diagrama de niveles de energía del campo cristalino para un complejo cuadrado plano, luego explique por qué la geometría cuadrada plana es especialmente frecuente en los complejos d^8.

20.111 Para cada uno de los siguientes complejos, dibuje un diagrama de niveles de energía del campo cristalino, asigne los electrones a los orbitales e indique cuál será el número de electrones no apareados:
a) $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ (cuadrado plano)
b) $[MnCl_4]^{2-}$ (tetraédrico)
c) $[Co(NCS)_4]^{2-}$ (tetraédrico)
d) $[Cu(en)_2]^{2+}$ (cuadrado plano)

PROBLEMAS DEL CAPÍTULO

20.112 ¿Cuáles de los siguientes complejos son paramagnéticos?
a) $[Mn(CN)_6]^{3-}$ **b)** $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$
c) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ **d)** $[FeF_6]^{4-}$

20.113 ¿Cuáles de los siguientes complejos son diamagnéticos?
a) $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ **b)** $[Co(CN)_6]^{3-}$
c) $[HgI_4]^{2-}$ **d)** $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

20.114 Para cada una de las siguientes reacciones en disolución ácida, indique cuáles son los productos y escriba una ecuación iónica neta balanceada:
a) $Co^{3+}(ac) + H_2O(l) \rightarrow$
b) $Cr^{2+}(ac) + O_2(g) \rightarrow$
c) $Cu(s) + Cr_2O_7^{2-}(ac) \rightarrow$
d) $CrO_4^{2-}(ac) + H^+(ac) \rightarrow$

20.115 Escriba una ecuación iónica neta balanceada para cada una de las siguientes reacciones en disolución ácida, básica o neutra:
a) $MnO_4^-(ac) + C_2O_4^{2-}(ac) \xrightarrow{\text{Ácido}} Mn^{2+}(ac) + CO_2(g)$
b) $Cr_2O_7^{2-}(ac) + Ti^{3+}(ac) \xrightarrow{\text{Ácido}} Cr^{3+}(ac) + TiO^{2+}(ac)$
c) $MnO_4^-(ac) + SO_3^{2-}(ac) \xrightarrow{\text{Básico}} MnO_4^{2-}(ac) + SO_4^{2-}(ac)$
d) $Fe(OH)_2(s) + O_2(g) \xrightarrow{\text{Neutral}} Fe(OH)_3(s)$

20.116 Calcule las concentraciones de Fe^{3+}, Cr^{3+} y $Cr_2O_7^{2-}$ en una disolución que se prepara mezclando 100.0 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.100 M y 100.0 mL de $FeSO_4$ 0.400 M. Las disoluciones iniciales son fuertemente ácidas.

20.117 En disolución básica, el peróxido de hidrógeno oxida al $Cr(OH)_4^-$ a CrO_4^{2-}. Calcule la concentración de CrO_4^{2-} en una disolución que se prepara mezclando 40.0 mL de $Cr_2(SO_4)_3$ 0.030 M, 10.0 mL de H_2O_2 0.20 M y 50.0 mL de NaOH 1.0 M.

20.118 Indique el nombre de cada uno de los siguientes compuestos:
a) $Na[Pt(H_2O)Br(C_2O_4)_2]$
b) $[Cr(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3]$
c) $[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3]$
d) $[Rh(en)_2(NH_3)_2]_2(SO_4)_3$

20.119 Describa los enlaces en el $[Mn(CN)_6]^{3-}$ usando la teoría del campo cristalino y la teoría de enlace valencia. Incluya el diagrama de niveles de energía de orbitales *d* del campo cristalino y el diagrama de orbitales de enlace valencia. ¿Cuál modelo le permite predecir el número de electrones no apareados? ¿Cuántos espera usted que haya?

20.120 El complejo $[FeCl_6]^{3-}$ es más paramagnético que el $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Explique por qué.

20.121 Aunque el Cl^- es un ligante de campo débil y el CN^- es un ligante de campo fuerte, el $[CrCl_6]^{3-}$ y el $[Cr(CN)_6]^{3-}$ tienen aproximadamente el mismo paramagnetismo. Explique por qué.

20.122 En los complejos octaédricos, la opción entre las configuraciones de alto espín y bajo espín sólo se presenta para los complejos d^4–d^7. Explique por qué.

20.123 Dibuje un diagrama de niveles de energía del campo cristalino y diga cuál será el número de electrones no apareados para cada una de las siguientes especies:
a) $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ **b)** $Pt(NH_3)_2Cl_2$
c) $[FeO_4]^{2-}$ **d)** $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ (bajo espín)

20.124 Explique por qué el $[CoCl_4]^{2-}$ (azul) y el $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (rosa) tienen colores diferentes. ¿Cuál complejo tiene sus bandas de absorción a mayores longitudes de onda?



20.125 El complejo $[Rh(en)_2(NO_2)(SCN)]^+$ puede existir en 12 formas isoméricas, incluyendo isómeros de constitución y estereoisómeros. Dibuje las estructuras de los 12 isómeros.

20.126 El anión glicinato, $gli^- = NH_2CH_2CO_2^-$, se une a iones metálicos a través del átomo de N y de uno de los átomos de O. Use $\overset{\frown}{NO}$ para representar al gli^- y trace las estructuras de los cuatro estereoisómeros del $Co(gli)_3$.

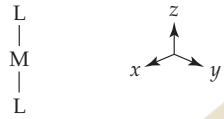
20.127 Dibuje los cinco diastereoisómeros posibles del $Pt(gli)_2Cl_2$, siendo gli^- el ligante bidentado descrito en el problema 20.126. ¿Cuál de los isómeros tiene momento dipolar? ¿Cuáles pueden existir como un par de enantiómeros?

20.128 Dibuje las estructuras de todos los diastereoisómeros posibles de un complejo octaédrico con la fórmula $MA_2B_2C_2$. ¿Cuáles de los diastereoisómeros, si los hay, pueden existir como enantiómeros?

20.129 Vea los colores de los complejos isómeros en la figura 20.17, página 836, y prediga cuál será el ligante de campo más fuerte, el nitro ($-NO_2$) o el nitrito ($-ONO$). Explique por qué.

20.130 El paramagnetismo en un complejo metálico de la primera serie de transición se relaciona solamente, en forma aproximada, con su momento magnético de espín. El valor del momento magnético, sólo del espín, en magnetones de Bohr (BM) está dado por $\sqrt{n(n+2)}$, donde n es el número de electrones no aperados. Calcule el valor del momento magnético de espín para los iones 2+ de los metales de transición de la primera serie (excepto el Sc) en complejos octaédricos con **a)** ligantes de campo débil y **b)** ligantes de campo fuerte. ¿Para qué configuraciones electrónicas el momento magnético puede servir para diferenciar entre configuraciones electrónicas de alto y bajo espín?

20.131 Indique cuál será el diagrama de niveles de energía del campo cristalino para un complejo lineal ML_2 que tiene dos ligantes a lo largo del eje ±z:



20.132 La reacción del complejo octaédrico $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ con HCl forma un complejo $[Co(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]^+$, en el que los dos ligantes cloruro son trans entre sí.

a) Dibuje los dos estereoisómeros posibles de la sustancia inicial $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$. (Los tres ligantes NO_2^- están unidos al Co a través del átomo de N.)

b) Suponiendo que queden en su lugar los grupos NH_3, ¿cuál de los dos isómeros iniciales podrían originar el producto observado?

20.133 Para el complejo octaédrico $[Co(en)(dien)Cl]^{2+}$, donde dien = $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ y se puede abreviar $\overset{\frown}{N}\ \overset{\frown}{N}\ N$.

a) El ligante dien (dietilentetramina) es tridentado. Explique qué quiere decir "tridentado" y por qué dien puede funcionar como ligante tridentado.

b) Dibuje todos los estereoisómeros posibles del $[Co(en)(dien)Cl]^{2+}$ (dien es un ligante flexible). ¿Cuáles estereoisómeros son quirales y cuáles son aquirales?

20.134 Para cada uno de los siguientes compuestos, *i*) escriba el nombre sistemático del compuesto e indique el estado de oxidación del metal de transición; *ii*) dibuje un diagrama de niveles de energía del campo cristalino y asigne los electrones *d* a los orbitales; *iii*) indique si el complejo es de alto espín o de bajo espín (para los complejos d^4–d^7); y *iv*) especifique el número de electrones no apareados.

a) $(NH_4)[Cr(H_2O)_6](SO_4)_2$

b) $Mo(CO)_6$ (El CO es un ligante de campo fuerte)

c) $[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$

d) $K_4[Os(CN)_6]$

e) $[Pt(NH_3)_4](ClO_4)_2$

f) $Na_2[Fe(CO)_4]$

20.135 El medicamento Niprida, $Na_2[Fe(CN)_5NO]$, es un complejo inorgánico que se usa como fuente de NO para disminuir la presión arterial durante una operación quirúrgica.

a) Se cree que el ligante nitrosilo en este complejo es NO^+ en vez de NO neutro. ¿Cuál es el estado de oxidación del hierro y cuál es el nombre sistemático del $Na_2[Fe(CN)_5NO]$?

b) Dibuje un diagrama de niveles de energía del campo cristalino para el $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$, asigne los electrones a los orbitales y diga cuál será el número de electrones no apareados.

20.136 De acuerdo con los colores de sus complejos con Cr(III), ordene los siguientes ligantes en una serie espectroquímica por valor creciente del desdoblamiento del campo cristalino Δ: $acac^-$ (un ligante bidentado), $acetato^-$, Cl^-, H_2O, NH_3 y urea. Los colores de los complejos de Cr(III) son rojo para el $Cr(acac)_3$, violeta para el $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, verde para el $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$, verde para el $[Cr(urea)_6]^{3+}$, amarillo para el $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ y azul violeta para el $Cr(acetato)_3(H_2O)_3$.

PROBLEMAS DE CONCEPTOS MÚLTIPLES

20.137 La espinaca contiene mucho hierro, pero no es buena fuente dietética del mismo porque casi todo el hierro está como parte del complejo con oxalato: $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$.

a) La constante de formación K_f para el $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ es 3.3×10^{20}. Calcule la concentración al equilibrio del Fe^{3+} libre en una disolución de $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ 0.100 M. (Ignore cualquier reacción ácido-base.)

b) En las condiciones ácidas en el interior del estómago, la concentración de Fe^{3+} debería ser mayor debido a la reacción:

$$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}(ac) + 6\,H_3O^+(ac) \rightleftharpoons Fe^{3+}(ac) + 3\,H_2C_2O_4(ac) + 6\,H_2O(l)$$

Sin embargo, demuestre que esta reacción no es espontánea en condiciones del estado estándar. (Para el $H_2C_2O_4$, $K_{a1} = 5.9 \times 10^{-2}$ y $K_{a2} = 6.4 \times 10^{-5}$.)

c) Dibuje un diagrama de niveles de energía del campo cristalino para el $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ e indique cuántos electrones no apareados tendrá. (El $C_2O_4^{2-}$ es un ligante bidentado de campo débil.)

d) Dibuje la estructura del $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$. Ese complejo, ¿es quiral o aquiral?

20.138 Las constantes de formación de los complejos de níquel(II) con amoniaco y etilendiamina indican que el $Ni(en)_3^{2+}$ es mucho más estable que el $Ni(NH_3)_6^{2+}$:

1) $Ni(H_2O)_6^{2+}(ac) + 6\,NH_3(ac) \rightleftharpoons Ni(NH_3)_6^{2+}(ac) + 6\,H_2O(l)$ $\quad K_f = 2.0 \times 10^8$

2) $Ni(H_2O)_6^{2+}(ac) + 3\,en(ac) \rightleftharpoons Ni(en)_3^{2+}(ac) + 6\,H_2O(l)$ $\quad K_f = 4 \times 10^{17}$

Los cambios de entalpía para las dos reacciones, $\Delta H°_1$ y $\Delta H°_2$, deberían ser más o menos iguales, porque ambos complejos tienen seis enlaces Ni–N.

a) ¿Cuál de las dos reacciones debería tener el mayor cambio de entropía, $\Delta S°$? Explique por qué.

b) Explique la mayor estabilidad del $Ni(en)_3^{2+}$ en términos de los valores relativos de $\Delta S°$ para las dos reacciones.

c) Suponiendo que $\Delta H°_2 - \Delta H°_1$ es cero, calcule el valor de $\Delta S°_2 - \Delta S°_1$.

20.139 El porcentaje de hierro en sus minerales se puede determinar disolviéndolos en ácido, luego reduciendo el hierro a Fe^{2+} y por último titulando el Fe^{2+} con $KMnO_4$ acuoso. Los productos de la reacción son Fe^{3+} y Mn^{2+}.

a) Escriba una ecuación iónica neta balanceada para la reacción de titulación.

b) Use los valores de $E°$, que vienen en el apéndice D, para calcular $\Delta G°$ (en kilojoules) y la constante de equilibrio para la reacción.

c) Dibuje un diagrama de niveles de energía del campo cristalino para los reactivos y los productos, MnO_4^-, $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ y $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, luego indique cuál será el número de electrones no apareados en cada uno.

d) El paramagnetismo de la disolución, ¿aumenta o disminuye al avanzar la reacción? Explique por qué.

e) ¿Cuál es el porcentaje de Fe en masa en el mineral de hierro, si para titular el Fe^{2+} de una muestra de 1.265 g del mineral se requieren 34.83 mL de $KMnO_4$ 0.05132 M para llegar al punto de equivalencia?

20.140 La reacción completa de 2.60 g de cromo metálico con 50.00 mL de H_2SO_4 1.200 M, en ausencia de aire, produjo una disolución azul y un gas incoloro que se recolectó a 25 °C y a 735 mm Hg.

a) Escriba una ecuación iónica neta balanceada para la reacción.

b) ¿Cuántos litros de gas se produjeron?

c) ¿Cuál es el pH de la disolución?

d) Describa los enlaces en el ion azul usando la teoría del campo cristalino y la teoría del enlace valencia. Elabore el diagrama de niveles de energía del campo cristalino, del orbital *d*, y el diagrama de orbitales de enlace valencia. Identifique a los orbitales híbridos que se usan en la descripción del enlace valencia.

e) Cuando se agrega un exceso de KCN a la disolución, el color cambia y disminuye el paramagnetismo de la disolución. Explique por qué.

20.141 En disolución acuosa ácida, el complejo *trans*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ sufre la siguiente reacción de sustitución:

$$trans\text{-}[Co(en)_2Cl_2]^+(ac) + H_2O(l) \longrightarrow trans\text{-}[Co(en)_2(H_2O)Cl]^{2+}(ac) + Cl^-(ac)$$

La reacción es de primer orden en el *trans*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ y la constante de velocidad a 25 °C es $3.2 \times 10^{-5}\ s^{-1}$.

a) ¿Cuál es la vida media de la reacción en horas?

b) Si la concentración inicial del *trans*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ es 0.138 M, ¿cuál es su molaridad después de un tiempo de reacción de 16.5 h?

c) Indique un posible mecanismo de reacción con un paso unimolecular que determine la velocidad.

d) ¿El producto de la reacción es quiral o aquiral? Explique por qué.

e) Dibuje un diagrama de niveles de energía del campo cristalino para el *trans*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ que explique el hecho de que el Cl^- es un ligante de campo más débil que la etilendiamina.

20.142 El cromo forma tres compuestos isómeros, A, B y C, con la composición porcentual 19.52% de Cr, 39.91% de Cl y 40.57% de H_2O. Cuando se disuelve en agua cada compuesto y se agrega $AgNO_3$ acuoso, se forma de inmediato un precipitado de AgCl. Una muestra de 0.225 g del compuesto A formó 0.363 g de AgCl; 0.263 g de B formaron 0.283 g de AgCl y 0.358 g de C formaron 0.193 g de AgCl. Uno de los tres compuestos es violeta; los otros dos son verdes. En los tres, el cromo tiene un número de coordinación de seis

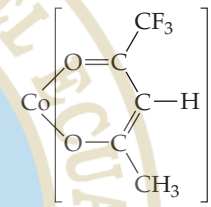
a) ¿Cuáles son las fórmulas empíricas de A, B y C?

b) ¿Cuáles son las fórmulas estructurales probables de A, B y C? Dibuje la estructura del catión en cada compuesto. ¿Cuáles cationes pueden existir como diastereoisómeros?

c) ¿Cuál de los tres compuestos es probablemente el violeta? Explique por qué.

d) ¿Cuál es el punto de congelación aproximado de las disoluciones A, B y C 0.25 *m* si se cuenta con una disociación completa?

20.143 El trifluoroacetilacetonato de cobalto(III), $Co(tfac)_3$, es un quelato metálico octaédrico con número de coordinación seis, en el que los tres ligantes planos bidentados de tfac están unidos al átomo central de Co:



a) Dibuje todos los diastereoisómeros y enantiómeros posibles del $Co(tfac)_3$.

b) Los diastereoisómeros A y B tienen momentos dipolares de 6.5 D y 3.8 D, respectivamente. ¿Cuál de sus diastereoisómeros es el A y cuál es el B?

c) La reacción de isomerización A → B en disolución de cloroformo tiene las constantes de velocidad de primer orden $0.0889\ h^{-1}$ a 66.1 °C y $0.0870\ min^{-1}$ a 99.2 °C. ¿Cuál es la energía de activación para la reacción?

d) Dibuje un diagrama de niveles de energía del campo cristalino para el $Co(tfac)_3$, luego indique cuáles serán sus propiedades magnéticas. (En este complejo, tfac es un ligante de campo fuerte.)

20.144 Examine la siguiente reacción y suponga que su constante de equilibrio es 1.00×10^{14}:

$$2\ CrO_4^{2-}(ac) + 2\ H^+(ac) \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-}(ac) + H_2O(l) \qquad K = 1.00 \times 10^{14}$$

a) Escriba la ecuación de equilibrio para la reacción y explique por qué predominan los iones CrO_4^{2-} en disoluciones básicas y los iones $Cr_2O_7^{2-}$ en disoluciones ácidas.

b) Calcule las concentraciones de CrO_4^{2-} y $Cr_2O_7^{2-}$ en una disolución que tiene una concentración total de cromo 0.100 M y un pH de 4.000.

c) ¿Cuáles son las concentraciones de CrO_4^{2-} y $Cr_2O_7^{2-}$ si el pH es 2.000?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

CAPÍTULO

21

Metales y materiales de estado sólido



▲ Esta pantalla de 36 × 27 metros, ubicada en la Torre Nasdaq MarketSite, en el Times Square de Nueva York, está iluminada por casi 19 millones de diodos emisores de luz (LEDs).

Los materiales para fabricar herramientas y armas, casas y rascacielos, computadoras y láseres han producido un gran efecto sobre el desarrollo de la civilización. Es cierto que los arqueólogos organizan la historia antigua en función de los materiales: la Edad de Piedra, cuando sólo había disponibles materiales naturales como madera y piedra; la Edad de Bronce, cuando se fabricaron instrumentos de cobre aleado con estaño, y la Edad de Hierro, cuando los ornamentos, las armas y las herramientas eran de hierro.

El cobre y el hierro siguen siendo de enorme importancia. Con el cobre se fabrican cables eléctricos, mientras el hierro es el principal componente del acero. Actualmente hay metales que se desconocían en la antigüedad como el aluminio y el titanio, los cuales desempeñan un importante papel en la tecnología moderna. Esos metales se usan mucho en la industria aeronáutica, por ejemplo, por sus bajas densidades y su alta resistencia a la corrosión.

La tecnología moderna se basa en gran cantidad de *materiales de estado sólido*, como *semiconductores*, *superconductores*, *cerámicas avanzadas*, *materiales compuestos* o *composites* (materiales diseñados a partir de dos o más constituyentes con propiedades físicas o químicas significativamente diferentes, que permanecen separados a nivel macroscópico y que tienen propiedades características) y *nanopartículas*. Los semiconductores se emplean en los dispositivos electrónicos miniatura de estado sólido con el que se fabrican las computadoras. Los superconductores sirven



◀ Los instrumentos de resonancia magnética de los hospitales contienen imanes fabricados con superconductores.

CONTENIDO

21.1 Fuentes de los elementos metálicos
21.2 Metalurgia
21.3 Hierro y acero
21.4 Enlace en los metales
21.5 Semiconductores
21.6 Aplicaciones de los semiconductores
21.7 Superconductores
21.8 Cerámicas
21.9 Materiales compuestos
Interludio: Nanotecnología

para fabricar poderosos imanes como los que se encuentran en los instrumentos de imagenología de resonancia magnética (IRM) útiles para el diagnóstico médico. Las cerámicas avanzadas y los materiales compuestos tienen numerosas aplicaciones en ingeniería, electrónica y biomedicina; es probable que sean los materiales más importantes en las tecnologías futuras. Se están realizando investigaciones con nanopartículas —las cuales se utilizan en pantallas solares, cosméticos y muchos otros productos— para saber si sirven como posible arma en la lucha contra el cáncer.

En este capítulo describiremos los metales y los materiales de estado sólido. Examinaremos, además, las fuentes naturales de los elementos metálicos, los métodos con que se obtienen metales a partir de sus minerales y los modelos con que se describen los enlaces en los metales. También describiremos la estructura, los enlaces, las propiedades y las aplicaciones de los semiconductores, los superconductores, las cerámicas, los materiales compuestos y las nanopartículas.

Recuerde...

Los **silicatos** contienen oxoaniones, donde dos o más átomos de oxígeno forman puentes entre átomos de Si, puentes que, a la vez, forman anillos, cadenas, capas y estructuras tridimensionales extendidas. La sustitución parcial de Si^{4+} por Al^{3+} da lugar a los **aluminosilicatos**.

(Sección 19.7)

21.1 | FUENTES DE LOS ELEMENTOS METÁLICOS

La mayoría de los metales se encuentran en la naturaleza como **minerales**, componentes inorgánicos cristalinos de las rocas que forman la corteza terrestre. Los **silicatos** y los **aluminosilicatos** (sección 19.7) son los minerales más abundantes, pero son difíciles de concentrar y reducir, por lo que en general no son importantes como fuentes industriales de metales. Son más importantes los óxidos y los sulfuros, como la hematita (Fe_2O_3), el rutilo (TiO_2) y el cinabrio (HgS) (figura 21.1), con los que se producen hierro, titanio y mercurio, respectivamente. Los depósitos minerales de los que logran obtener los metales de manera económica se conocen como **menas** (tabla 21.1).



Fe_2O_3 TiO_2 HgS

FIGURA 21.1
Muestras de hematita (Fe_2O_3), agujas de rutilo que forman estrellas (TiO_2) en una matriz de cuarzo, y cinabrio (HgS).

TABLA 21.1 Principales menas de algunos metales importantes

Metal	Mena	Fórmula	Ubicación de depósitos importantes
Aluminio	Bauxita	$Al_2O_3 \cdot x\ H_2O$	Australia, Brasil, Jamaica
Cromo	Cromita	$FeCr_2O_4$	Rusia, África del Sur
Cobre	Calcopirita	$CuFeS_2$	Estados Unidos, Chile, Canadá
Hierro	Hematita	Fe_2O_3	Australia, Ucrania, Estados Unidos
Plomo	Galena	PbS	Estados Unidos, Australia, Canadá
Manganeso	Pirolusita	MnO_2	Rusia, Gabón, África del Sur
Mercurio	Cinabrio	HgS	España, Argelia, México
Estaño	Casiterita	SnO_2	Malasia, Bolivia
Titanio	Rutilo	TiO_2	Australia
	Ilmenita	$FeTiO_3$	Canadá, Estados Unidos, Australia
Cinc	Esfalerita	ZnS	Estados Unidos, Canadá, Australia

Las composiciones químicas de las menas más comunes se correlacionan con los lugares de los metales en la tabla periódica (figura 21.2). Los primeros metales de transición, ubicados al lado izquierdo del bloque *d*, se presentan generalmente como óxidos; los metales más electronegativos, los últimos de transición al lado derecho del bloque *d*, están como sulfuros. Tal comportamiento tiene sentido, porque los metales menos electronegativos tienden a formar compuestos iónicos, con lo que pierden electrones frente a no metales muy electronegativos como el oxígeno. En contraste, los metales más electronegativos tienden a formar compuestos con carácter más covalente, al unirse a no metales menos electronegativos como el azufre.

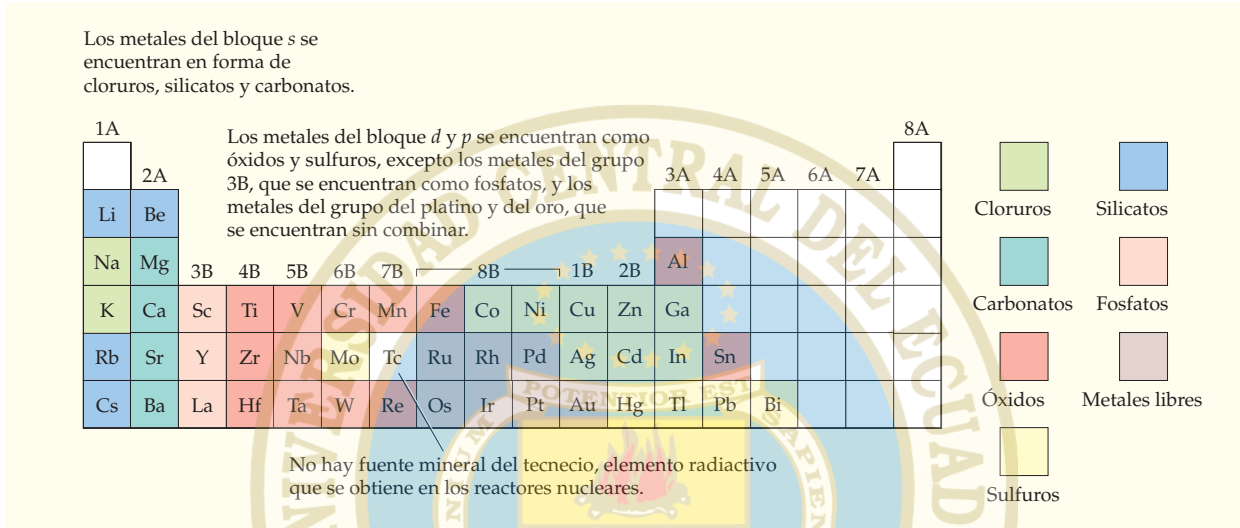


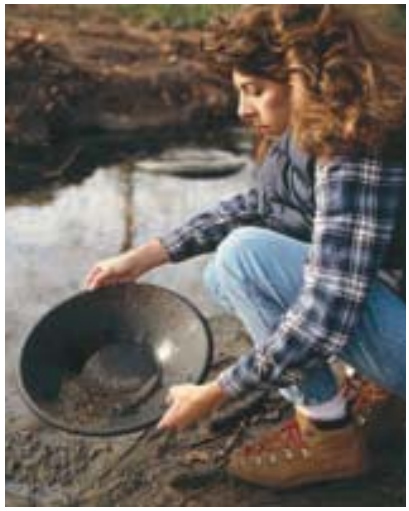
FIGURA 21.2
Principales fuentes minerales de los metales.

También se esperaría encontrar menas de óxido para los metales del bloque *s* y menas de sulfuro para los metales más electronegativos del bloque *p*. En realidad, las menas de sulfuro son comunes para los metales del bloque *p*, excepto el Al y el Sn, pero los óxidos de los metales del bloque *s* son fuertemente básicos y demasiado reactivos para existir en un ambiente con óxidos ácidos, como el CO_2 y el SiO_2. En consecuencia, los metales del bloque *s* se encuentran en la naturaleza como carbonatos y silicatos; en el caso del Na y el K, como cloruros (secciones 6.9 y 6.10). Sólo el oro (Au) y los metales del grupo del platino (Ru, Os, Rh, Ir, Pd y Pt) son suficientemente poco reactivos para presentarse, con frecuencia de manera no combinada, esto es, como metales libres.

PROBLEMA 21.1 Considerando la carga 3− del ion PO_4^{3-}, explique por qué los metales de transición del grupo 3B se encuentran en la naturaleza en forma de fosfatos.

21.2 METALURGIA

Una mena es una mezcla compleja de un mineral que contiene al metal y un material económicamente sin valor, llamado **ganga**, formado por arena, arcilla y otras impurezas. La extracción de un metal de su mena requiere de varios pasos: **1.** concentración de la mena y, si es necesario, tratamiento químico previo a su reducción; **2.** reducción del mineral para obtener el metal libre, y **3.** refinación o purificación del metal. Esos procesos son una parte de la **metalurgia**, ciencia y tecnología de la extracción de metales de sus menas. Otro aspecto de la metalurgia es la fabricación de **aleaciones**, que son disoluciones metálicas sólidas formadas por dos o más elementos. Como ejemplos están los aceros y el bronce.



▲ En los ensayos para obtener el oro, los gambusinos aprovechan diferencias de densidad para separar el metal de la ganga.

Concentración y tratamiento químico de las menas

Las menas se concentran separando el mineral de la ganga. El mineral y la ganga tienen propiedades diferentes, que se aprovechan en varios métodos de separación. Por ejemplo, las diferencias de densidad son importantes en la clasificación hidráulica para separar el oro, procedimiento en el que los gambusinos lavan con agua un mineral aurífero en un recipiente, procedimiento que se conoce como "tentadura" (ensayo). La ganga menos densa se arrastra en el lavado, mientras las partículas más densas de oro quedan en el fondo del recipiente. Las diferencias en las propiedades magnéticas se usan para concentrar el mineral magnetita (Fe_3O_4). El mineral es atraído fuertemente por los imanes, aunque la ganga no se afecta.

Las minerales de sulfuro metálico se concentran por **flotación**, proceso que aprovecha diferencias en la capacidad del agua y del aceite para mojar las superficies del mineral y la ganga. Una mena pulverizada, como de calcopirita ($CuFeS_2$), se mezcla con agua, aceite y detergente; ésta se agita vigorosamente en un tanque, soplando aire a través del líquido (figura 21.3). La ganga, que contiene silicatos iónicos, se moja con el agua que es polar y va al fondo del tanque. Las partículas minerales, que contienen el sulfuro metálico menos polar, se cubren de moléculas de aceite, no polares, y se fijan a las burbujas de aire jabonosas, formadas por el detergente. De este modo, las partículas de sulfuro metálico son arrastradas a la superficie, en la espuma jabonosa, que se desnata separándola en la parte superior del tanque.



FIGURA 21.3
Proceso de flotación para concentrar menas de sulfuro metálico.

A veces, las menas se concentran por tratamiento químico. Por ejemplo en el *proceso Bayer*, el Al_2O_3 en la bauxita ($Al_2O_3 \cdot xH_2O$) se separa de impurezas de Fe_2O_3 tratando la mena con NaOH acuoso caliente. El Al_2O_3 es anfótero y se disuelve en forma de ion aluminato, $Al(OH)_4^-$, pero el Fe_2O_3 es básico y no se disuelve:

$$Al_2O_3(s) + 2\,OH^-(ac) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,Al(OH)_4^-(ac)$$

El proceso Bayer se describe con más detalle en la sección 18.9.

También se usan tratamientos químicos para convertir minerales en compuestos que sean reducidos con más facilidad al metal. Por ejemplo, los minerales sulfuro, como la esfalerita (ZnS), se convierten en óxidos por **tostación**, un proceso que consiste en calentar el mineral en el aire:

$$2\,ZnS(s) + 3\,O_2(g) \xrightarrow{\text{Calor}} 2\,ZnO(s) + 2\,SO_2(g)$$

Antes, el subproducto dióxido de azufre era una fuente de lluvia ácida, porque en la atmósfera se oxida a SO_3, el cual reacciona con el vapor de agua y forma ácido sulfúrico.

Sin embargo, en las modernas instalaciones de tostación, el SO_2 se convierte en ácido sulfúrico y no se descarga a la atmósfera.

Reducción

Una vez concentrada una mena, se reduce al metal libre, ya sea por reducción química o por electrólisis (tabla 21.2). El método usado depende de la actividad del metal, expresada por su potencial estándar de reducción (tabla 17.1). Los metales más activos tienen los potenciales estándar de reducción más negativos y son los más difíciles de reducir; los metales menos activos tienen los potenciales de reducción estándar más positivos y son los más fáciles de reducir a partir de sus minerales.

TABLA 21.2 Métodos de reducción en la producción de algunos metales comunes

	Metal	Método de reducción
Menos activo	Au, Pt	Ninguno; se encuentra como metal libre en la naturaleza
	Cu, Ag, Hg	Tostación del sulfuro metálico
	V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, W, Pb	Reducción del óxido del metal con carbón, hidrógeno o un metal más activo
	Al	Electrólisis de Al_2O_3 en criolita fundida
Más activo	Li, Na, Mg	Electrólisis del cloruro metálico fundido

El oro y el platino son tan inertes que se suelen encontrar nativos en la naturaleza, pero el cobre y la plata, que son un poco más activos, están en forma tanto combinada como nativa. El cobre, la plata y el mercurio suelen encontrarse como sulfuros, que se reducen con facilidad por tostación. Por ejemplo, el cinabrio (HgS) da lugar a mercurio elemental cuando el mineral se calienta a 600 °C en una corriente de aire:

$$HgS(s) + O_2(g) \xrightarrow{600\ °C} Hg(g) + SO_2(g)$$

Aunque parece extraño que calentar una sustancia en oxígeno la reduzca al metal, en esa reacción suceden tanto oxidación como reducción del HgS: los iones sulfuro se oxidan y el mercurio(II) se reduce.

Los metales más activos, como el cromo, el cinc y el tungsteno, se obtienen reduciendo sus óxidos con un agente reductor químico, como el carbono, el nitrógeno o un metal más activo (Na, Mg o Al). Por ejemplo, el cromo puro se produce reduciendo el Cr_2O_3 con aluminio (sección 20.4). El cinc, que se usa en la industria automotriz para galvanizar el acero (sección 17.11), se obtiene reduciendo el ZnO con coque, una forma de carbono obtenida al calentar carbón en ausencia de aire:

$$ZnO(s) + C(s) \xrightarrow{Calor} Zn(g) + CO(g)$$

Aunque el carbón es el reductor más económico, no es satisfactorio para reducir óxidos de metales como el tungsteno, que forman carburos muy estables. (El carburo de tungsteno, WC, es un material extremadamente duro con el que se hacen herramientas de corte a alta velocidad.) En el método preferido para producir tungsteno, se reduce el óxido de tungsteno(VI) con hidrógeno:

$$WO_3(s) + 3\,H_2(g) \xrightarrow{850\ °C} W(s) + 3\,H_2O(g)$$

Por su alta resistencia, alto punto de fusión (3422 °C), baja volatilidad y alta eficiencia en la conversión de energía eléctrica en luz, el tungsteno se usa para fabricar los filamentos de las bombillas eléctricas incandescentes (figura 21.4).



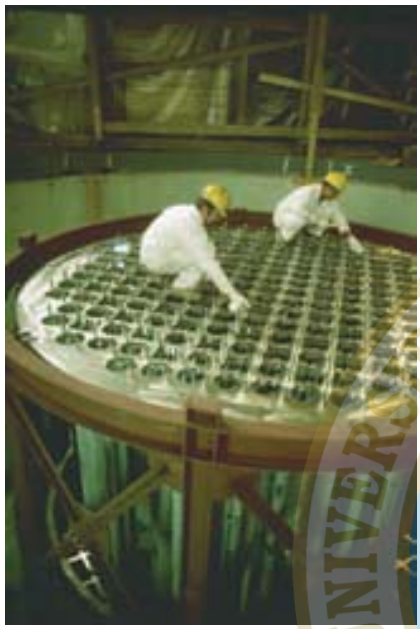
FIGURA 21.4
La conocida bombilla incandescente emite luz blanca cuando una corriente eléctrica pasa por el filamento de tungsteno y lo calienta a alta temperatura. La bombilla contiene gases como el argón y el nitrógeno, que se llevan el calor del filamento. Aunque el tungsteno cuenta con el punto de ebullición más alto de todos los elementos (5555 °C), se evapora con lentitud del filamento caliente y se condensa, con lo que forma la mancha negra de tungsteno metálico que suele verse en la superficie interna de una bombilla fundida.

No hay reductores químicos suficientemente fuertes para reducir a los compuestos de los metales más activos, por lo que esos metales se producen por reducción electrolítica (sección 17.13). Por ejemplo, el litio, el sodio y el magnesio se obtienen por electrólisis de sus cloruros fundidos. El aluminio se obtiene por electrólisis de Al_2O_3 purificado en criolita fundida (Na_3AlF_6).

Refinación

En la mayoría de las aplicaciones, los metales que se obtienen procesando y reduciendo menas necesitan purificarse. Entre los métodos que se usan para ello están la destilación, la purificación química y la electrorrefinación. El cinc (p eb = 907 °C), por ejemplo, tiene la volatilidad suficiente para separarse del cadmio, el plomo y otras impurezas por destilación. De esta manera, la pureza del cinc obtenido al reducir el ZnO, aumenta del 99% al 99.99%. El níquel, que se usa como catalizador y material en pilas eléctricas, se purifica con el **proceso Mond**, método químico en el que el tetracarbonil níquel, compuesto volátil (p eb = 43 °C), se forma y luego se descompone. Se hace pasar monóxido de carbono por níquel impuro a unos 150 °C y 20 atm de presión, con lo que se forma $Ni(CO)_4$, dejando atrás las impurezas metálicas. A continuación, el $Ni(CO)_4$ se descompone a mayores temperaturas (230 °C) sobre pastillas de níquel puro. El proceso se debe a que el equilibrio se desplaza hacia la izquierda al aumentar la temperatura:

$$Ni(s) + 4\,CO(g) \underset{\text{Mayor temp.}}{\overset{\text{Menor temp.}}{\rightleftharpoons}} Ni(CO)_4(g) \qquad \Delta H° = -160.8\ \text{kJ};\ \Delta S° = -410\ \text{J/K}$$



▲ El zirconio se usa para recubrir las varillas de dióxido de uranio, combustible utilizado en los reactores nucleares.

Con una estrategia similar, se purifica el zirconio, que se usa como forro de varillas de combustible en reactores nucleares (sección 22.6). El metal crudo se calienta a unos 200 °C, con una pequeña cantidad de yodo, en un recipiente al vacío para formar el ZrI_4 volátil. A continuación, el ZrI_4 se descompone en zirconio puro, dejando que el vapor se ponga en contacto con un filamento de tungsteno o zirconio calentado con electricidad a unos 1300 °C:

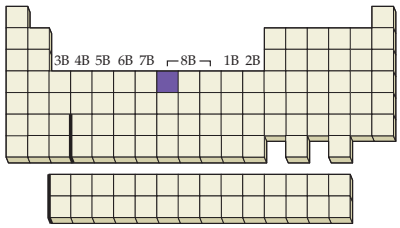
$$Zr(s) + 2\,I_2(g) \underset{1300\ °C}{\overset{200\ °C}{\rightleftharpoons}} ZrI_4(g)$$

El cobre obtenido por reducción de sus menas debe purificarse para usarse en los conductores eléctricos, porque sus impurezas aumentan su resistencia eléctrica. El método que se emplea es la electrorrefinación, un proceso electrolítico en el que el cobre se oxida a Cu^{2+} en un ánodo de cobre impuro, y el Cu^{2+}, de una disolución acuosa de sulfato de cobre, se reduce a cobre en un cátodo de cobre puro. El proceso de describe en la sección 17.13.

PROBLEMA 21.2 Escriba una ecuación balanceada para la producción de cada uno de los siguientes metales:

a) Cromo, reduciendo Cr_2O_3 con aluminio
b) Cobre, tostando Cu_2S
c) Plomo, reduciendo PbO con coque
d) Potasio, por electrólisis de KCl fundido.

21.3 HIERRO Y ACERO



La metalurgia del hierro tiene una importancia tecnológica especial, ya que este metal es el principal componente del acero, que a la vez es el metal que más se usa de todos. La producción mundial del acero es de más de mil millones de toneladas por año. El hierro se produce por reducción de la mena de hierro, normalmente hematita (Fe_2O_3), con monóxido de carbono en un gigantesco reactor conocido como **alto horno** (figura 21.5). Se introduce una carga de mineral de hierro, coque y caliza ($CaCO_3$) en la parte superior del horno, luego se inyecta una corriente de aire caliente en el fondo, que quema el coque y produce monóxido de carbono a unos 2000 °C:

$$2\,C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO(g) \qquad \Delta H° = -221.0\ \text{kJ}$$

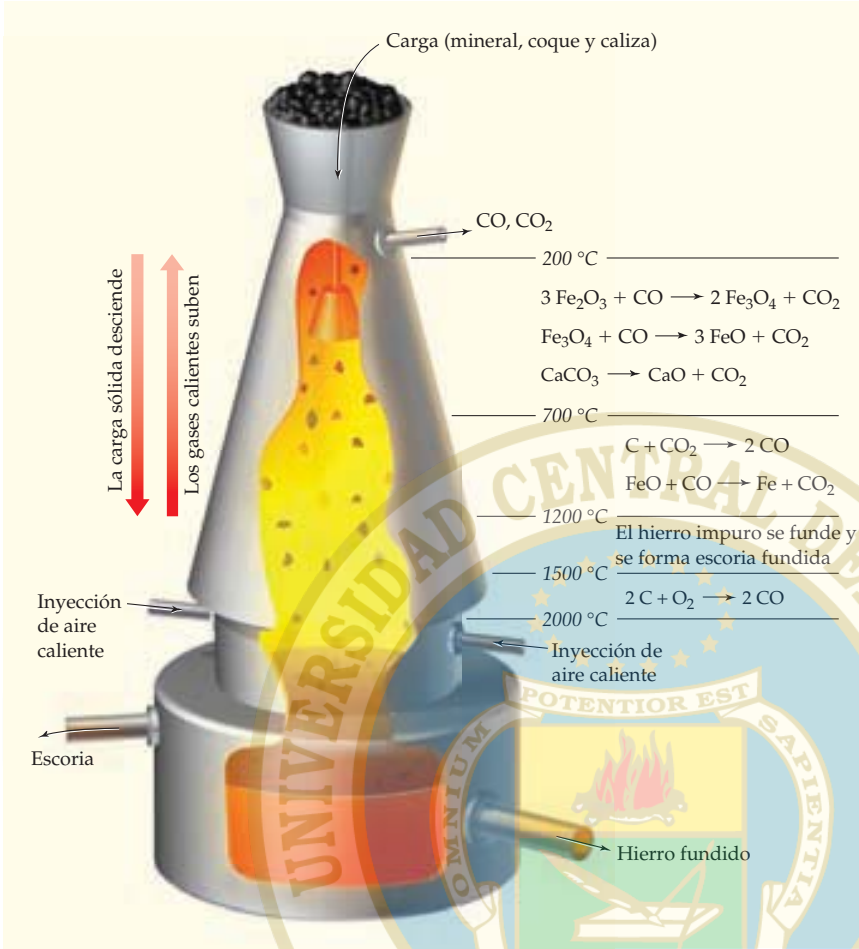


FIGURA 21.5
Diagrama de un alto horno para reducir el mineral de hierro. Los altos hornos modernos llegan a medir 60 m de altura y 14 m de diámetro. Se diseñan para operación continua y producen hasta 10,000 toneladas de hierro por día. Observe las temperaturas aproximadas y las reacciones químicas que suceden en las diversas regiones del horno.

Al descender la carga y subir el monóxido de carbono caliente, se efectúa una serie compleja de reacciones a alta temperatura en las diversas zonas del horno, que se ilustran en la figura 21.5. La reacción general clave es la reducción de Fe_2O_3 a hierro metálico (pf = 1538 °C), que se obtiene en forma de un líquido impuro en el fondo del horno:

$$Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \longrightarrow 2\,Fe(l) + 3\,CO_2(g)$$

El objeto de la piedra caliza es eliminar la ganga de la mena de hierro. A las altas temperaturas del horno, la piedra caliza se descompone y produce cal (CaO), óxido básico que reacciona con el SiO_2 y otros óxidos ácidos presentes en la ganga. El producto se llama **escoria**, un material fundido formado principalmente por silicato de calcio:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$
$$\underset{\text{Cal}}{CaO(s)} + \underset{\text{Arena}}{SiO_2(s)} \longrightarrow \underset{\text{Escoria}}{CaSiO_3(l)}$$

La escoria, que es menos densa que el hierro fundido, flota sobre él, lo que permite sacar el hierro y la escoria del fondo del horno por salidas diferentes.

El hierro obtenido en un alto horno es un material frágil llamado *hierro colado*, *arrabio* o *hierro de primera fusión*. Contiene un 4% de carbono e impurezas como silicio, fósforo, azufre y manganeso elementales, que surgen a partir de sus compuestos en la atmósfera reductora del horno. El método más importante, entre varios que sirven para purificar al hierro y convertirlo en acero, es el **proceso básico de oxígeno**. El hierro fundido del alto horno se somete a un chorro de oxígeno gaseoso puro durante unos 20 minutos en un



▲ Uso del proceso básico de oxígeno para producir acero.

horno forrado con óxidos básicos como el CaO. Las impurezas en el hierro se oxidan, y los óxidos ácidos que se forman reaccionan con CaO básico, lo que da lugar a una escoria fundida que se puede verter y separar. Por ejemplo, el fósforo se oxida a P_4O_{10}, que entonces reacciona con CaO y origina fosfato de calcio fundido:

$$P_4(l) + 5\,O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(l)$$
$$6\,CaO(s) + P_4O_{10}(l) \longrightarrow 2\,Ca_3(PO_4)_2(l)$$

Óxido básico Óxido ácido Escoria

El manganeso también pasa a la escoria, porque su óxido es básico y reacciona con el SiO_2 agregado, dando lugar al silicato de manganeso fundido:

$$2\,Mn(l) + O_2(g) \longrightarrow 2\,MnO(s)$$
$$MnO(s) + SiO_2(s) \longrightarrow MnSiO_3(l)$$

Óxido básico Óxido ácido Escoria

El proceso de oxígeno básico produce aceros que contienen aproximadamente 1% de carbono, pero también cantidades muy pequeñas de fósforo y azufre. En general, la composición del acero líquido se vigila con análisis químicos, en tanto las cantidades de oxígeno y hierro impuro se ajustan para llegar a las concentraciones deseadas de carbono y otras impurezas. La dureza, la resistencia y la maleabilidad del acero dependen de su composición química, de la rapidez con que se enfría el acero líquido y de posteriores tratamientos térmicos del sólido. Las propiedades mecánicas y químicas de un acero también se llegan a alterar agregando otros metales. Por ejemplo, el acero inoxidable es una aleación de hierro resistente a la corrosión, que contiene hasta el 30% de cromo y cantidades menores de níquel.

PROBLEMA 21.3 Se puede considerar que la formación de escoria de $CaSiO_3$ en un alto horno es una reacción ácido-base. Explique por qué.

21.4 | ENLACES EN LOS METALES

Hasta ahora hemos descrito las fuentes, la producción y las propiedades de algunos metales importantes. Algunas propiedades, como la dureza y el punto de fusión, varían mucho entre ellas, pero hay otras propiedades características de los metales en general. Por ejemplo, todos los metales se pueden estirar, formando alambres (ductilidad), o dar lugar a láminas (maleabilidad) sin romperse como el vidrio o un cristal iónico. Además, todos los metales tienen conductividades térmica y eléctrica altas. Cuando se toca un metal se siente frío, porque de manera eficiente conduce el calor y lo aleja de la mano; cuando se conecta un alambre de metal a las terminales de una batería, conduce la corriente eléctrica.

Para comprender estas propiedades, se necesita revisar el enlace en los metales. Describiremos dos modelos teóricos de uso común: el *modelo del mar de electrones* y la *teoría de orbitales moleculares*.



▶ Por su ductilidad, el aluminio se puede estirar para formar los conductores que se usan en las líneas de transmisión eléctrica.

Modelo de mar de electrones para los metales

Si intentamos trazar una estructura electrónica de puntos para un metal, pronto nos damos cuenta de que no hay suficientes electrones de valencia disponibles para formar un enlace con un par de electrones entre cada par de átomos adyacentes. Por ejemplo, el sodio, con sólo un electrón de valencia por átomo ($3s^1$), cristaliza en una estructura **cúbica centrada en el cuerpo**, donde cada átomo de Na está rodeado por ocho vecinos más próximos (sección 10.8). En consecuencia, los electrones de valencia no pueden estar localizados en un enlace entre algún par de átomos en particular. En vez de ello, están deslocalizados y pertenecen al cristal en su conjunto.

En el **modelo del mar de electrones**, un cristal metálico se considera un arreglo tridimensional de cationes metálicos inmersos en un mar de electrones deslocalizados, con movimiento libre a través del cristal (figura 21.6). El continuo de electrones de valencia móviles y deslocalizados funciona como un pegamento electrostático que mantiene unidos los cationes del metal.

Recuerde...

Una celda unitaria **cúbica centrada en el cuerpo** tiene un átomo en cada uno de los ocho vértices de un cubo, así como un átomo adicional en el centro. En consecuencia, cada átomo está rodeado por otros ocho.

(Sección 10.8)

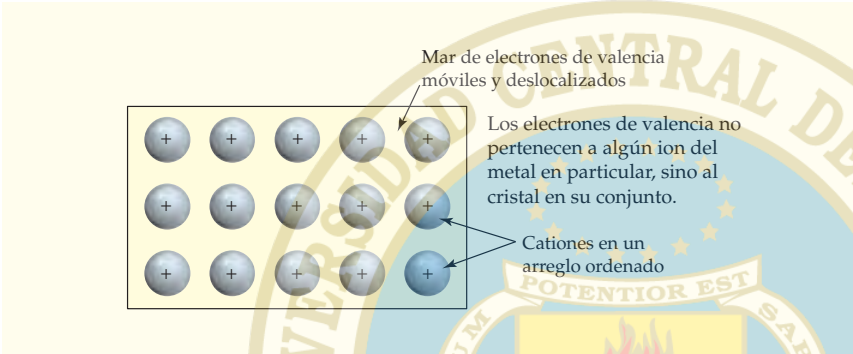
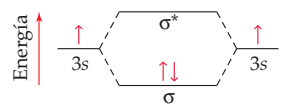


FIGURA 21.6
Representación bidimensional del modelo del mar de electrones para un metal. Un arreglo ordenado de cationes está inmerso en una distribución continua de electrones de valencia, móviles y deslocalizados.

El modelo del mar de electrones ofrece una explicación cualitativa sencilla de la conductividad eléctrica y térmica de los metales. Como los electrones son móviles, tienen libertad de movimiento para alejarse de un electrodo negativo y acercarse a un electrodo positivo, cuando se somete al metal a un potencial eléctrico. Los electrones móviles también pueden conducir el calor llevando energía cinética de una parte del cristal a otra. Los metales son maleables y dúctiles, porque los enlaces deslocalizados se extienden en todas direcciones; esto es, no están confinados a direcciones orientadas de enlace, como en los sólidos de red covalente como el SiO_2. Cuando se deforma un cristal metálico, no se rompen enlaces localizados. En vez de ello, el mar de electrones sólo se ajusta a la nueva distribución de cationes y la energía de la estructura deformada es parecida a la de la original. Así, la energía necesaria para deformar un metal como el sodio es relativamente pequeña. La energía para deformar un metal de transición como el hierro es mayor, porque el hierro tiene más electrones de valencia ($4s^2 3d^6$), por lo cual el "pegamento electrostático" es más denso.

Teoría de orbitales moleculares para los metales

Una comprensión más detallada de los enlaces en los metales la brinda la teoría de orbitales moleculares, un modelo que es una extensión lógica de la descripción de **orbitales moleculares** de moléculas pequeñas descrita en las secciones 7.13 a 7.15. Recuerde que en la molécula de H_2, los orbitales 1*s* de los dos átomos de H se traslapan y dan lugar a un orbital molecular de enlace *s* y a un orbital molecular de antienlace σ*, que es de mayor energía. Los enlaces en la molécula de Na_2 gaseoso son similares: los orbitales 3*s* de los dos átomos de Na se combinan y hacen surgir un orbital molecular σ y uno σ*. Como cada átomo de Na sólo tiene un electrón de valencia 3*s*, el orbital de enlace de menor energía está lleno y el orbital de antienlace, de mayor energía, está vacío:



Recuerde...

Un **orbital molecular (OM)** es una función de onda cuyo cuadrado indica la probabilidad de encontrar un electrón dentro de determinada región del espacio en una molécula. Los orbitales moleculares se forman al combinar matemáticamente los orbitales atómicos de diferentes átomos.

(Secciones 7.13–7.15)

Ahora veamos qué sucede si acercamos un número cada vez mayor de átomos de Na para formar un cristal de sodio metálico. El concepto clave a recordar, de la sección 7.13, es que el número de orbitales moleculares que se forman es igual que el número de orbitales atómicos que se combinan. En consecuencia, habrá tres orbitales moleculares para una molécula triatómica de Na_3, cuatro para Na_4, y así sucesivamente. Un cristal cúbico de sodio metálico, de 1.5 mm por lado, contiene unos 10^{20} átomos de Na; como resultado, unos 10^{20} orbitales moleculares, cada uno de ellos deslocalizado en todos los átomos del cristal.

Como se ve en la figura 21.7, la diferencia en energía entre los orbitales moleculares sucesivos, en una molécula de Na_n, decrece a medida que aumenta el número átomos de Na, por lo que los orbitales moleculares se confunden y forman una banda casi continua de niveles de energía para grandes valores de n. Por ello, a la teoría de orbitales moleculares para los metales se le llama con frecuencia **teoría de bandas**. La mitad inferior de la banda consiste en orbitales moleculares de enlace y está llena, mientras que la mitad superior de la banda está formada por orbitales moleculares de antienlace y está vacía.

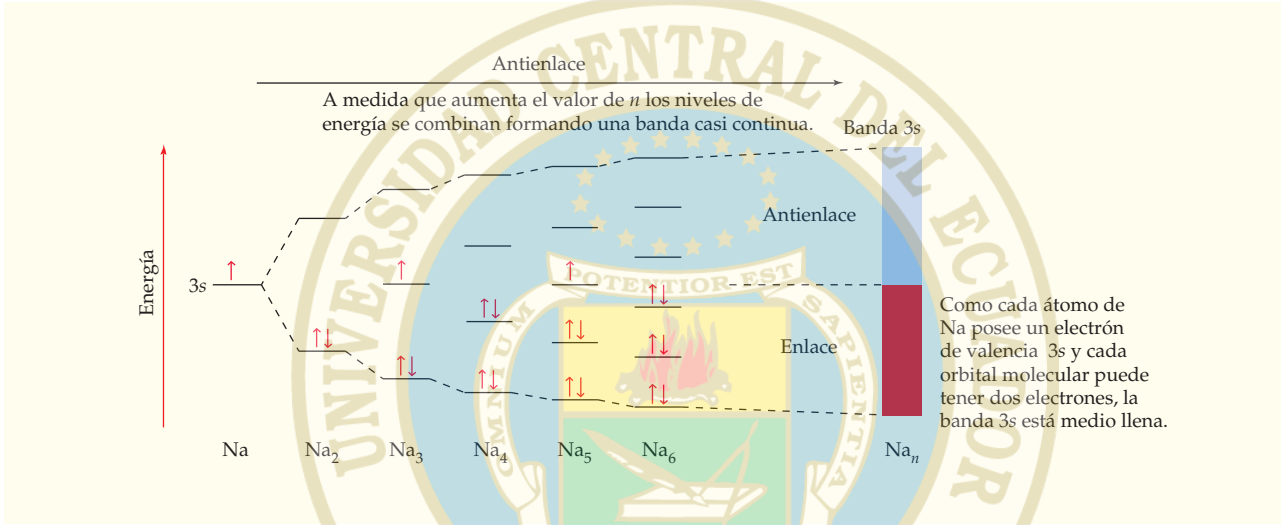


FIGURA 21.7
Niveles de energía de orbitales moleculares para moléculas de Na_n. Se puede considerar que un cristal de sodio metálico es una molécula gigante de Na_n, en la que el valor de n es 10^{20}, aproximadamente. En esta figura, y en las siguientes, el color rojo intenso representa la parte llena de una banda.

¿Cómo explica la teoría de bandas la conductividad eléctrica de los metales? Como en cada uno de los orbitales moleculares de un metal la energía está definida (figura 21.7), cada electrón en un metal tiene una energía cinética y una velocidad específicas. Esos valores dependen del nivel particular de energía del orbital molecular y aumentan desde el fondo de una banda hasta su parte superior. Para un conductor metálico unidimensional, los electrones que viajan en direcciones opuestas a la misma velocidad tienen con la misma energía cinética. Así, los niveles de energía dentro de una banda se presentan en pares **degenerados**; un conjunto de niveles de energía se aplica a los electrones que se mueven hacia la derecha, y el otro se aplica a los electrones que se mueven hacia la izquierda.

En ausencia de un potencial eléctrico, los dos conjuntos de niveles tienen igual población. Esto es, por cada electrón que se mueve hacia la derecha, otro electrón se mueve hacia la izquierda exactamente con la misma velocidad (figura 21.8). El resultado es que no hay corriente eléctrica neta en dirección alguna. Sin embargo, en presencia de un potencial eléctrico, los electrones que se mueven hacia la derecha (a la terminal positiva de una batería) se aceleran; los que se mueven hacia la izquierda (a la terminal negativa) se desaceleran, y los que se mueven hacia la izquierda con velocidades muy bajas cambian de dirección. Así, el número de electrones que se mueven hacia la derecha ahora es mayor que el de los que se mueven hacia la izquierda, y hay una corriente eléctrica neta.

Recuerde...

Los **niveles de energía degenerados** tienen la misma energía.
(Sección 5.12)

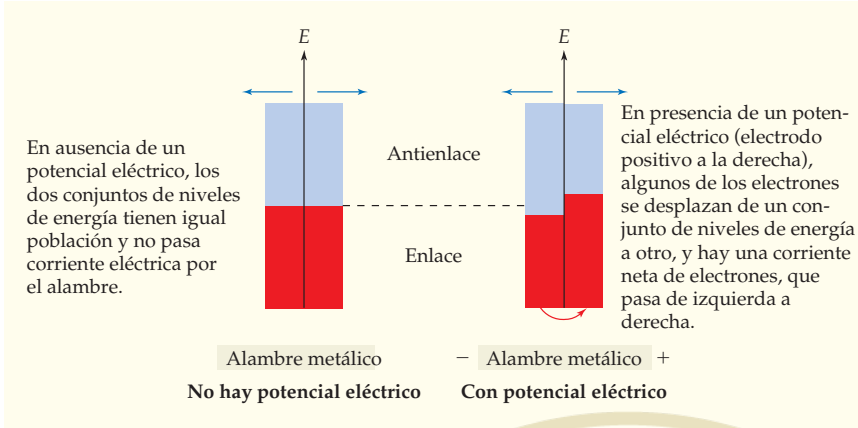


FIGURA 21.8
Banda 3*s* de niveles de energía del orbital molecular semillena para el sodio metálico. La dirección del movimiento de los electrones, para los dos conjuntos degenerados de niveles de energía, se indica mediante las flechas horizontales.

La figura 21.8 muestra que un potencial eléctrico puede desplazar a los electrones de un conjunto de niveles de energía al siguiente, sólo si la banda está parcialmente llena. Si está totalmente llena, no hay niveles de energía vacíos a los que logren llegar electrones excitados, por lo que los dos conjuntos de niveles deben permanecer con igual población, aun en presencia de un potencial eléctrico. Lo anterior significa que un potencial eléctrico no puede acelerar los electrones en una banda completamente llena, resultado que se aplica a un cristal tridimensional, lo mismo que a un alambre unidimensional. *Los materiales que sólo tienen bandas totalmente llenas son, en consecuencia, aislantes eléctricos.* En contraste, *los materiales con bandas parcialmente llenas son conductores metálicos.*

Con base en el análisis anterior, se espera que el magnesio sea un aislante, porque su configuración es electrónica $[Ar]3s^2$, por lo que debe haber una banda 3*s* totalmente llena. Sin embargo, esa hipótesis es incorrecta, porque todavía no se han considerado los orbitales 3*p* de valencia. Así como los orbitales 3*s* se combinan para formar una banda 3*s*, los orbitales 3*p* se llegan a combinar para formar una banda 3*p*. Si las bandas 3*s* y 3*p* estuvieran muy separadas en energía, la banda 3*s* podría estar llena, la banda 3*p* estaría vacía y el magnesio sería un aislante. Sin embargo, las bandas 3*s* y 3*p* se traslapan en energía, de hecho la banda compuesta que resulta sólo está parcialmente llena (figura 21.9). Por lo anterior, el magnesio y otros elementos alcalinotérreos son conductores metálicos.

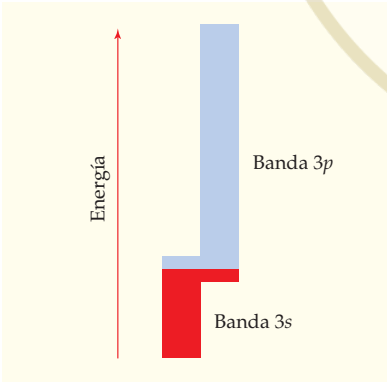


FIGURA 21.9
En el magnesio metálico, las bandas 3*s* y 3*p* tienen energías parecidas y se traslapan, formando una banda compuesta con cuatro orbitales moleculares por átomo de Mg. En la banda compuesta pueden caber ocho electrones por átomo de Mg, aunque sólo está parcialmente llena, porque cada átomo de Mg sólo tiene dos electrones de valencia. (En esta figura, y en las siguientes, no se muestran los conjuntos de niveles de energía separados para los electrones que se mueven hacia la izquierda y hacia la derecha).

Los metales de transición tienen una banda *d* que puede traslaparse con la banda *s* y formar una banda compuesta por seis orbitales moleculares por átomo de metal. La mitad de esos orbitales moleculares son de antienlace; la otra mitad, de enlace. Por consiguiente, cabe esperar que el enlace máximo de metales con seis electrones de valencia apenas llene los orbitales moleculares de enlace y deje vacíos los orbitales moleculares de antienlace. De acuerdo con esta imagen, el enlace máximo cerca del grupo 6B hace que los puntos de fusión de los metales de transición tengan también un máximo (sección 20.2).

EJEMPLO RESUELTO 21.1

APLICACIÓN DE LA TEORÍA DE BANDAS PARA EXPLICAR LOS PUNTOS DE FUSIÓN

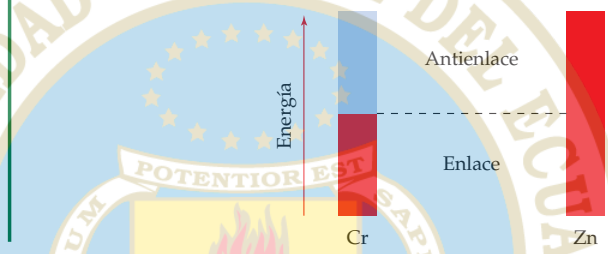
Los puntos de fusión del cromo y el cinc son 1907 °C y 420 °C, respectivamente. Explique la diferencia con la teoría de bandas.

ESTRATEGIA

Las configuraciones electrónicas son [Ar] $3d^5\ 4s^1$, para el Cr, y [Ar] $3d^{10}\ 4s^2$, para el Zn. Suponga que se traslapan las bandas $3d$ y $4s$. La banda compuesta, con lugar para 12 electrones de valencia por átomo de metal, estará medio llena en el Cr y totalmente llena para el Zn. Los puntos de fusión dependerán de la ocupación de los orbitales moleculares de enlace y de antienlace.

SOLUCIÓN

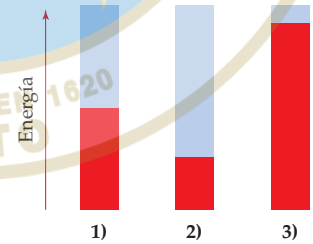
Es de esperar que el Cr tenga enlaces fuertes y, en consecuencia, un punto de fusión alto porque están ocupados todos los orbitales moleculares de enlace, mientras todos los orbitales moleculares de antienlace están vacíos. Cabe esperar también que el Zn tenga enlaces débiles y un bajo punto de fusión, porque están ocupados los orbitales moleculares de enlace y los de antienlace. (El hecho de que el Zn sea un metal parece indicar que los orbitales $4p$ también contribuyen a la banda compuesta.)



EJEMPLO RESUELTO DE CONCEPTO CLAVE 21.2

EXPLICACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS USANDO LA TEORÍA DE BANDAS

Las siguientes figuras representan poblaciones de electrones de la banda compuesta $s-d$ para tres metales: Ag, Mo e Y.



a) ¿Cuál figura corresponde a cada metal? Explique por qué.

b) ¿Cuál metal tiene el mayor punto de fusión y cuál el menor? Explique por qué.

c) El molibdeno es muy duro, mientras que la plata es relativamente suave. Explique por qué.

ESTRATEGIA

Como metales de la segunda serie de transición, la Ag, el Mo y el Y tienen electrones de valencia $5s$ y $4d$. Todos los electrones de valencia ocuparán una banda compuesta $s-d$, con lugar para 12 electrones por átomo de metal. Para identificar cada metal, cuente el número de electrones de valencia $5s$ y $4d$, luego compárelo con el número de bandas en las figuras 1), 2) y 3) anteriores. Es de esperarse que el punto de fusión y la dureza de un metal aumenten a medida que se incremente la diferencia entre el número de electrones de enlace y los de antienlace.

continúa en la siguiente página

SOLUCIÓN

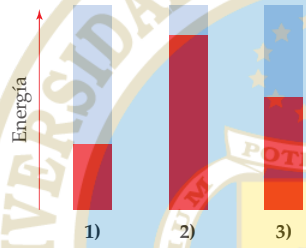
a) La Ag está en el grupo 1B y tiene 11 electrones de valencia. Entonces, su banda $s-d$ está llena en 11/12, lo que corresponde a la figura 3). El Mo está en el grupo 6B y tiene seis electrones de valencia. Su banda $s-d$ está exactamente a medio llenar, lo que corresponde a la figura 1). El Y está en el grupo 3B y tiene tres electrones de valencia. Su banda $s-d$ está llena la cuarta parte, lo que corresponde a la figura 2).

b) El Mo tiene el máximo punto de fusión, porque sus orbitales moleculares de enlace están totalmente llenos y sus orbitales moleculares de antienlace están vacíos. La Ag tiene el punto de fusión más bajo, por tener seis electrones de enlace y cinco electrones de antienlace por átomo de Ag, un exceso de sólo un electrón de enlace por átomo de Ag.

c) El Mo es muy duro, porque tiene un exceso de seis electrones de enlace por átomo de Mo. La Ag es muy suave, porque tiene un exceso de sólo un electrón de enlace por átomo. La dureza y el punto de fusión crecen a medida que el enlace metal-metal se incrementa.

PROBLEMA 21.4 El mercurio metálico es líquido a temperatura ambiente. Con la teoría de bandas sugiera una causa de su bajo punto de fusión (−39 °C).

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 21.5 Las siguientes figuras representan la población electrónica en la banda compuesta $s-d$ para tres metales: el Hf, el Pt y el Re.



a) ¿Cuál figura corresponde a cuál metal? Explique por qué.

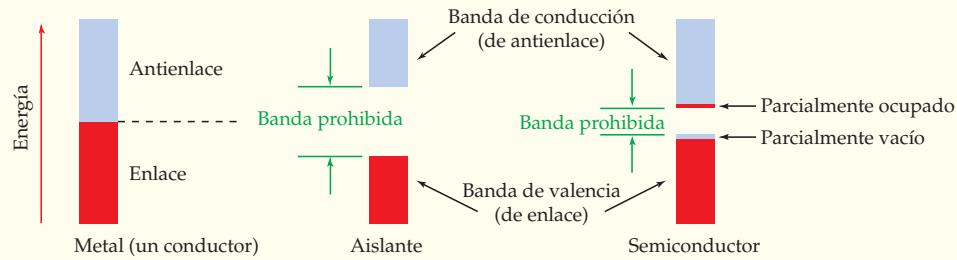
b) ¿Cuál metal tiene el mayor punto de fusión y cuál es el más duro? Explique por qué.

c) ¿Cuál metal tiene el menor punto de fusión y cuál es el más suave? Explique por qué.

21.5 SEMICONDUCTORES

Un **semiconductor**, como el silicio o el germanio, es un material cuya conductividad eléctrica es intermedia entre la de un metal y la de un aislante. Para comprender las propiedades eléctricas de los semiconductores, primero examinaremos los enlaces en los aislantes. Por ejemplo, imaginemos un diamante, un sólido de red covalente en el que cada átomo de C está unido tetraédricamente a otros cuatro átomos de C (figura 10.26). Los enlaces por par de electrones C–C se deben al traslape de orbitales híbridos sp^3. En una descripción de enlace deslocalizado, los orbitales de valencia 2*s* y 2*p* de todos los átomos de C se combinan y dan origen a bandas de orbitales moleculares de enlace y antienlace, un total de cuatro orbitales moleculares por átomo de C. Para el caso de los aislantes, los orbitales moleculares de enlace, llamados **banda de valencia**, y los orbitales moleculares de antienlace, de mayor energía, llamados **banda de conducción**, están separados por una gran diferencia de energía. En el diamante, la diferencia de energía es de unos 520 kJ/mol.

Cada una de las dos bandas en el diamante llega a tener hasta cuatro electrones por átomo de C. Como el carbono sólo cuenta con cuatro electrones de valencia, $2s^2\ 2p^2$, la banda de valencia está totalmente llena, mientras la banda de conducción está totalmente vacía. Por lo anterior, el diamante es un aislante, porque no hay orbitales moleculares vacíos en la banda de valencia a los cuales puedan saltar electrones al aplicarles un potencial eléctrico y porque los orbitales moleculares vacíos de la banda de conducción no pueden ocuparse por la gran diferencia de energía. En contraste, los conductores metálicos no tienen diferencia de energía entre los orbitales moleculares más altos ocupados y los más bajos desocupados. Tal diferencia entre los niveles de energía de los metales y los aislantes se ilustra en la figura 21.10.



a) Un conductor metálico tiene una banda parcialmente llena.

b) Un aislante eléctrico tiene una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía, separadas por una banda prohibida grande.

c) Un semiconductor también tiene banda prohibida pero más pequeña que la de un aislante. El resultado es que la banda de conducción está parcialmente ocupada con algunos electrones y la banda de valencia está parcialmente vacía.

FIGURA 21.10
Bandas de energía de orbitales moleculares para **a)** un conductor metálico, **b)** un aislante eléctrico y **c)** un semiconductor. La conductividad eléctrica en metales y semiconductores se debe a la presencia de bandas parcialmente llenas.

Los orbitales moleculares de un semiconductor son parecidos a los de un aislante, aunque la banda prohibida es menor en un semiconductor (figura 21.10). El resultado es que unos cuantos electrones tienen la energía térmica suficiente para saltar la banda prohibida y ocupar la banda de conducción, de mayor energía. Así, la banda de conducción está parcialmente llena, en tanto la banda de valencia está parcialmente vacía porque ahora contiene algunos orbitales moleculares desocupados. Cuando se aplica un potencial eléctrico a un semiconductor, conduce una pequeña cantidad de corriente, porque el potencial puede acelerar los electrones en las bandas parcialmente llenas. La tabla 21.3 muestra cómo varían las propiedades eléctricas de los elementos del grupo 4A cuando cambia el tamaño de la banda prohibida.

TABLA 21.3 Bandas prohibidas para los elementos del grupo 4A

Elemento*	Banda prohibida (kJ/mol)	Tipo de material
C (diamante)	520	Aislante
Si	107	Semiconductor
Ge	65	Semiconductor
Sn (estaño gris)	8	Semiconductor
Sn (estaño blanco)	0	Metal
Pb	0	Metal

*El Si, el Ge y el Sn gris tienen la misma estructura que el diamante.

La conductividad eléctrica de un semiconductor aumenta al incrementarse la temperatura, porque aumenta el número de electrones con la energía térmica suficiente para ocupar la banda de conducción. A mayores temperaturas, hay más portadores de carga (electrones) en la banda de conducción y más espacios vacíos en la banda de valencia. En contraste, la conductividad eléctrica de un metal disminuye al incrementar la temperatura. A mayores temperaturas, en los cationes metálicos será mayor el movimiento vibratorio respecto de sus sitios en la red, mientras la vibración de los cationes interrumpe el flujo de electrones a través del cristal. Así, la dependencia entre la temperatura y la conductividad eléctrica es el mejor criterio para distinguir a un metal de un semiconductor. Al aumentar la temperatura disminuye la conductividad de un metal, mientras que se incrementa la conductividad de un semiconductor.

La conductividad de un semiconductor puede aumentarse mucho agregando pequeñas cantidades (ppm) de ciertas impurezas, proceso al que se le llama **dopaje**. Por ejemplo, veamos la adición de un elemento del grupo 5A, como el fósforo, a un semiconductor del grupo 4A, como el silicio. Al igual que el diamante, el silicio posee una estructura en la que cada átomo de Si está tetraédricamente rodeado de otros cuatro. Los átomos agregados de fósforo ocupan las posiciones normales de los de Si en la estructura, pero cada átomo de P cuenta con cinco electrones de valencia, por lo que introduce un electrón adicional que no se necesita en los enlaces. En la representación de orbitales moleculares, los átomos adicionales ocupan la banda de conducción, como se ve en la figura 21.11a.

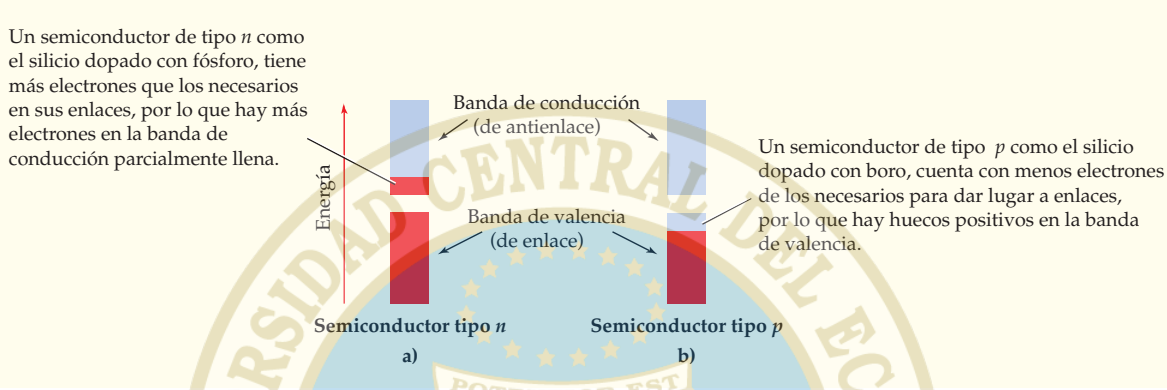


FIGURA 21.11
Niveles de energía de orbitales moleculares para semiconductores dopados.

El número de electrones en la banda de conducción del silicio dopado es mucho mayor que en el silicio puro; en consecuencia, es mayor la conductividad del semiconductor dopado. Cuando sólo se reemplaza un átomo de Si por P, entre un millón de átomos de Si, el número de electrones en la banda de conducción aumenta de $\sim 10^{10}/cm^3$ a $\sim 10^{17}/cm^3$, y la conductividad se incrementa en un factor de $\sim 10^7$. Como los portadores de carga son los electrones adicionales, el silicio dopado con un elemento del grupo 5A se llama **semiconductor tipo *n*.**

Ahora imaginemos un semiconductor en el que el silicio se dopa con un elemento del grupo 3A como el boro. Cada átomo de B sólo tiene tres electrones de valencia, por lo que no cuenta con los electrones suficientes para formar enlaces con sus cuatro átomos de silicio vecinos. En la representación de orbitales moleculares, los orbitales moleculares de la banda de valencia sólo están parcialmente llenos, como se ilustra en la figura 21.11b.

Los lugares vacíos en la banda de valencia se pueden considerar huecos positivos en una banda llena. Cuando los electrones de la banda de valencia parcialmente llena se mueven bajo la influencia de un potencial aplicado, los huecos positivos se mueven en dirección opuesta. Como se considera que los portadores de carga son huecos *positivos*, el silicio dopado con un elemento del grupo 3A es un **semiconductor tipo *p***. En un enlace B–Si se puede considerar que un hueco positivo es un electrón que falta en dicho enlace que normalmente tiene un par de electrones. Cuando un electrón de un enlace Si–Si adyacente entra al hueco, éste se mueve en dirección contraria.

EJEMPLO RESUELTO 21.3

IDENTIFICACIÓN DEL TIPO DE UN SEMICONDUCTOR DOPADO

Imagine un cristal de germanio que se ha dopado con una pequeña cantidad de aluminio. El cristal dopado, ¿es un semiconductor tipo *n* o tipo *p*? Compare la conductividad del cristal dopado con la del germanio puro.

continúa en la siguiente página

ESTRATEGIA

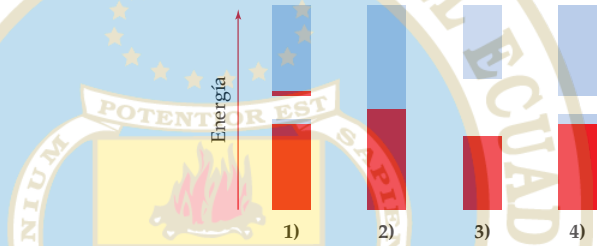
Considere el lugar del germanio y el aluminio en la tabla periódica, así como el número de electrones de valencia en el cristal dopado en relación con el número en el germanio puro. Los semiconductores dopados con más electrones que el semiconductor puro son del tipo *n* y los de menos electrones son del tipo *p*.

SOLUCIÓN

El germanio, como el silicio, es un semiconductor del grupo 4A, y el aluminio, como el boro, es un elemento del grupo 3A. Entonces, el germanio dopado es un semiconductor tipo *p*, porque cada átomo de Al cuenta con un electrón de valencia menos que los necesarios para unirse a los cuatro átomos vecinos de Ge. (Igual que el silicio, el germanio posee la estructura del diamante.) Así, la banda de valencia está parcialmente llena, lo que explica la conductividad eléctrica. La conductividad es mayor que la del germanio puro, porque el germanio dopado tiene mucho más huecos positivos en la banda de valencia. Esto es, en él hay más orbitales moleculares vacíos disponibles hacia los que los electrones pueden excitarse por un potencial eléctrico.

PROBLEMA 21.6 El germanio dopado con arsénico, ¿es un semiconductor tipo *n* o tipo *p*? ¿Por qué su conductividad es mayor que la del germanio puro?

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 21.7 Las siguientes figuras muestran la población electrónica de las bandas de niveles de energía de orbitales moleculares para cuatro materiales: diamante, silicio, silicio dopado con aluminio y estaño blanco.



a) ¿Cuál figura representa a cuál material?

b) Ordene los cuatro materiales por conductividad eléctrica creciente. Explique la causa.

21.6 APLICACIONES DE LOS SEMICONDUCTORES

Los semiconductores dopados son componentes esenciales en los modernos dispositivos electrónicos de estado sólido, que se encuentran en numerosos productos comerciales. Entre esos dispositivos están:

- los *diodos*, que convierten corriente alterna en corriente directa
- los *diodos emisores de luz* (*LEDs*, por las siglas de *light-emitting diodes*), que sirven como fuentes luminosas en señales de tránsito, luces de frenado de vehículos, relojes digitales y oxímetros de pulso en hospitales para vigilar la saturación de la hemoglobina con oxígeno en la sangre
- los *láseres de diodo*, que producen la luz roja brillante de los apuntadores de láser y de los lectores de código de barras en los supermercados
- las *celdas fotovoltaicas* (*solares*), que convierten la luz solar en electricidad
- los *transistores*, que controlan y amplifican señales eléctricas en los circuitos integrados de computadoras, teléfonos celulares y muchos otros productos electrónicos de consumo.

Todos estos dispositivos se fabrican con semiconductores tipo *p* y tipo *n*.

Diodos Un diodo es un dispositivo que permite el paso de la corriente eléctrica en una dirección, pero resiste mucho el paso de la corriente en dirección contraria. Está formado por un semiconductor tipo *p* en contacto con un semiconductor tipo *n*, con lo que forma una unión *p*−*n* (figura 21.12).

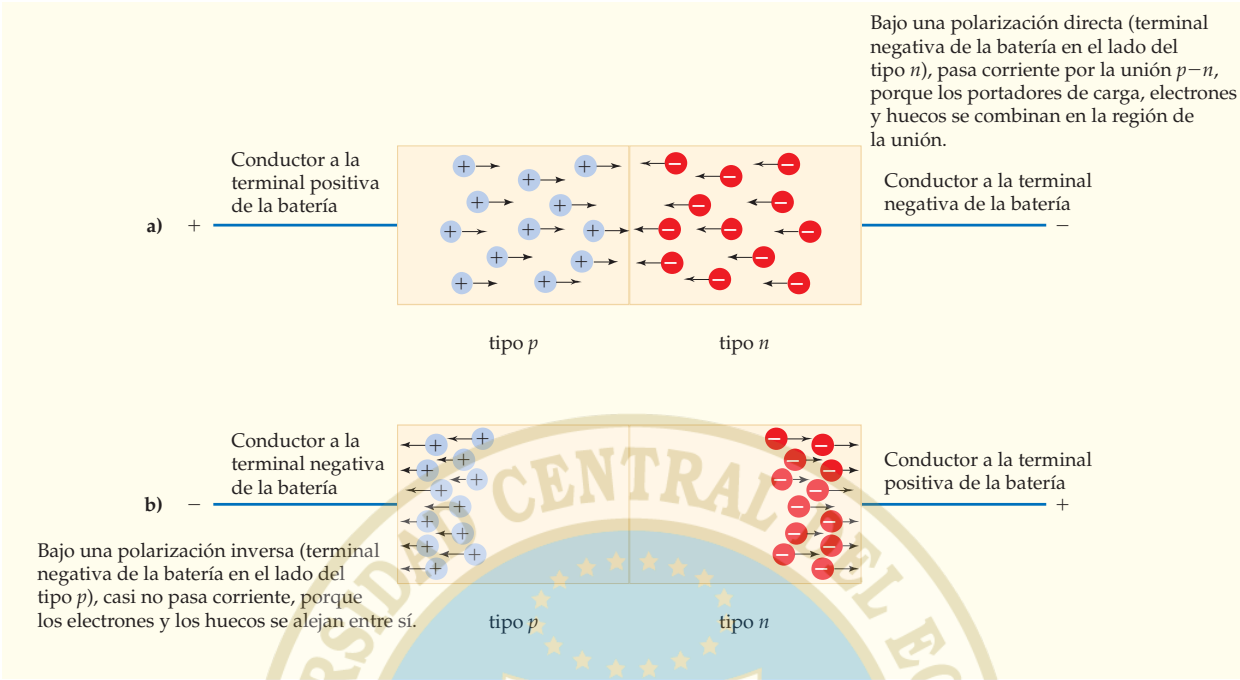


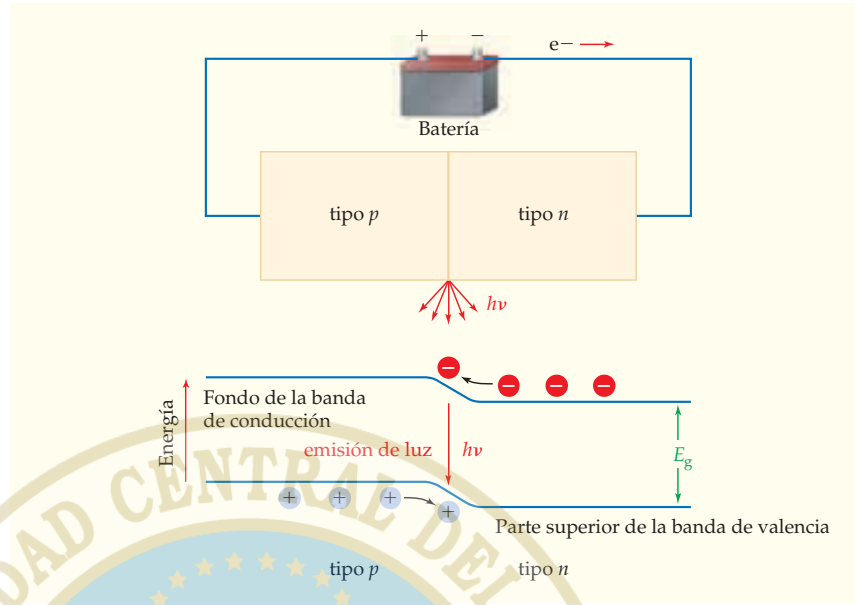
FIGURA 21.12
Un diodo semiconductor.

Si el semiconductor tipo *n* se conecta con la terminal negativa de una batería y el semiconductor tipo *p* se conecta con la terminal positiva (figura 21.12a), los electrones en la banda de conducción del semiconductor tipo *n* son repelidos por la terminal negativa y son atraídos hacia la terminal positiva. En consecuencia, pasan a la región de la unión *p*−*n*, del lado *n* al lado *p*, donde caen en los lugares vacíos (huecos positivos) en la banda de valencia del semiconductor tipo *p*. Al mismo tiempo, los huecos positivos se mueven en dirección contraria, del lado *p* al lado *n*, donde se combinan con electrones en la banda de conducción del semiconductor tipo *n*. El movimiento de los electrones y los huecos produce una corriente eléctrica que persiste mientras el dispositivo esté conectado con la batería, porque la batería continúa bombeando electrones al lado *n* y huecos al lado *p*. Cuando el dispositivo se conecta de esta forma a la batería, se dice que la unión *p*−*n* está bajo una *polarización directa*.

Si se invierten las conexiones con la batería (*polarización inversa,* figura 21.12b), los portadores de carga se mueven en direcciones contrarias: los electrones negativos se mueven hacia la terminal positiva de la batería, y los huecos positivos hacia la terminal negativa. Como los portadores de carga se alejan de la unión *p*−*n*, casi no logra pasar corriente eléctrica por esa unión; la corriente sólo pasa cuando la unión está bajo una polarización directa. Una unión *p*−*n*, que es parte de un circuito y se somete a un potencial alterno, funciona como *rectificador* y sólo permite el paso de la corriente en una sola dirección; de ese modo, convierte la corriente alterna en corriente directa.

Diodos emisores de luz (LEDs) La energía se emite en forma de luz cuando se combinan electrones y huecos en la unión *p*−*n* de un diodo bajo una polarización directa por una transición electrónica de la banda de conducción a la banda de valencia. En la figura 21.13 se presenta un esquema de un diodo emisor de luz o LED (de *light-emitting diode*), junto con el diagrama correspondiente de niveles de energía de acuerdo con la teoría de bandas.

FIGURA 21.13
Esquema de un diodo emisor de luz (LED) y el diagrama correspondiente de niveles de energía, de acuerdo con la teoría de bandas.



En el diagrama de niveles de energía, las bandas de valencia y de conducción tienen energías diferentes en los lados de tipo *p* y tipo *n*, porque la migración de unos pocos electrones del lado *n* al lado *p*, en ausencia de un voltaje externo, produce una pequeña carga positiva en el lado *n* y una pequeña carga negativa en el lado *p*. Esta diferencia de cargas disminuye la energía de las bandas del lado *n*, aumenta la energía de las bandas del lado *p* y evita que pase la corriente en ausencia de un voltaje externo. En presencia de un voltaje externo, la energía necesaria para que los electrones superen la barrera de energía en la región de la unión *p*–*n* es suministrada por la polarización directa debida a la batería. La energía de la luz que emite un LED es aproximadamente igual a la energía de la banda prohibida, E_g, y se relaciona con la longitud de onda de la luz de acuerdo con la ecuación $E_g = h\nu = hc/\lambda$.

Los semiconductores que se suelen usar para fabricar los LEDs son compuestos 1:1 de los elementos de los grupos 3A y 5A, como GaAs, GaP, AlAs e InP. Estos llamados semiconductores 3-5 poseen la misma estructura del diamante y el mismo número de electrones de valencia que los semiconductores elementales Si y Ge. Por ejemplo, en el GaAs, cada átomo de Ga está tetraédricamente rodeado por cuatro átomos de As y cada átomo de As está rodeado tetraédricamente por cuatro átomos de Ga. El promedio de electrones de valencia por átomo es cuatro, tres del Ga y cinco del As, por lo que la banda de valencia está casi llena y la banda de conducción casi vacía, como en el caso del Si y el Ge puros. Se puede preparar GaAs tipo *n* dopando con un elemento que tenga un electrón de valencia más que el As (por ejemplo, Se) y el GaAs tipo *p* puede prepararse dopándolo con un elemento que posea un electrón de valencia menos que el Ga (por ejemplo, el Zn).

En un método de fabricación de LEDs, se apilan películas delgadas de semiconductores tipo *n* y tipo *p* sobre un sustrato transparente, mediante un proceso llamado *deposición química de vapor*. Por ejemplo, es posible depositar una capa de GaAs poniendo en contacto vapores muy puros de trimetilgalio, $Ga(CH_3)_3$, y arsina, AsH_3, con el sustrato caliente, a ~1000 °C:

$$Ga(CH_3)_3(g) + AsH_3(g) \xrightarrow{1000\ ^\circ C} GaAs(s) + 3\,CH_4(g)$$

Como las mezclas de distintos semiconductores 3-5 llegan a originar una serie continua de disoluciones sólidas, es posible ajustar la banda prohibida y, por lo tanto, el color de la luz emitida por un LED, variando la composición de la mezcla. Por ejemplo, el GaAs y el GaP forman disoluciones sólidas con composición variable GaP_xAs_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$). Las bandas prohibidas de las disoluciones varían desde ~135 kJ/mol, que corresponde a la luz infrarroja, a ~222 kJ/mol, que corresponde a la luz verde, a medida que el valor de *x* aumenta de 0 a 1. El conocido color rojo que emiten muchos LEDs comerciales lo produce

el $GaP_{0.40}As_{0.60}$, cuya banda prohibida es de 181 kJ/mol. La luz en las regiones azul y verde del espectro se logra obtener con disoluciones sólidas de nitruros de galio e indio, $Ga_xIn_{1-x}N$.

Los LEDs rojos, verdes y azules se combinan para producir los numerosos colores que engalanan el estadio deportivo JumboTrons y las grandes pantallas de mensajes que se ubican a la intemperie. Por ejemplo, la pantalla de 36 × 27 m de la Torre Nasdaq MarketSite, en Times Square, Nueva York, está formada por casi 19 millones de LEDs que se combinan y producen más de mil millones de colores.

En comparación con los focos incandescentes, los LEDs son más pequeños y más brillantes; además, duran más y son más eficientes en cuanto a energía; también cuentan con menores tiempos de encendido. Por ejemplo, las luces de freno vehicular con LED se iluminan 0.2 segundos más rápido que las luces incandescentes convencionales, lo cual es una importante propiedad de seguridad. La iluminación más rápida da al conductor del vehículo de atrás una distancia adicional de frenado de 5.70 m a una velocidad de 105 km/h.



▲ Luces de LED de frenado de un vehículo.

Láseres de diodo La palabra *láser* es un acrónimo de las palabras *light amplification by stimulated emission of radiation* (amplificación de luz por emisión estimulada de radiación). Tanto los LEDs como los láseres de diodo producen luz como resultado de la combinación de electrones y huecos en la región de unión $p-n$. Sin embargo, en comparación con un LED, la luz de un diodo láser es más intensa y más direccional; además, posee la misma frecuencia y la misma fase.

Las propiedades esenciales de un diodo láser son: **1.** una polarización directa muy grande que envía un número muy grande de electrones y huecos a la unión $p-n$, y **2.** una cavidad láser, con una estructura y dimensiones tales que la luz emitida rebota una y otra vez en el material, con lo que estimula una cascada de combinaciones de electrones y huecos, lo cual amplifica mucho la cantidad de luz producida. Los láseres de diodo se utilizan mucho en los apuntadores láser y las impresoras, los lectores de código de barras, los reproductores de discos compactos y los sistemas de fibra óptica para transmisión de datos.

Celdas fotovoltaicas (solares) Al igual que un LED, una celda fotovoltaica contiene una unión $p-n$, aunque en los dos dispositivos suceden procesos opuestos. Mientras que un LED convierte energía eléctrica en luz, una celda fotovoltaica, o celda solar, convierte luz en electricidad. Cuando incide luz de energía mayor o igual que la de la banda prohibida sobre una unión $p-n$, se excitan los electrones de la banda de valencia del semiconductor tipo p a la banda de conducción del semiconductor tipo n (figura 21.14). Si la unión $p-n$ es parte de un circuito eléctrico, los electrones atravesarán la unión del lado p al lado n, por la pendiente negativa (cuesta abajo) de la banda de conducción en la región de la unión. Los huecos positivos que quedaron en la banda de valencia se mueven en dirección contraria. Con la corriente resultante se puede cargar una batería o hacer funcionar un aparato eléctrico, como una calculadora o un foco luminoso.

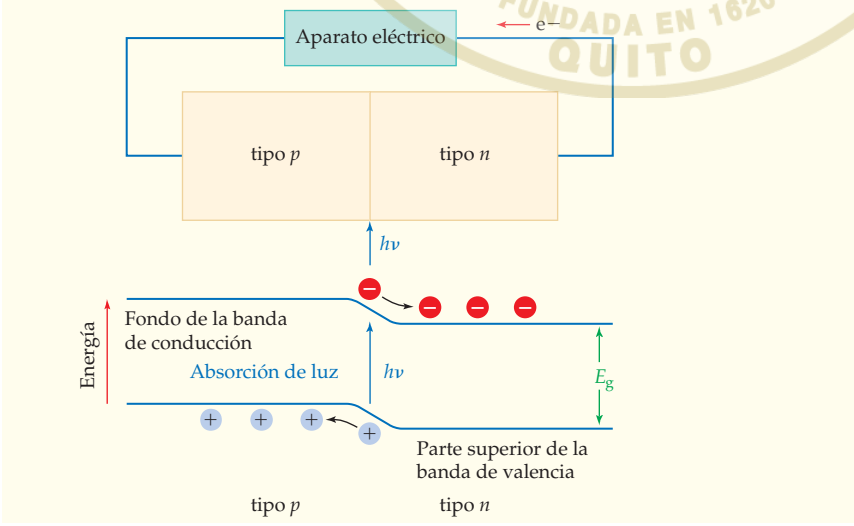
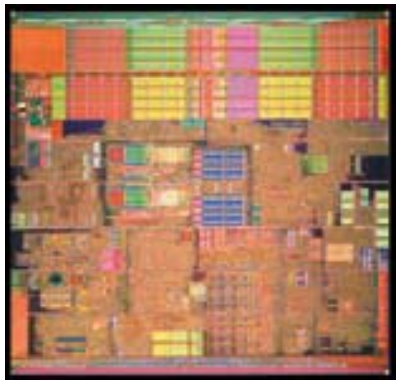


FIGURA 21.14
Esquema de una celda fotovoltaica (solar) con el diagrama correspondiente de niveles de energía, de acuerdo con la teoría de bandas.



▲ Procesador Pentium 4 de Intel.

El silicio, que tiene una banda prohibida de 107 kJ/mol, se usa con frecuencia para fabricar celdas solares y absorbe la luz solar de longitudes de onda menores a 1100 nm (ultravioleta, luz visible y algo de infrarrojo). Como la eficiencia de conversión de luz en electricidad en las celdas solares disponibles en la actualidad sólo es de un 10%, las investigaciones recientes se concentran en aumentar esa eficiencia y reducir el costo de las celdas.

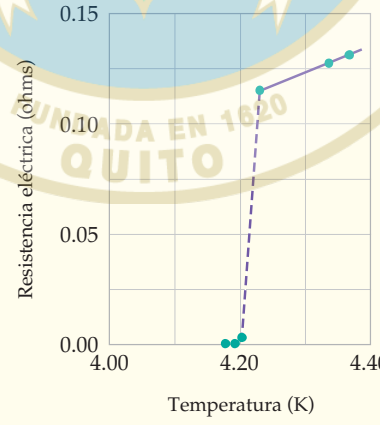
Transistores El transistor fue inventado en 1947, en los Laboratorios Bell; es un componente esencial de radios, televisores, computadoras, teléfonos celulares y una gran diversidad de otros productos electrónicos. Están formados por uniones $n-p-n$ o $p-n-p$, que controlan y amplifican señales eléctricas en los modernos circuitos integrados. Una cantidad sorprendente de esos dispositivos diminutos se puede empacar en un espacio pequeño, disminuyendo así el tamaño y aumentando la velocidad del equipo eléctrico. Por ejemplo, los actuales microprocesadores de computadora contienen cientos de millones de transistores en un *chip* de silicio de unos 2 cm^2 de superficie y llegan a ejecutar más de 3 mil millones de instrucciones por segundo.

▸ **PROBLEMA 21.8** ¿Cuál es la longitud de onda emitida por un LED de GaP con una banda prohibida de 222 kJ/mol?

21.7 SUPERCONDUCTORES

Con seguridad, el descubrimiento de los superconductores de alta temperatura es uno de los grandes desarrollos científicos de los últimos 20 años. Ha estimulado un gran desarrollo en la investigación en química, física y ciencia de los materiales, que algún día permitirá llegar al mundo de las computadoras súper rápidas, los trenes que leviten magnéticamente y las líneas de transmisión que conduzcan corriente eléctrica sin perder energía.

Un **superconductor** es un material que pierde toda su resistencia eléctrica a una temperatura menor que un valor característico llamado **temperatura de transición superconductora, T_c**. Este fenómeno fue descubierto, en 1911, por el físico holandés Heike Kamerlingh Onnes, quien encontró que el mercurio pierde su resistencia eléctrica de manera abrupta cuando se enfría con helio líquido a 4.2 K (figura 21.15). Por debajo de su T_c, un superconductor se convierte en un conductor perfecto y, una vez iniciada una corriente eléctrica, ésta fluye por tiempo indefinido sin pérdida de energía.



Arriba de T_c, el mercurio es un conductor metálico cuya resistencia aumenta (y su conductividad decrece) al incrementarse la temperatura.

Por debajo de su T_c, un superconductor se convierte en conductor perfecto, mientras una corriente eléctrica, una vez iniciada, sigue fluyendo en forma indefinida sin pérdida de energía.

FIGURA 21.15
La resistencia eléctrica del mercurio cae a cero a su temperatura de transición superconductora, T_c = 4.2 K.

Desde este descubrimiento en 1911, los científicos han buscado materiales superconductores a mayores temperaturas, por lo que hoy se conocen unos 6000 superconductores. Sin embargo, hasta 1986 el valor récord de T_c sólo era de 23.2 K, para el compuesto Nb_3Ge. La situación cambió de manera notable en 1986, cuando K. Alex Müller y J. Georg Bednorz, del Laboratorio de Investigación de la IBM, en Zürich, Suiza, informaron una T_c de 35 K para el óxido de cobre, bario y lantano, no estequiométrico, $Ba_xLa_{2-x}CuO_4$,

donde el valor de x es 0.1, aproximadamente. Poco después se encontraron valores de T_c todavía mayores para otros óxidos que contienen cobre: 90 K para el $YBa_2Cu_3O_7$, 125 K para el $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$, 133 K para el $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$ y 138 K para el $Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8.33}$, que era el récord cuando esto se escribió. Fueron inesperados los valores altos de T_c para tales compuestos, porque la mayoría de los óxidos metálicos —sólidos inorgánicos no metálicos llamados *cerámicas*— son aislantes eléctricos. Un año después de haber descubierto el primer superconductor cerámico, Müller y Bednorz recibieron el Premio Nobel de Física 1987.

La estructura cristalina del $YBa_2Cu_3O_7$, el llamado compuesto 1-2-3 (1 itrio, 2 barios y 3 cobres), se ve en la figura 21.16, mientras en la figura 21.17 se muestra una celda unitaria de la estructura. El cristal contiene planos paralelos de átomos de Y, Ba y Cu. Dos terceras partes de los átomos de Cu están rodeados de una pirámide cuadrada de cinco átomos de O, algunos de los cuales son compartidos con grupos vecinos de CuO_5 para formar capas bidimensionales de pirámides cuadradas. Los átomos restantes de Cu están rodeados por

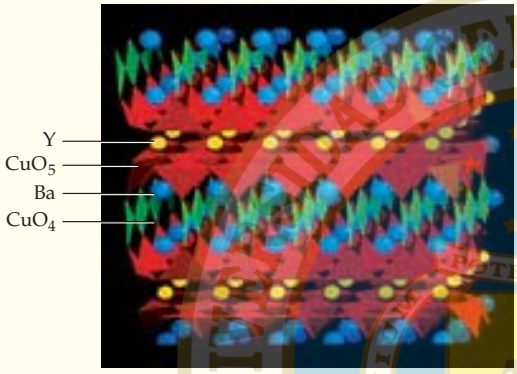


FIGURA 21.16
Representación generada en computadora de la estructura cristalina del $YBa_2Cu_3O_7$.

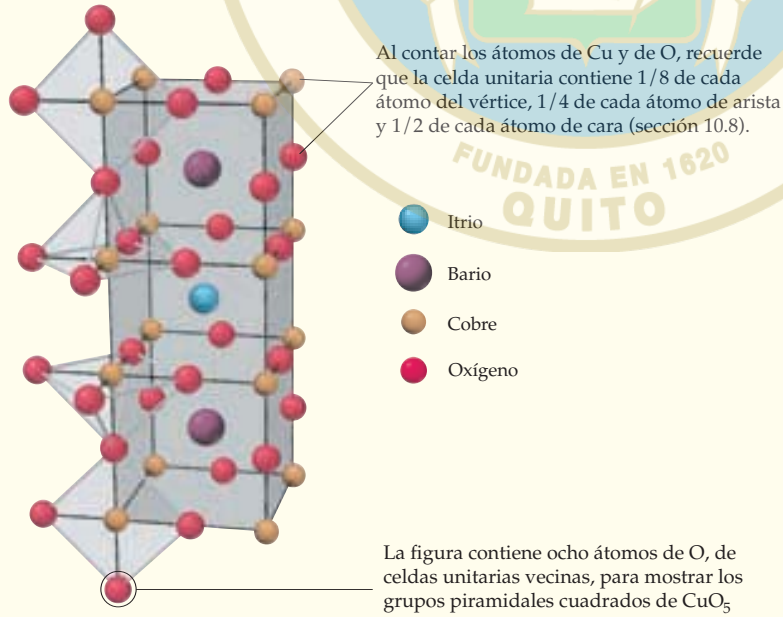


FIGURA 21.17
Una celda unitaria de la estructura cristalina del $YBa_2Cu_3O_7$ contiene un átomo de Y, dos átomos de Ba, tres átomos de Cu y siete átomos de O.

un cuadrado de cuatro átomos de O, dos de los cuales son compartidos con cuadrados vecinos de CuO_4, con lo que forman cadenas de grupos de CuO_4. Es interesante notar que los átomos de Cu poseen un número de oxidación fraccionario de +2.33, con base en los números de oxidación acostumbrados de 3+ para el Y, 2+ para el Ba y 2− para el O. Tanto los estratos infinitamente extendidos de átomos de Cu y de O, como el número de oxidación fraccionario del Cu, parecen tener un papel en el flujo de la corriente, pero todavía no se dispone de una teoría de superconductividad de aceptación general para superconductores cerámicos. Es un campo en el que la experimentación está muy adelantada a la teoría.

Una de las propiedades más notables de un superconductor es su capacidad para hacer levitar un imán. Cuando un superconductor se enfría a menos de su T_c y se acerca a un imán, el superconductor y el imán se repelen entre sí, mientras el imán permanece estático arriba del superconductor como si estuviera suspendido en el aire (figura 21.18).



FIGURA 21.18
Levitación de un imán sobre una pastilla de $YBa_2Cu_3O_7$, enfriado a 77 K, con nitrógeno líquido. El $YBa_2Cu_3O_7$ se vuelve superconductor aproximadamente a 90 K.

La fuerza responsable de la levitación se produce como sigue: cuando el imán se acerca hacia el superconductor, induce una supercorriente en la superficie del mismo, que continúa pasando aun después de que se detenga el movimiento del imán. A la vez, la supercorriente induce un campo magnético en el superconductor que anula exactamente el campo del imán. Así, el campo magnético neto dentro del superconductor es cero, un fenómeno llamado *efecto Meissner*. Sin embargo, fuera del superconductor, los campos magnéticos causados por el imán y por la supercorriente se repelen entre sí, igual que lo hacen los polos norte de dos imanes rectos. Por consiguiente, el imán sufre una fuerza magnética hacia arriba, al mismo tiempo que una fuerza gravitacional hacia abajo, además de que queda suspendido sobre el superconductor en el punto donde las dos fuerzas se igualan. Entre las aplicaciones potenciales del efecto Meissner están los trenes de alta velocidad que levitan magnéticamente, como el que hoy opera en Shanghai, China (figura 21.19).



FIGURA 21.19
Un tren de levitación magnética (Maglev) en operación comercial en Shanghai, China, avanza a 430 km/h.

Hay otras aplicaciones comunes de los superconductores. Por ejemplo, los poderosos imanes superconductores son partes esenciales de los instrumentos para obtención de imágenes de resonancia magnética (IRM) en diagnósticos médicos (sección 22.10). También se usan en los imanes que curvan la trayectoria de las partículas cargadas en los aceleradores de partículas de alta energía. Sin embargo, en tales aplicaciones se utilizan superconductores convencionales ($T_c \leq 20$ K), enfriados a 4.2 K con helio líquido, una sustancia costosa que requiere equipos criogénicos complicados. Gran parte de la actividad que rodea a los superconductores nuevos de alta temperatura se debe a que sus valores de T_c son mayores que el punto de ebullición del nitrógeno líquido (p eb = 77 K), que es un refrigerante abundante menos costoso que la leche. Claro está que continúan las investigaciones para buscar materiales con valores todavía mayores de T_c. Para aplicaciones como transmisión eléctrica a grandes distancias, la meta es encontrar un material que sea superconductor a temperatura ambiente.

Los materiales superconductores de alta temperatura que hoy se conocen son polvos frágiles, con altos puntos de fusión, por lo que no se moldean con facilidad en los alambres y las bobinas que se necesitan en el equipo eléctrico. Sin embargo, están iniciándose

las aplicaciones comerciales de los superconductores de alta temperatura. Unas membranas superconductoras delgadas se usan como filtros de microondas en estaciones de base de telefonía celular y hoy se consigue comercialmente alambre superconductor de 1 km de longitud.

En 1991 los científicos de los Laboratorios Bell, de AT&T, descubrieron una nueva clase de superconductores de alta temperatura basados en el **fullereno**, un alótropo del carbono que contiene moléculas de C_{60} (secciones 10.10 y 19.6). Estas moléculas, con la forma de un balón de fútbol, reaccionan con potasio y dan origen a K_3C_{60}, un sólido cristalino estable con un conjunto cúbico centrado en las caras de moléculas de C_{60}, con iones K^+ en las cavidades entre ellas (figura 21.20). A temperatura ambiente, el K_3C_{60} es un conductor metálico, pero se vuelve superconductor a 18 K. Los fulleruros afines, Rb_3C_{60}, Cs_3C_{60}, así como un compuesto de rubidio, talio y C_{60}, de composición estequiométrica indefinida, tienen valores de T_c altos, de 30 K, 40 K y 45-48 K, respectivamente.

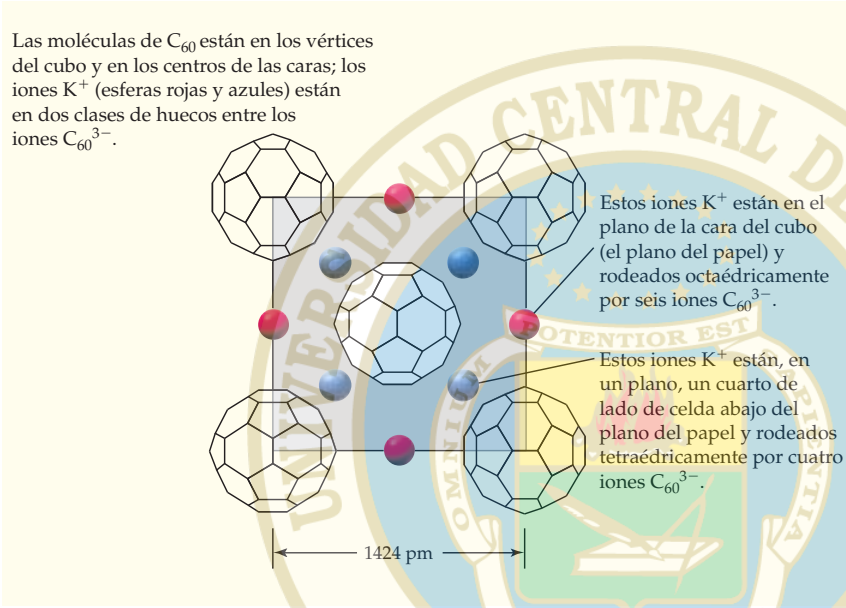


FIGURA 21.20
Parte de una celda unitaria de la estructura cúbica centrada en las caras del K_3C_{60}, vista perpendicular de una cara del cubo.

Los superconductores cerámicos de óxido de cobre son bidimensionales y conducen una corriente paralela a las capas de átomos de Cu y O, pero no entre las capas. En contraste, los fulleruros son conductores tridimensionales que conducen por igual en todas direcciones. Gracias a esta propiedad, habrá mejores materiales para fabricar alambres superconductores.

PROBLEMA 21.9 Demuestre que una celda unitaria de $YBa_2Cu_3O_7$ (figura 21.17) contiene tres átomos de Cu y siete átomos de O.

21.8 CERÁMICAS

Las **cerámicas** son sólidos inorgánicos, no metálicos, no moleculares, que incluyen materiales cristalinos como el cuarzo (SiO_2), y amorfos como los vidrios. Conocidas desde la antigüedad, las cerámicas tradicionales de silicatos, como la cerámica y la porcelana, se obtienen calentando arcillas de aluminosilicato a altas temperaturas. Las modernas **cerámicas avanzadas,** materiales con aplicaciones de alta tecnología en ingeniería, electrónica y biomedicina, comprenden los *óxidos cerámicos*, como la alúmina (Al_2O_3), y los *cerámicos no óxidos*, como el carburo de silicio (SiC) y el nitruro de silicio (Si_3N_4). Otros ejemplos aparecen en la tabla 21.4, donde se comparan las propiedades de las cerámicas con las del aluminio y el acero. Observe que el nombre de los óxidos cerámicos se forma con el nombre del elemento y la terminación $-a$ (con excepciones como la sílice); así, el BeO es berilia, el ZrO_2 es zirconia, etcétera.

Recuerde...

El carbono existe en más de 40 formas estructurales (o alótropos) conocidas; la mayoría de ellas son amorfas. Tres de las formas cristalinas más comunes son el grafito, el diamante y el **fullereno**. (Secciones 10.10 y 19.6)

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST
QUITO

TABLA 21.4 Propiedades de algunos materiales metálicos y cerámicas

Material	Punto de fusión (°C)	Densidad (g/cm^3)	Módulo de elasticidad (GPa)*	Dureza (mohs)†
Óxidos cerámicos				
Alúmina, Al_2O_3	2054	3.97	380	9
Berilia, BeO	2578	3.01	370	8
Zirconia, ZrO_2	2710	5.68	210	8
Cerámicos no óxidos				
Carburo de boro, B_4C	2350	2.50	280	9
Carburo de silicio, SiC	2830	3.16	400	9
Nitruro de silicio, Si_3N_4	1900	3.17	310	9
Metales				
Aluminio	660	2.70	70	3
Acero al carbono simple	1515	7.86	205	5

*El módulo de elasticidad, expresado en unidades de presión (1 gigapascal = 1 GPa = 10^9 Pa), indica la rigidez de un material sometido a una carga. Cuanto mayor sea el valor, el material es más rígido.

†Los números en la escala de dureza de Mohs van de 1, para el talco, material muy suave, hasta 10, para el diamante, la sustancia más dura conocida.



▲ Rotor de nitruro de silicio para motores de turbina de gas.

En muchos aspectos, las propiedades de las cerámicas son mejores que las de los metales: tienen mayores puntos de fusión, además de que son más rígidas, duras y resistentes al desgaste y la corrosión. Asimismo, conservan mucha de su resistencia a altas temperaturas, cuando los metales se funden o se corroen por oxidación. El nitruro de silicio y el carburo de silicio, por ejemplo, son estables frente a la oxidación en aire hasta 1400 y 1500 °C, mientras que los óxidos cerámicos no reaccionan con oxígeno, porque ya están totalmente oxidados. Puesto que las cerámicas son menos densas que el acero, son materiales ligeros y resistentes a altas temperaturas que resultan atractivos para sustituir partes metálicas en aviones, vehículos espaciales y motores de automóvil.

Por desgracia, las cerámicas son frágiles, como sabe cualquier persona que haya dejado caer una taza de café. La fragilidad, la dureza, la rigidez y el alto punto de fusión de las cerámicas son consecuencia de fuertes enlaces químicos. Por ejemplo, en el carburo de silicio hay una red covalente que cristaliza con la estructura del diamante (figura 21.21). Cada átomo de Si está unido tetraédricamente a cuatro átomos de C, y cada átomo de C está unido tetraédricamente a cuatro átomos de Si. Los fuertes enlaces covalentes, altamente direccionales (D_{Si-C} = 435 kJ/mol), evitan que se deslicen entre sí los planos de

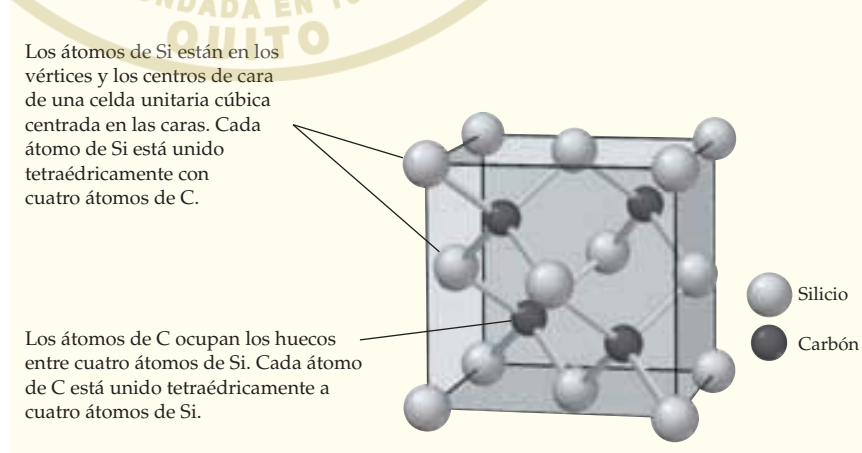


FIGURA 21.21
Una celda unitaria de la forma cúbica del carburo de silicio, SiC. El cristal no puede deformarse bajo esfuerzo porque los enlaces son fuertes y muy direccionales.

átomos cuando el sólido se somete a un esfuerzo por carga o impacto. El resultado es que el sólido no se logra deformar para aliviar el esfuerzo. Mantiene su forma hasta cierto punto, pero entonces los enlaces ceden repentinamente y el material falla de manera catastrófica cuando el esfuerzo llega a cierto valor umbral. Los óxidos cerámicos, en los que los enlaces son principalmente iónicos, se comportan de modo similar. En contraste, los metales se pueden deformar bajo esfuerzos, porque sus planos de cationes metálicos logran deslizarse con facilidad en el mar de electrones (sección 21.4). El resultado es que los metales se abollan, pero las cerámicas se quiebran.

El procesamiento de la cerámica es la serie de pasos que se siguen desde la materia prima hasta la obtención del objeto cerámico terminado, lo que es importante para determinar la fuerza y la resistencia del producto a la fractura. Con frecuencia, el procesamiento se inicia con un polvo fino, que se combina con un aglomerante orgánico, luego se moldea, se compacta y por último se *sinteriza* a temperaturas de 1300 a 2000 °C. La **sinterización**, que sucede por debajo del punto de fusión, es un proceso en el que se sueldan entre sí las partículas de polvo sin fundirse por completo. Durante la sinterización, los granos de cristal crecen y aumenta la densidad del material al desaparecer los espacios huecos entre las partículas. Por desgracia, las impurezas y los huecos remanentes llegan a causar grietas microscópicas que hacen fallar al material sometido a un esfuerzo. Por lo anterior, es importante reducir las impurezas y los huecos al mínimo, partiendo de polvos finos de alta pureza que se puedan compactar fuertemente antes de sinterizarlos.

Un método para preparar esos polvos es el **método sol-gel**, donde un polvo de óxido metálico se sintetiza partiendo de un alcóxido metálico; este último es un compuesto derivado de un metal y un alcohol. Por ejemplo, en la síntesis de titania (TiO_2), a partir de etóxido de titanio, $Ti(OCH_2CH_3)_4$, la materia prima $Ti(OCH_2CH_3)_4$ se prepara por reacción de cloruro de titanio(IV) con etanol y amoniaco en disolución de benceno:

$$TiCl_4 + 4\,HOCH_2CH_3 + 4\,NH_3(g) \xrightarrow{C_6H_6} Ti(OCH_2CH_3)_4 + 4\,NH_4Cl(s)$$

Etanol — Etóxido de titanio

A continuación, el $Ti(OCH_2CH_3)_4$ puro se disuelve en un disolvente orgánico adecuado y se le agrega agua, para que se efectúe una reacción de *hidrólisis:*

$$Ti(OCH_2CH_3)_4 + 4\,H_2O \xrightarrow{\text{Disolución}} Ti(OH)_4(s) + 4\,HOCH_2CH_3$$

En esta reacción se rompen los enlaces Ti–OCH_2CH_3, se forman enlaces Ti–OH y se regenera el etanol. El $Ti(OH)_4$ origina una dispersión coloidal llamada *sol*, formada por partículas extremadamente finas cuyo diámetro sólo es de 0.001 a 0.1 μm. Con reacciones posteriores, se eliminan moléculas de agua y se forman puentes de oxígeno entre los átomos de Ti:

$$(HO)_3Ti{-}O{-}H \;+\; H{-}O{-}Ti(OH)_3 \longrightarrow (HO)_3Ti{-}O{-}Ti(OH)_3 + H_2O$$

Como todos los grupos OH pueden participar en esta reacción, las partículas del sol se unen entre sí en una red tridimensional de puentes de oxígeno, y el sol se convierte en un material más rígido, gelatinoso, llamado *gel*. El agua y el disolvente restantes se eliminan calentando el gel, con lo que se obtiene el TiO_2 como un polvo fino, formado por partículas de gran pureza de diámetro menor que 1 μm (figura 21.22).

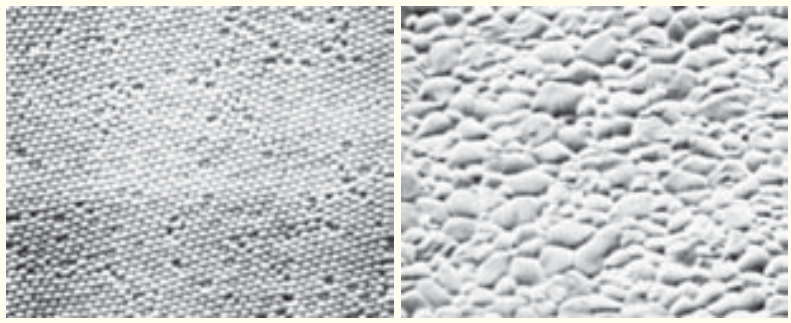


FIGURA 21.22
Micrografías electrónicas de polvo de titania formado por partículas de TiO_2 densamente empacadas, con diámetro menor de 1 μm (izquierda), y la cerámica densa obtenida al sinterizar al polvo (derecha). El polvo se preparó con el método sol-gel.

Los óxidos cerámicos tienen muchos usos importantes. Por ejemplo, la alúmina es el material a elegir para fabricar aislantes de bujías de encendido, por su alta resistencia eléctrica y mecánica, alta estabilidad térmica y baja reactividad química. Como la alúmina no es tóxica, pero sí esencialmente inerte en los sistemas biológicos, se usa para formar coronas dentales y las cabezas de caderas artificiales. También se emplea como sustrato en tarjetas de circuitos electrónicos.

En el campo militar, las cerámicas tienen muchos usos, por ser ligeras y poseer la suficiente resistencia para romper y desviar balas y otros proyectiles. Por ejemplo, un blindaje para el cuerpo, que antes se hacía de acero (densidad, 7.86 g/cm^3), hoy se fabrica con materiales cerámicos ligeros como carburo de boro (densidad, 2.50 g/cm^3). El empleo de tableros de blindaje de cerámicas ligeras, en vez de acero, en vehículos y aviones de combate ha aumentado su facilidad de maniobra y disminuido su consumo de combustible.

EJEMPLO RESUELTO 21.4

SÍNTESIS DEL SUPERCONDUCTOR 1-2-3 POR HIDRÓLISIS DE UNA MEZCLA DE ETÓXIDOS METÁLICOS

El superconductor cerámico 1-2-3 es $YBa_2Cu_3O_7$ y se ha sintetizado con el método sol-gel a partir de una mezcla estequiométrica de etóxido de itrio, etóxido de bario y etóxido de cobre(II) en un disolvente orgánico adecuado. El óxido producido, antes de ser calentado en oxígeno, tiene la fórmula $YBa_2Cu_3O_{6.5}$. Escriba una ecuación balanceada para la hidrólisis de la mezcla estequiométrica de etóxidos metálicos.

ESTRATEGIA

Primero, determine las fórmulas químicas de los etóxidos metálicos y a continuación una ecuación balanceada para la reacción de esa mezcla con el agua.

SOLUCIÓN

El ligante etóxido es el anión del etanol, $HOCH_2CH_3$; su carga es 1−. Como el itrio es un elemento del grupo 3B y su número de oxidación es 3+, la fórmula del etóxido de itrio debe ser $Y(OCH_2CH_3)_3$. De igual modo, como el bario (en el grupo 2A) y el cobre(II) tienen número de oxidación 2+, las fórmulas del etóxido de bario y etóxido de cobre serán $Ba(OCH_2CH_3)_2$ y $Cu(OCH_2CH_3)_2$, respectivamente.

La hidrólisis del $Y(OCH_2CH_3)_3$, que rompe los enlaces $Y–OCH_2CH_3$ y forma enlaces Y–OH, requiere una molécula de H_2O por cada ligante etóxido:

$$Y(OCH_2CH_3)_3 + 3\,H_2O \longrightarrow Y(OH)_3 + 3\,HOCH_2CH_3$$

De igual modo, por hidrólisis del $Ba(OCH_2CH_3)_2$ y del $Cu(OCH_2CH_3)_2$, se producen $Ba(OH)_2$ y $Cu(OH)_2$, respectivamente:

$$Ba(OCH_2CH_3)_2 + 2\,H_2O \longrightarrow Ba(OH)_2 + 2\,HOCH_2CH_3$$

$$Cu(OCH_2CH_3)_2 + 2\,H_2O \longrightarrow Cu(OH)_2 + 2\,HOCH_2CH_3$$

Como los tres etóxidos metálicos están presentes en una relación 1:2:3 en la síntesis del superconductor, es posible decir que la fórmula del producto de la hidrólisis es $Y(OH)_3 \cdot 2Ba(OH)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ o $YBa_2Cu_3(OH)_{13}$. Entonces, la reacción de hidrólisis requiere 13 moléculas de H_2O por cada 13 ligantes OCH_2CH_3, por lo que la ecuación balanceada es:

$$Y(OCH_2CH_3)_3 + 2\,Ba(OCH_2CH_3)_2 + 3\,Cu(OCH_2CH_3)_2 + 13\,H_2O \longrightarrow YBa_2Cu_3(OH)_{13} + 13\,HOCH_2CH_3$$

El posterior calentamiento del $YBa_2Cu_3(OH)_{13}$ elimina agua y convierte la mezcla de hidróxidos metálicos al óxido $YBa_2Cu_3O_{6.5}$, el cual se oxida a $YBa_2Cu_3O_7$ por calentamiento en O_2 gaseoso.

PROBLEMA 21.10 Los vidrios de sílice, que se usan en lentes, espejos de láser y otros componentes ópticos, se pueden preparar con el método sol-gel. Un paso del proceso es la hidrólisis del $Si(OCH_3)_4$. Escriba una ecuación balanceada para esta reacción.

PROBLEMA 21.11 Los cristales del óxido cerámico titanato de bario, $BaTiO_3$, tienen un arreglo asimétrico de iones, lo cual hace que los cristales tengan momento dipolar. Esos materiales se llaman ferroeléctricos y se usan para fabricar varios dispositivos electrónicos. El titanato de bario se puede preparar con el método sol-gel, que consiste en la hidrólisis de una mezcla de alcóxidos metálicos. Escriba una ecuación balanceada para la hidrólisis de una mezcla 1:1 de isopropóxido de bario e isopropóxido de titanio, luego explique de qué manera se convierte el sol en $BaTiO_3$. (El ligante isopropóxido es el anión del alcohol isopropílico, $HOCH(CH_3)_2$, llamado también alcohol de frotar.)

21.9 MATERIALES COMPUESTOS

En la sección anterior vimos que las cerámicas son frágiles y proclives a romperse. Se pueden fortalecer y hacer más tenaces si se mezcla el polvo cerámico, antes de sinterizarlo, con fibras de un segundo material cerámico, como el carbón, el boro o el carburo de silicio. El material híbrido que resulta se llama **cerámica compuesta;** en él se combinan las mejores propiedades de ambos componentes. Un ejemplo es el material compuesto formado por granos finos de alúmina, reforzados con fibras de carburo de silicio, que son partículas diminutas en forma de fibra que miden 0.5 μm de diámetro por 50 μm de longitud aproximadamente, y son muy fuertes por ser monocristales. La alúmina reforzada con carburo de silicio se ha utilizado, por consiguiente, en la elaboración de herramientas de corte de alta velocidad para aceros muy duros.

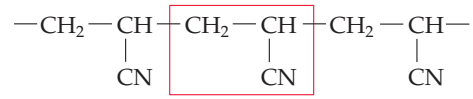
¿En qué forma esas fibras aumentan la dureza y la resistencia a la fractura de un material compuesto? En primer lugar, las fibras tienen gran resistencia en dirección de su eje, porque la mayoría de los enlaces químicos están alineados en esa dirección. En segundo lugar, hay varias formas en las que las fibras llegan a evitar que se propaguen grietas diminutas hasta el punto que causen la fractura del material. Las fibras logran desviar grietas y evitar que se muevan limpiamente en una dirección, además de hacer que surjan puentes en las grietas para mantener unidos los dos lados de una grieta.

La alúmina reforzada con carburo de silicio es un material compuesto en el que las fibras y la matriz que las rodea son cerámicas. Sin embargo, hay otros materiales compuestos en los que las dos fases son de materiales de tipos distintos. Como ejemplos están los **materiales compuestos de cerámica y metal**, o **cermets**, como aluminio metálico reforzado con fibra de boro, y los **materiales compuestos de cerámica-polímero**, como boro/epoxi y carbono/epoxi. (*Epoxi* es una resina epóxica formada por moléculas orgánicas de cadena larga.) Esos materiales son muy usados en aplicaciones aeroespaciales y militares, por sus altas relaciones entre resistencia y peso. Por ejemplo, el aluminio reforzado con boro es un material estructural ligero que se usa en transbordadores espaciales, mientras las cubiertas de boro/epoxi y carbono/epoxi se utilizan en aviones militares. El mayor empleo de materiales compuestos en aviones comerciales podría dar como resultado ahorros del 20% al 30% en peso, con los correspondientes ahorros de combustible, lo que en total ahorraría un 30% en los costos de operación de una aerolínea. Los materiales compuestos de carbono/epoxi también sirven para fabricar equipos deportivos resistentes y ligeros como palos de golf, raquetas de tenis, cañas de pescar y bicicletas.



▲ La cubierta del avión B-2, de tecnología avanzada, es un material compuesto resistente y liviano que contiene fibras de carbono.

Las fibras cerámicas que se usan en los materiales compuestos suelen prepararse con métodos de alta temperatura. La fibra de carbono (grafito), por ejemplo, puede prepararse por descomposición térmica de fibras de poliacrilonitrilo, una molécula orgánica de cadena larga que también se utiliza para fabricar las fibras textiles de Orlón:



Poliacrilonitrilo

Unidad que se repite

En la etapa final del proceso de varios pasos, el carbono en la fibra se convierte en grafito por calentamiento a temperaturas entre 1400 y 2500 °C. De igual modo, la fibra de carburo de silicio se prepara calentando fibras que contengan moléculas de cadena larga con átomos de silicio y carbono alternados:



Unidad que se repite

PROBLEMA 21.12 Indique si cada uno de estos materiales compuestos es una cerámica-cerámica, cerámica-metal o cerámica-polímero:

a) Cobalto/carburo de tungsteno
b) Carburo de silicio/zirconia
c) Nitruro de boro/epoxi
d) Carburo de boro/titanio

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Nanotecnología

Imagine un mundo de computadoras súper rápidas, televisores baratos de pantalla grande, sensores que mejoran la seguridad nacional y medicamentos que se dirigen a las células cancerosas para destruirlas con efectos secundarios mínimos. Éstos son sólo unos cuantos desarrollos tecnológicos que podrían surgir de la *nanotecnología*, una de las áreas más activas en la investigación científica actual.

La nanotecnología es el estudio y la producción de materiales y estructuras con dimensiones entre 1 nm y 100 nm; un nanómetro es la milésima parte de una millonésima de un metro (1 nm = 10^{-9} m). A los materiales cuya dimensión cae en el intervalo de 1 a 100 nm se les llama nanocapas; aquellos con dos dimensiones, nanotubos o nanoalambres; con tres, nanopartículas. La nanotecnología es una empresa multidisciplinaria de crecimiento explosivo que abarca los campos de la química, la física, la biología, la medicina, la ciencia de los materiales, las ciencias ambientales y la ingeniería.

Para apreciar el tamaño extremadamente pequeño de los nanomateriales, ayuda el considerar que 1 nm es el ancho de cuatro átomos de H colocados lado a lado, una milésima de la longitud de una bacteria típica y aproximadamente 50,000 veces menor que el diámetro de un cabello humano. Por su tamaño diminuto, las nanopartículas poseen propiedades únicas. Tienden a contar con puntos de fusión bajos, distintos colores y mayor reactividad que los materiales macizos. Por ejemplo, las nanopartículas de oro son rojas y químicamente reactivas, mientras que el metal macizo es amarillo e inerte. Los menores puntos de fusión y la mayor reactividad de las nanopartículas son consecuencia de que una parte apreciable de los átomos en una nanopartícula están en la superficie, por lo que se encuentran unidos menos fuertemente que los que están en el interior del sólido macizo; en una partícula de 5 nm, aproximadamente el 30% de sus átomos está en la superficie.

Como las nanopartículas tienen dimensiones intermedias entre las de los átomos individuales y los sólidos del mismo material, tienen también propiedades electrónicas intermedias. Recuerde que los átomos y las moléculas pequeñas poseen niveles discretos y cuantizados de energía (secciones 5.9, 7.13 y 7.14), mientras que los metales sólidos y los semiconductores poseen bandas anchas de niveles de energía (secciones 21.4 y 21.5). Esta diferencia se debe a que los electrones en los átomos están confinados en un volumen muy pequeño, mientras que en los sólidos se encuentran deslocalizados en todo el cristal. Para las nanopartículas sólidas, la distancia entre los niveles de energía aumenta a medida que disminuye el tamaño de la nanopartícula.

Un efecto electrónico particularmente notable se ve en los llamados *puntos cuánticos*, los cuales son nanopartículas semiconductoras de 1 a 10 nm de diámetro que sólo contienen de cientos a decenas de miles de átomos. Cuando se irradia un punto cuántico con luz ultravioleta, emite luz visible con una longitud de onda que depende del tamaño de la nanopartícula. Por ejemplo, una partícula de seleniuro de cadmio de 3 nm emite luz verde a 520 nm, en tanto que una partícula de 5.5 nm de la misma sustancia emite luz roja a 620 nm. Con nanopartículas de distintos tamaños de una misma sustancia, se pueden emitir todos los colores del arco iris; la longitud de onda de la luz emitida disminuye del rojo a la parte violeta del espectro a medida que decrece el tamaño de la partícula.

El color, como vimos en las secciones 5.9 y 20.10, se debe a transiciones electrónicas. Cuando se irradia un punto cuántico con luz ultravioleta, se excita un electrón de la banda de valencia a un nivel de energía que queda dentro de la banda de conducción. Después, el electrón sufre una transición de la parte inferior de la banda de conducción hasta la parte superior de la banda de valencia. Esa transición produce un fotón visible, cuya energía es aproximadamente igual al ancho de la banda prohibida. Cuanto menor sea la partícula, mayores serán la banda prohibida y el cambio del color de la luz emitida, del rojo al violeta.

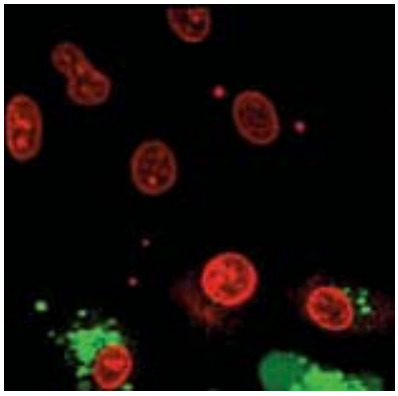
Gracias a sus propiedades ópticas distintivas, los puntos cuánticos pueden tener numerosas aplicaciones. Por ejemplo, es posible modificar químicamente la superficie de un punto cuántico, fijándole una molécula orgánica que se dirija y se enlace con una biomolécula específica, como el ADN o una proteína. Los puntos cuánticos modificados son



▲ Nanopartículas de oro de 15 nm, color vino en disolución (izquierda) y una barra de oro macizo (derecha).



▲ El color de estas nanopartículas semiconductoras, llamados puntos cuánticos, varía del rojo al violeta a medida que disminuye el tamaño de las nanopartículas.



▲ Al excitarlas con luz, las nanopartículas que contienen un quelato de rutenio generan una forma de oxígeno muy reactiva, letal para las células cancerosas de las ratas. Las células muertas se indican en rojo, y las células vivas en verde.

miles de veces menores que las células humanas y llegan a penetrar a las membranas celulares. Cuando se unen a una biomolécula y se irradian con luz ultravioleta, sirven como sensores o marcadores fluorescentes para esa biomolécula en particular; el color de la luz emitida depende del tamaño del punto cuántico. Entonces, al irradiar puntos cuánticos de diferentes tamaños y modificaciones en su superficie con una sola fuente luminosa, se puede detectar, rastrear y generar una imagen a colores de varias biomoléculas distintas dentro de una célula, todo de manera simultánea. En la actualidad se consiguen en el comercio puntos cuánticos para aplicaciones biomédicas.

Varios tipos de nanopartículas, incluyendo puntos cuánticos, se investigan como armas potenciales en la lucha contra el cáncer. Por ejemplo, es posible modificar las nanopartículas fijándoles anticuerpos que se dirijan y unan a receptores en el exterior de las membranas de células cancerosas, pero con poca afinidad hacia las membranas de células saludables. Por su tamaño pequeño, las nanopartículas logran entrar a las células cancerosas atravesando sus membranas. La fijación previa de nanopartículas en los agentes de contraste para imágenes de resonancia magnética (IRM), como por ejemplo los iones paramagnéticos Gd^{3+}, aumenta considerablemente la calidad de esas imágenes y permitirá la detección del cáncer en sus primeras etapas, las más susceptibles de curación.

Aunque la aplicación de las nanopartículas contra el cáncer en humanos todavía es un proyecto a futuro, ya se realizan aplicaciones de éstas. Por ejemplo, las nanopartículas de óxido metálico se usan mucho en las pantallas solares y en los cosméticos, en la fabricación de telas resistentes a las manchas, de pinturas repelentes al polvo y en recubrimientos para ventanas que se autolimpian. Los nanotubos de carbono se utilizan como varillas de refuerzo y para aumentar la resistencia de los materiales estructurales compuestos (composites), en tanto que las nanopartículas de oro son eficaces como catalizadores altamente selectivos de oxidación.

PROBLEMA 21.13 Se desea rastrear los movimientos de dos proteínas en el interior de una célula. A la proteína A se le fija un punto cuántico que emite luz amarilla y a la proteína B, un punto cuántico de la misma sustancia, que emite luz azul. ¿Cuál punto cuántico es más grande? Explique por qué.

PROBLEMA 21.14 Calcule el porcentaje de átomos que están en la superficie de una nanopartícula cúbica, si el diámetro de los átomos es de 250 pm y la longitud de la arista de la partícula es

a) 5.0 nm **b)** 10 nm

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

RESUMEN

La mayoría de los metales se encuentran como **minerales** en la naturaleza: silicatos, carbonatos, óxidos, sulfuros, fosfatos y cloruros, que forman las rocas de la corteza terrestre. El tipo de mineral en el que se encuentra un metal depende del lugar del metal en la tabla periódica. Los minerales de los cuales se producen los metales de manera económica se llaman **menas**.

La **metalurgia** se refiere a la ciencia y tecnología de la extracción de los metales a partir de sus menas y comprende tres pasos: **1.** concentración y tratamiento químico para separar al mineral de sus impurezas, llamadas **ganga**; **2.** reducción del mineral para obtener el metal libre, y **3.** refinación o purificación del metal. En el primer paso se usan procesos como **flotación** y **tostación**. El método de reducción (tostación, reducción química o electrólisis) depende de la actividad del metal. El paso de refinación consiste en destilación, purificación química (por ejemplo, el **proceso Mond** para el níquel) o la electrorrefinación.

El hierro se produce en altos hornos, reduciendo al óxido de hierro con CO. Se agrega piedra caliza ($CaCO_3$) que se descompone en CaO, la cual reacciona con SiO_2 y otras impurezas de óxidos ácidos para dar origen a una **escoria** fundida (principalmente $CaSiO_3$), que se separa del hierro fundido en el fondo del horno. El hierro se convierte en acero por el **proceso básico de oxígeno**, que elimina impurezas como Si, P, S y la mayor parte de C elementales.

Para describir los metales se usan dos modelos de enlace: el **modelo del mar de electrones** que representa al metal como un arreglo de cationes metálicos inmersos en un mar de electrones de valencia, deslocalizados y móviles, que funcionan como pegamento electrostático. En la teoría de orbitales moleculares para los metales, que también se conoce como **teoría de bandas**, los electrones de valencia deslocalizados ocupan un vasto número de niveles de energía de orbitales moleculares, tan cercanos entre sí que se combinan y originan una banda casi continua. Ambas teorías explican propiedades como maleabilidad, ductilidad, así como alta conductividad eléctrica y térmica, pero la teoría de bandas explica mejor cómo el número de electrones de valencia afecta propiedades como punto de fusión y dureza.

La teoría de bandas también explica las propiedades eléctricas de los metales, los aislantes y los semiconductores. Los materiales con bandas parcialmente llenas son conductores metálicos, mientras que los materiales que sólo poseen bandas totalmente llenas son aislantes eléctricos. En los aislantes, los orbitales moleculares de enlace, llamados **banda de valencia**, y los orbitales moleculares de antienlace, llamados **banda de conducción**, están separados en su energía por una **banda prohibida** grande. En los **semiconductores**, la banda prohibida es menor, por lo que pocos electrones tienen la energía suficiente para ocupar la banda de conducción. La banda de valencia y la de conducción parcialmente llenas que resultan producen una conductividad pequeña. La conductividad puede aumentarse por **dopaje**: adición de una impureza de un elemento del grupo 5A a un elemento del grupo 4A, que forma un **semiconductor tipo *n***, o agregando una impureza de un elemento del grupo 3A a un elemento del grupo 4A, con lo cual se obtiene un **semiconductor tipo *p***. Los semiconductores dopados son componentes esenciales en los dispositivos electrónicos modernos de estado sólido, como los **diodos, diodos emisores de luz (LEDs), láseres de diodo, celdas fotovoltaicas (solares)** y **transistores**.

Un **superconductor** es un material que pierde toda su resistencia eléctrica a una temperatura menor que un valor característico llamado **temperatura de transición superconductora, T_c**. Un ejemplo de superconductor es el $YBa_2Cu_3O_7$ (T_c = 90 K). Por debajo de su T_c, un superconductor logra hacer levitar un imán, debido al efecto Meissner.

Las **cerámicas** son sólidos inorgánicos, no metálicos y no moleculares. Las **cerámicas avanzadas** modernas incluyen óxidos cerámicos como Al_2O_3 y $YBa_2Cu_3O_7$, así como cerámicos no óxidos como SiC y Si_3N_4. En general, las cerámicas se funden a altas temperaturas, además de que son más ligeras, más rígidas, más duras y más resistentes al desgaste y a la corrosión que los metales. Un método para la obtención de cerámicas es el **método sol-gel**, que consiste en la hidrólisis de un alcóxido metálico. La dureza y la resistencia a la fractura de las cerámicas se pueden aumentar preparando **cerámicas compuestas,** materiales híbridos como el Al_2O_3/SiC, donde los granos finos de Al_2O_3 están reforzados por fibras de SiC. Entre otros tipos de materiales compuestos, están los **composites de cerámica-metal** y **cerámica-polímero**.

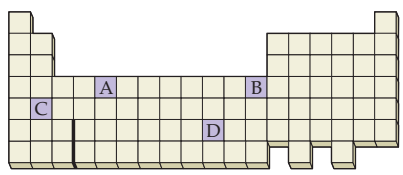
TÉRMINOS CLAVE

aleación *867*
alto horno *870*
banda de conducción *877*
banda de valencia *877*
banda prohibida *877*
celda fotovoltaica (solar) *883*
cerámica *887*
cerámica compuesta *891*
cerámicas avanzadas *887*
composite de cerámica-metal (cermet) *891*
composite de cerámica-polímero *891*
diodo *880*
diodo emisor de luz (LED) *881*
dopaje *879*
escoria *871*
flotación *868*
ganga *867*
láser de diodo *883*
mena *866*
metalurgia *867*
método sol-gel *889*
mineral *866*
modelo del mar de electrones *873*
proceso básico de oxígeno *872*
proceso Mond *870*
semiconductor *877*
semiconductor tipo *n* *8769*
semiconductor tipo *p* *879*
sinterización *889*
superconductor *884*
temperatura de transición superconductora, T_c *884*
teoría de bandas *874*
tostación *868*
transistor *884*

PROBLEMAS DE CONCEPTOS CLAVE

Los problemas 21.1 a 21.14 están en el capítulo

21.15 Observe la ubicación de los elementos A, B, C y D en la siguiente tabla periódica:



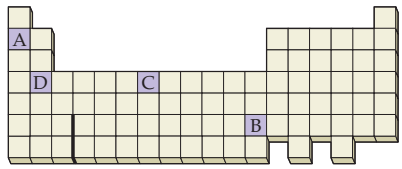
Sin ver la figura 21.2, indique si es probable que esos elementos estén en la naturaleza en forma de carbonatos, óxidos, sulfuros o no combinados. Explique por qué.

21.16 Entre los métodos de reducción en el proceso de obtención de metales a partir de sus menas están: *i*) tostación de un sulfuro metálico, *ii*) reducción química de un óxido metálico y *iii*) electrólisis. El método preferido depende del valor de $E°$ para la media reacción de reducción $M^{n+}(ac) + ne^- \rightarrow M(s)$.

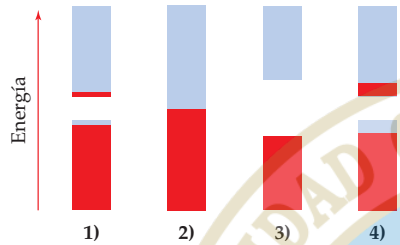
a) ¿Cuál método es adecuado para los metales con los valores de $E°$ más negativos?

b) ¿Cuál método es adecuado para metales con los valores de $E°$ más positivos?

c) ¿Cuál método es adecuado para los metales A, B, C y D en la siguiente tabla periódica?



21.17 Las siguientes figuras muestran las poblaciones electrónicas de las bandas de niveles de energía de orbitales moleculares para cuatro materiales diferentes:

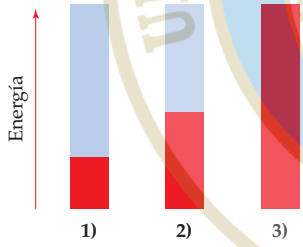


a) Clasifique cada material como aislante, semiconductor o metal.

b) Ordene los cuatro materiales por conductividad eléctrica creciente. Explique su respuesta.

c) Indique si la conductividad de cada material aumenta o disminuye cuando se incrementa la temperatura.

21.18 Las siguientes figuras muestran las poblaciones electrónicas de las bandas $s-d$ compuestas para tres metales de transición diferentes:

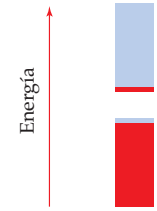


a) ¿Cuál metal tiene el punto de fusión más alto? Explique por qué.

b) ¿Cuál metal tiene el menor punto de fusión? Explique por qué.

c) Ordene los metales por dureza creciente. Explique su respuesta.

21.19 La siguiente figura representa la población electrónica de las bandas de energía de niveles de energía de orbitales moleculares para el silicio elemental:



a) Identifique la banda de valencia, la banda de conducción y la banda prohibida.

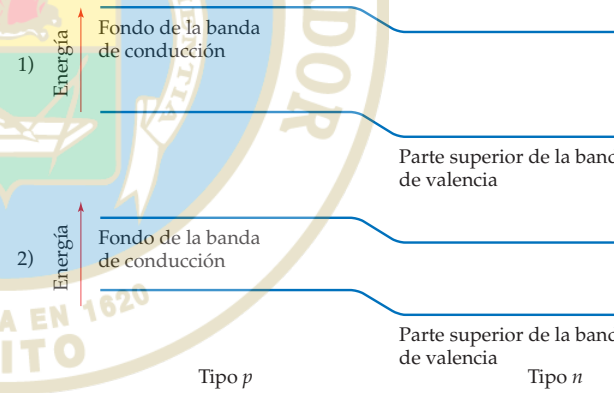
b) Con un dibujo, muestre cómo cambia la población electrónica cuando el silicio se dopa con galio.

c) Con un dibujo, indique cómo cambia la población electrónica cuando el silicio se dopa con arsénico.

d) Compare la conductividad eléctrica de las muestras de silicio dopado con la del silicio puro. Explique las diferencias.

21.20 Dibuje un esquema de las poblaciones electrónicas de las bandas de niveles de energía de orbitales moleculares para el carbono elemental (diamante), el silicio, el germanio, el estaño gris y el estaño blanco. (Los datos de banda prohibida están en la tabla 21.3.) Sus esquemas deben mostrar cómo varían las poblaciones de las distintas bandas al cambiar al elemento del grupo 4A.

21.21 Las figuras 1) y 2) son diagramas de niveles de energía para dos LEDs diferentes. Un LED emite luz roja y el otro, luz azul. ¿Cuál emite roja y cuál azul? Explique por qué.



PROBLEMAS POR SECCIONES

Fuentes de los elementos metálicos (sección 21.1)

21.22 Mencione tres metales que se encuentren en la naturaleza como minerales en forma de óxidos.

21.23 Indique tres metales que se encuentren en la naturaleza en forma no combinada (nativa).

21.24 Ubique los siguientes metales en la tabla periódica e indique si es probable que se encuentren en la naturaleza como óxidos, sulfuros o en estado nativo:

a) Cobre **b)** Zirconio
c) Paladio **d)** Bismuto

21.25 Localice los siguientes metales en la tabla periódica e indique si es probable que se encuentren en la naturaleza como óxidos, sulfuros o en estado nativo:

a) Vanadio **b)** Plata
c) Rodio **d)** Hafnio

21.26 Explique por qué los primeros metales de transición están en la naturaleza como óxidos, pero los últimos se presentan como sulfuros.

21.27 Explique por qué el hierro se encuentra en la naturaleza como óxido, pero el calcio se encuentra como carbonato.

21.28 Indique el nombre de los minerales que contienen a los siguientes compuestos:
a) Fe_2O_3 **b)** PbS
c) TiO_2 **d)** $CuFeS_2$

21.29 Escriba las fórmulas químicas de los siguientes minerales:
a) Cinabrio **b)** Bauxita
c) Esfalerita **d)** Cromita

Metalurgia (sección 21.2)

21.30 Describa el proceso de flotación para concentrar una mena de sulfuro y explique por qué ese proceso no funcionaría bien para concentrar una mena de óxido metálico.

21.31 El galio es un componente minoritario de la bauxita, $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, y, como el aluminio, forma un óxido anfótero, Ga_2O_3. Explique cómo es posible que con el proceso Bayer se separe el Ga_2O_3 del Fe_2O_3, que también está presente en la bauxita. Escriba una ecuación iónica neta balanceada para la reacción.

21.32 El cinc, el cadmio y el mercurio se encuentran en la naturaleza como menas de sulfuro. Los valores de $E°$ para la media reacción de reducción $M^{2+}(ac) + 2\ e^- \rightarrow M(s)$ son -0.76 V para M = Zn, -0.40 V para M = Cd y $+0.85$ V para M = Hg. Explique por qué al tostar la esfalerita (ZnS) se obtiene ZnO, pero al tostar cinabrio (HgS) se obtiene mercurio elemental. ¿Qué producto espera usted al tostar CdS?

21.33 El cinc metálico se produce reduciendo ZnO con coque, mientras el magnesio metálico se produce por electrólisis de $MgCl_2$ fundido. Vea los potenciales de reducción estándar en el apéndice D y explique por qué el magnesio no se puede preparar con el método que se usa para el cinc.

21.34 Complete y balancee cada una de las siguientes ecuaciones:
a) $V_2O_5(s) + Ca(s) \rightarrow$ **b)** $PbS(s) + O_2(g) \rightarrow$
c) $MoO_3(s) + H_2(g) \rightarrow$ **d)** $MnO_2(s) + Al(s) \rightarrow$
e) $MgCl_2(l) \xrightarrow{\text{Electrólisis}}$

21.35 Complete y balancee cada una de las siguientes ecuaciones:
a) $Fe_2O_3(s) + H_2(g) \rightarrow$ **b)** $Cr_2O_3(s) + Al(s) \rightarrow$
c) $Ag_2S(s) + O_2(g) \rightarrow$ **d)** $TiCl_4(g) + Mg(l) \rightarrow$
e) $LiCl(l) \xrightarrow{\text{Electrólisis}}$

21.36 Con los datos del apéndice B, calcule $\Delta H°$ y $\Delta G°$ para la tostación de la esfalerita, ZnS:

$$2\ ZnS(s) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ ZnO(s) + 2\ SO_2(g)$$

Explique por qué $\Delta H°$ y $\Delta G°$ tienen valores diferentes, y también explique el signo de $(\Delta H° - \Delta G°)$.

21.37 Con los datos termodinámicos del apéndice B, calcule $\Delta H°$ y $\Delta G°$ para la tostación del cinabrio, HgS:

$$HgS(s) + O_2(g) \longrightarrow Hg(l) + SO_2(g)$$

Explique por qué $\Delta H°$ y $\Delta G°$ tienen valores diferentes, y también explique el signo de $(\Delta H° - \Delta G°)$.

21.38 El ferrocromo, una aleación de hierro y cromo, se usa para fabricar acero inoxidable y se produce reduciendo la cromita ($FeCr_2O_6$) con coque:

$$FeCr_2O_4(s) + 4\ C(s) \longrightarrow \underbrace{Fe(s) + 2\ Cr(s)}_{\text{Ferrocromo}} + 4\ CO(g)$$

a) ¿Cuántos kilogramos de cromo se pueden obtener con la reacción de 236 kg de cromita con un exceso de coque?
b) ¿Cuántos litros de monóxido de carbono, a 25 °C y 740 mm Hg, se obtienen como subproducto?

21.39 En un paso del proceso industrial de producción de cobre a partir de la calcopirita ($CuFeS_2$), el sulfuro de cobre(I) fundido se reduce con una corriente de aire caliente:

$$Cu_2S(l) + O_2(g) \longrightarrow 2\ Cu(l) + SO_2(g)$$

a) ¿Cuántos kilogramos de Cu_2S deben reducirse para obtener la producción mundial anual de cobre, que es de aproximadamente 1.4×10^{10} kg?
b) ¿Cuántos litros de SO_2 en condiciones TPE se obtienen como subproducto?
c) Si todo el SO_2 escapara a la atmósfera y se convirtiera en H_2SO_4, ¿cuántos kilogramos de este ácido habría en la lluvia?

21.40 El níquel, usado en la fabricación de acero inoxidable, se puede purificar por electrorrefinación. La cuba electrolítica tiene un ánodo de níquel impuro, un cátodo de níquel puro y una disolución acuosa de sulfato de níquel(II), como electrólito. ¿Cuántos kilogramos de níquel se pueden refinar en 8.00 h si la corriente que pasa por la cuba se mantiene constante en 52.5 A?

21.41 El cobre puro que se usa en los conductores eléctricos se obtiene por electrorrefinación. ¿Cuántas horas se requieren para transferir 7.50 kg de cobre de un ánodo de cobre impuro a un cátodo de cobre puro si la corriente que pasa por la celda electrolítica se mantiene constante en 40.0 A?

Hierro y acero (sección 21.3)

21.42 Escriba una ecuación balanceada para la reacción total que sucede en un alto horno cuando la mena de hierro se reduce a hierro metálico. Indique cuál es el agente oxidante y cuál el reductor.

21.43 ¿Cuál es el papel del coque en el proceso comercial de producción de hierro? Escriba ecuaciones balanceadas de las reacciones químicas relevantes.

21.44 ¿Qué es la escoria y cuál es su papel en el proceso industrial de producción de hierro?

21.45 ¿Por qué se agrega piedra caliza al alto horno en el proceso industrial de producción de hierro? Escriba ecuaciones balanceadas para las reacciones químicas relevantes.

21.46 Describa brevemente el proceso básico de oxígeno. Escriba ecuaciones balanceadas para las reacciones relevantes.

21.47 ¿Por qué se forma escoria en el proceso básico de oxígeno? Escriba ecuaciones balanceadas de las reacciones relevantes.

21.48 Cuando se reduce mena de hierro en un alto horno, algo de las impurezas de SiO_2 también se reducen por su reacción con carbón y producen silicio elemental y monóxido de carbono. El silicio se vuelve a oxidar en el proceso básico de oxígeno y el SiO_2 que resulta reacciona con el CaO, formando escoria, que a continuación se separa del acero fundido. Escriba ecuaciones balanceadas de las tres reacciones donde interviene el SiO_2.

21.49 En un alto horno, algo de la impureza de $CaSO_4$ presente en la mena de hierro es reducida por el carbón y forma azufre elemental y monóxido de carbono. Después, el azufre se oxida en el proceso básico de oxígeno y el producto reacciona con CaO formando escoria fundida. Escriba ecuaciones balanceadas para las reacciones.

Enlace en los metales (sección 21.4)

21.50 El potasio metálico cristaliza en estructura cúbica centrada en el cuerpo. Dibuje una celda unitaria y trate de electrónica una estructura electrónica de puntos para el enlace del átomo central de K con sus átomos de K vecinos más cercanos. ¿Cuál es el problema?

21.51 Describa el modelo del mar de electrones para los enlaces en el cesio metálico. El cesio tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo.

21.52 ¿Cómo se explican la maleabilidad y la ductilidad de los metales con el modelo del mar de electrones?

21.53 ¿Cómo se explican las conductividades eléctrica y térmica de los metales con el modelo del mar de electrones?

21.54 El cesio metálico es muy suave y el tungsteno metálico es muy duro. Explique esta diferencia usando el modelo del mar de electrones.

21.55 El sodio se funde a 98 °C y el magnesio se funde a 649 °C. Explique el mayor punto de fusión del magnesio usando el modelo del mar de electrones.

21.56 ¿Por qué la teoría de orbitales moleculares para los metales se llama teoría de bandas?

21.57 Dibuje un diagrama de niveles de energía de orbital molecular que muestre la población de la banda 4*s* para el potasio metálico.

21.58 ¿Cómo se explica la conductividad eléctrica de los metales con la teoría de bandas?

21.59 Los materiales con bandas parcialmente llenas son conductores metálicos y los materiales con bandas totalmente llenas son aislantes eléctricos. Explique por qué la población de bandas afecta la conductividad.

21.60 Dibuje un diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares para el berilio metálico y muestre la población de los orbitales moleculares en los dos siguientes casos:

a) Las bandas 2*s* y 2*p* están muy separadas en energía.

b) Las bandas 2*s* y 2*p* se traslapan en su energía.

¿Cuál diagrama concuerda con que el berilio tenga una gran conductividad eléctrica? Explique por qué.

21.61 Dibuje un diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares para el calcio metálico y muestre la población de los orbitales moleculares para los dos siguientes casos:

a) Las bandas 4*s* y 3*d* están muy separadas en su energía.

b) Las bandas 4*s* y 3*d* se traslapan en su energía.

¿Cuál diagrama concuerda con que el calcio tiene una gran conductividad eléctrica? Explique por qué.

21.62 Los puntos de fusión de los elementos de transición de la segunda serie aumentan desde 1522 °C, para el itrio, hasta 2623 °C, para el molibdeno, pero después decrecen hasta 321 °C para el cadmio. Explique esa tendencia usando la teoría de bandas.

21.63 El cobre tiene un valor de dureza en la escala de Mohs de 3 y el hierro de 5. Use la teoría de bandas para explicar por qué el cobre es más blando que el hierro.

Semiconductores y sus aplicaciones (secciones 21.5 y 21.6)

21.64 Defina qué es un semiconductor y dé tres ejemplos.

21.65 Indique qué quiere decir cada uno de los siguientes términos:

a) Banda de valencia **b)** Banda de conducción

c) Banda prohibida **d)** Dopaje

21.66 Dibuje las bandas de niveles de energía de orbital molecular y la población electrónica para:

a) Un semiconductor **b)** Un aislante eléctrico

Explique por qué un semiconductor tiene la mayor conductividad eléctrica.

21.67 Dibuje las bandas de niveles de energía de orbital molecular y la población electrónica para:

a) Un semiconductor **b)** Un conductor metálico

Explique por qué un semiconductor tiene la menor conductividad eléctrica.

21.68 ¿Cómo cambia la conductividad eléctrica de un semiconductor al aumentar el tamaño de la banda prohibida? Explique por qué.

21.69 ¿Cómo cambia la conductividad eléctrica de un semiconductor cuando aumenta la temperatura? Explique por qué.

21.70 Explique qué es un semiconductor tipo *n* y dé un ejemplo. Dibuje un diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares y muestre la población de la banda de valencia y de la banda de conducción para un semiconductor tipo *n*.

21.71 Explique qué es un semiconductor tipo *p* y dé un ejemplo. Dibuje un diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares y muestre la población de la banda de valencia y de la banda de conducción para un semiconductor tipo *p*.

21.72 Explique por qué el germanio dopado con fósforo tiene mayor conductividad eléctrica que el germanio puro.

21.73 Explique por qué el silicio dopado con galio tiene mayor conductividad eléctrica que el silicio puro.

21.74 Diga si los siguientes semiconductores son tipo *n* o tipo *p*:

a) Si dopado con In

b) Ge dopado con Sb

c) Sn gris dopado con As

21.75 Indique si los siguientes semiconductores son de tipo *n* o de tipo *p*:

a) Ge dopado con As

b) Ge dopado con B

c) Si dopado con Sb

21.76 Ordene los siguientes materiales por conductividad eléctrica creciente:

a) Cu **b)** Al_2O_3

c) Fe **d)** Ge puro

e) Ge dopado con In

21.77 Ordene los siguientes materiales por conductividad eléctrica creciente:

a) Sn gris puro **b)** Sn gris dopado con Sb

c) NaCl **d)** Ag

e) Si puro

21.78 Explique la forma en que un diodo convierte la corriente alterna en corriente directa.

21.79 Un LED produce luz sólo cuando están conectados los semiconductores tipo *n* y tipo *p* a las terminales correctas de una batería. Explique por qué no se produce luz si se invierten las conexiones en la batería.

21.80 ¿Cuáles son las diferencias principales entre un LED y una celda fotovoltaica?

21.81 ¿En qué se parecen los LEDs y los láseres de diodo, y en qué son diferentes?

21.82 ¿Cuál es la longitud de onda y cuál el color de la luz emitida por un LED de GaP_xAs_{1-x} con una banda prohibida de 193 kJ/mol? (Véase la figura 20.26, página 845, para la relación entre longitud de onda y color.)

21.83 ¿Qué banda prohibida se necesita para que un LED produzca luz azul con una longitud de onda de 470 nm?

Superconductores (sección 21.7)

21.84 ¿Cuáles son las dos propiedades más características de un superconductor?

21.85 El $YBa_2Cu_3O_7$ es un superconductor por debajo de su T_c de 90 K y un conductor metálico arriba de los 90 K. Elabore una gráfica aproximada de la resistencia eléctrica en función de la temperatura para el $YBa_2Cu_3O_7$.

21.86 Compare la estructura y las propiedades de los superconductores cerámicos, como el $YBa_2Cu_3O_7$, con las de aquellos basados en el fullereno, como el Rb_3C_{60}.

21.87 Observe la figura 21.17 e identifique los números de coordinación de los átomos de Cu, Y y Ba.

Cerámicas y materiales compuestos (secciones 21.8 y 21.9)

21.88 ¿Qué es una cerámica y qué propiedades distinguen a una cerámica de un metal?

21.89 Indique la diferencia entre los enlaces de las cerámicas y los enlaces en los metales.

21.90 ¿Por qué las cerámicas son más resistentes al desgaste que los metales?

21.91 ¿Por qué los óxidos cerámicos son más resistentes a la corrosión que los metales?

21.92 El nitruro de silicio (Si_3N_4) es una cerámica para altas temperaturas, útil para fabricar componentes de motores de combustión; es un sólido de red covalente en el que cada átomo de Si está unido con cuatro átomos de N y cada átomo de N está unido a tres átomos de Si. Explique por qué el nitruro de silicio es más frágil que un metal como el cobre.

21.93 La magnesia (MgO) se usa como aislante en calentadores eléctricos y tiene una estructura cúbica centrada en las caras, como la del NaCl. Dibuje una celda unitaria de la estructura del MgO y explique por qué el MgO es más frágil que el magnesio metálico.

21.94 ¿En qué consiste el proceso de obtención de las cerámicas?

21.95 Describa qué sucede cuando se sinteriza un polvo cerámico.

21.96 Describa las diferencias entre un sol y un gel.

21.97 ¿Cuál es la diferencia entre una reacción de hidrólisis y la reacción que sucede cuando un sol se convierte en gel?

21.98 La zirconia (ZrO_2), un óxido cerámico excepcionalmente resistente, se ha usado para fabricar cuchillos muy afilados. Escriba una ecuación balanceada para la hidrólisis del isopropóxido de zirconio en el método sol-gel para preparar polvos de zirconia. El ligante isopropóxido es el anión del alcohol isopropílico, $HOCH(CH_3)_2$.

21.99 El óxido de cinc es una cerámica semiconductora con la que se hacen *varistores* (resistores variables). Escriba una ecuación balanceada para la hidrólisis del etóxido de cinc en el método sol-gel para preparar polvos de ZnO.

21.100 Describa las reacciones que se efectúan cuando un sol de $Si(OH)_4$ se transforma en gel. ¿Cuál es la fórmula de la cerámica que se obtiene cuando se seca y sinteriza el gel?

21.101 Describa las reacciones que suceden cuando un sol de $Y(OH)_3$ se transforma en gel. ¿Cuál es la fórmula química de la cerámica que se obtiene cuando el gel se seca y se sinteriza?

21.102 El polvo de nitruro de silicio se puede preparar mediante la reacción entre el vapor de tetracloruro de silicio y amoniaco gaseoso. El subproducto es cloruro de hidrógeno gaseoso. Escriba una ecuación balanceada para esta reacción.

21.103 El boro, que se usa en materiales compuestos, se deposita sobre un alambre de tungsteno cuando éste se calienta eléctricamente en presencia de vapor de tricloruro de boro e hidrógeno gaseoso. Escriba una ecuación balanceada para la reacción.

21.104 Explique por qué los materiales compuestos de grafito y resina epóxica son buenos para fabricar raquetas de tenis y palos de golf.

21.105 Explique por qué la alúmina reforzada con carburo de silicio es más resistente y fuerte que la alúmina pura.

PROBLEMAS DEL CAPÍTULO

21.106 Imagine un planeta con una atmósfera que contiene O_2 y SO_2, pero sin CO_2. Indique la composición química de los minerales que esperaría encontrar para los metales alcalinotérreos en ese planeta.

21.107 Los superconductores con valores de T_c superiores a 77 K son de especial interés. ¿Qué tiene de particular el valor 77 K?

21.108 ¿Qué propiedades de los metales se explican mejor con la teoría de bandas que con el modelo del mar de electrones?

21.109 El tungsteno es duro y tiene un punto de fusión muy alto (3422 °C) y el oro es suave y tiene un punto de fusión relativamente bajo (1064 °C). ¿Concuerdan mejor estos hechos con el modelo del mar de electrones o con el modelo de orbitales moleculares (teoría de bandas)? Explique por qué.

21.110 Explique por qué la entalpía de evaporación del vanadio (460 kJ/mol) es mucho mayor que la del cinc (114 kJ/mol).

21.111 Indique si cada uno de los siguientes materiales es conductor metálico, semiconductor tipo *n*, semiconductor tipo *p* o aislante eléctrico:

a) MgO
b) Si dopado con Sb
c) Estaño blanco
d) Ge dopado con Ga
e) Acero inoxidable

21.112 El arseniuro de galio, material con que se fabrican impresoras láser y reproductores de discos compactos, tiene una banda prohibida de 130 kJ/mol. El GaAs, ¿es un conductor metálico, un semiconductor o un aislante eléctrico? ¿Con qué elemento del grupo 4A es isoelectrónico el GaAs? (Las sustancias isoelectrónicas tienen el mismo número de electrones.) Dibuje un diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares para el GaAs y muestre la población de las bandas.

21.113 Un lote de 3.4×10^3 kg de hierro colado contiene un 0.45% en masa de fósforo como impureza. En la conversión del hierro colado en acero, por el proceso básico de oxígeno, el fósforo se oxida a P_4O_{10}, el cual reacciona entonces con el CaO y se elimina como escoria.

a) Escriba ecuaciones balanceadas para la oxidación del P_4 y para la formación de la escoria.
b) ¿Cuántos kilogramos de CaO se requieren para reaccionar con todo el P_4O_{10}?

21.114 El superconductor $YBa_2Cu_3O_7$ se puede sintetizar con el método sol-gel a partir de una mezcla estequiométrica de etóxidos metálicos. ¿Cuántos gramos de $Y(OCH_2CH_3)_3$ y cuántos de $Ba(OCH_2CH_3)_2$ se necesitan para que reaccionen con 75.4 g de $Cu(OCH_2CH_3)_2$ y un exceso de agua? Suponiendo que el rendimiento es del 100%, ¿cuántos gramos de $YBa_2Cu_3O_7$ se obtienen?

21.115 La conductividad ¿aumenta, disminuye o permanece igual cuando

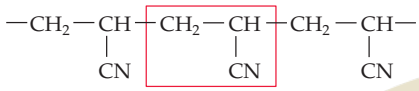
a) El InP de tipo *n* se dopa con Cd? Explique por qué.
b) El InP de tipo *p* se dopa con Se? Explique por qué.

21.116 La mullita, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ es una cerámica de alta temperatura que puede usarse en motores de combustión y fabricarse con el método sol-gel.

a) Escriba una ecuación balanceada para la formación del sol por hidrólisis de una mezcla estequiométrica de etóxido de aluminio y tetraetoxisilano, $Si(OCH_2CH_3)_4$.
b) Describa las reacciones por las que el sol se convierte en gel.
c) ¿Qué pasos adicionales se requieren para convertir el gel en el producto cerámico?

21.117 El vidrio de los anteojos fotocrómicos se considera un nanocompuesto porque contiene diminutas partículas de halogenuro de plata, de diámetro menor a 10 nm. El vidrio se oscurece y se vuelve menos transparente en la intemperie a la luz solar, pero regresa a su transparencia original en interiores, donde hay menos luz. ¿Cómo pueden suceder esos cambios reversibles?

21.118 Las moléculas pequeñas con dobles enlaces C=C, llamadas monómeros, pueden unirse entre sí y formar moléculas de cadena larga llamadas polímeros. Por ejemplo, el acrilonitrilo, $H_2C{=}CHCN$, se polimeriza en condiciones adecuadas y forma el poliacrilonitrilo, una materia prima común en la producción de las fibras de carbono que se usan en los materiales compuestos.



Unidad que se repite

Poliacrilonitrilo

a) Dibuje estructuras electrónicas de puntos para el acrilonitrilo y el poliacrilonitrilo, e indique cómo el reacomodo de electrones puede formar el polímero.

b) Use las energías de disociación de enlace de la tabla 7.1 para calcular ΔH por unidad de $CH_2{=}CHCN$ en la conversión de acrilonitrilo en poliacrilonitrilo. Esa reacción ¿es exotérmica o endotérmica?

21.119 El seleniuro de cinc (ZnSe) dopado con Ga tiene algunos átomos de Ga sustituyendo a átomos de Zn, por lo que es un semiconductor tipo *n*. Dibuje un diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares para el ZnSe dopado, indique la población de las bandas y explique por qué al sustituir con Ga se produce un semiconductor tipo *n*.

21.120 Imagine un material hipotético formado por un arreglo unidimensional infinito de iones hidruro (H^-).

a) Demuestre cómo podría formarse una banda de orbitales moleculares a partir de orbitales atómicos individuales y explique por qué este material debería ser un aislante eléctrico.

b) Si algunos de los iones hidruros del material anterior se sustituyeran con átomos neutros de hidrógeno, el material "dopado" resultante debería ser un mejor conductor eléctrico. Dibuje un diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares para el material dopado, muestre la población de la banda y explique por qué el material dopado puede conducir la electricidad.

c) ¿Diría usted que el material dopado es tipo *n* o tipo *p*? Explique por qué.

21.121 El tamaño pequeño de los teléfonos celulares se debe al uso de complicados semiconductores de arseniuro de galio (GaAs), en vez de los semiconductores a base de silicio.

a) Dibuje un diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares para el GaAs y muestre la población de las bandas.

b) Explique por qué aumenta la conductividad del GaAs a medida que aumenta la temperatura.

c) ¿Aumenta o disminuye la conductividad del GaAs puro cuando se dopa con i) Zn o ii) Si? Explique por qué.

PROBLEMAS DE CONCEPTOS MÚLTIPLES

21.122 Se analizó hierro en una muestra de 0.3249 g de acero inoxidable disolviéndola en ácido sulfúrico y titulando el Fe^{2+} en la disolución resultante con $K_2Cr_2O_7$ 0.01854 M. Si se necesitaron 38.89 mL de la disolución de $K_2Cr_2O_7$ para llegar al punto de equivalencia, ¿cuál es el porcentaje en masa de hierro en el acero?

21.123 La luz roja de un diodo láser de 3.0 mW, con 660 nm de longitud de onda, incide sobre una celda solar.

a) ¿Cuántos fotones por segundo emite el láser? (1 W = 1 J/s)

b) ¿Cuánta corriente, en amperes, pasa por el circuito de la celda solar si todos los fotones se absorben en ella y cada fotón produce un electrón?

21.124 El mineral wustita es un óxido de hierro no estequiométrico, con fórmula empírica Fe_xO, donde x es un número un poco menor que 1. La wustita se puede considerar como un FeO en el que algunos sitios de Fe están vacíos. Su densidad es de 5.75 g/cm^3, tiene una celda unitaria cúbica de 431 pm de lado y sus átomos de oxígeno tienen el arreglo cúbico centrado en las caras.

a) ¿Cuál es el valor de x en la fórmula Fe_xO?

b) De acuerdo con la fórmula del inciso a), ¿cuál es el estado de oxidación promedio del Fe?

c) Cada átomo de Fe en la wustita puede estar en el estado de oxidación 2+ o 3+. ¿Qué porcentaje de los átomos de Fe están en el estado de oxidación 3+?

d) Si se usan rayos X con una longitud de onda de 70.93 pm, ¿con qué ángulo se observaría la difracción de tercer orden en los planos de los átomos que coinciden con las caras de las celdas unitarias? Difracción de tercer orden significa que el valor de n en la ecuación de Bragg es igual a 3.

e) La wustita es un óxido de hierro(II) semiconductor, en el que algo del Fe^{2+} se ha sustituido por Fe^{3+}. ¿Se debe considerar semiconductor tipo *n* o tipo *p*? Explique por qué.

21.125 A altas temperaturas, el coque reduce a las impurezas de sílice en el mineral de hierro y forma silicio elemental:

$$SiO_2(s) + 2\,C(s) \longrightarrow Si(s) + 2\,CO(g)$$

a) Con los datos del apéndice B, calcule los valores de $\Delta H°$, $\Delta S°$ y $\Delta G°$ para esta reacción a 25 °C.

b) ¿La reacción es endotérmica o exotérmica?

c) Explique el signo del cambio de entropía.

d) ¿Es espontánea la reacción a 25 °C y 1 atm de presión de CO?

e) Suponiendo que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ no dependen de la temperatura, estime la temperatura a la que la reacción se vuelve espontánea a 1 atm de presión de CO.

21.126 El proceso Mond para purificar níquel consiste en la reacción del níquel impuro con monóxido de carbono a unos 150 °C para obtener tetracarbonilo de níquel. Este compuesto se descompone después en níquel puro a 230 °C:

$$Ni(s) + 4\,CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$$
$$\Delta H^\circ = -160.8\ kJ;\ \Delta S^\circ = -410\ J/K$$

Los valores de ΔH° y ΔS° son a 25 °C, pero son relativamente independientes de la temperatura, y se pueden usar a 150 °C y 230 °C.

a) Calcule ΔG° y la constante de equilibrio K_p a 150 °C.

b) Calcule ΔG° y la constante de equilibrio K_p a 230 °C.

c) ¿Por qué esta reacción tiene un valor negativo grande de ΔS°? Demuestre que el cambio de ΔG°, al aumentar la temperatura, es consistente con un valor negativo de ΔS°.

d) Demuestre que el cambio de K_p, al aumentar la temperatura, concuerda con un valor negativo de ΔH°.

21.127 La figura 21.5 indica que el carbono reacciona con dióxido de carbono y forma monóxido de carbono a altas temperaturas:

$$C(s) + CO_2(g) \longrightarrow 2\,CO(g)$$

a) Con los datos termodinámicos del apéndice B, calcule la presión total y las concentraciones molares de CO y CO_2 a 500 °C en un recipiente de 50.00 L, que al principio contiene 100.0 g de CO_2 y un exceso de carbono sólido. Suponga que la mezcla de reacción alcanzó el equilibrio y que ΔH° y ΔS° son independientes de la temperatura.

b) Calcule la presión total y las concentraciones de equilibrio a 1000 °C.

c) Use ΔH° y ΔS° para explicar por qué las concentraciones aumentan o disminuyen al incrementarse la temperatura.

21.128 La cromita de cinc ($ZnCr_2O_4$), que se usa para fabricar cintas magnéticas para grabadoras de casete, se puede preparar por descomposición térmica del $(NH_4)_2Zn(CrO_4)_2$. Los otros productos de reacción son N_2 y vapor de agua.

a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción.

b) ¿Cuántos gramos de $ZnCr_2O_4$ se pueden preparar a partir de 10.36 g de $(NH_4)_2Zn(CrO_4)_2$?

c) ¿Cuántos litros de subproductos gaseosos se obtienen a 292 °C y 745 mm Hg?

d) El $ZnCr_2O_4$ tiene la estructura cúbica del espinel, formada por un conjunto cúbico de empaquetamiento compacto (cúbico centrado en las caras) de iones O^{2-} con iones Zn^{2+} en huecos tetraédricos rodeados por cuatro iones O^{2-} y iones Cr^{3+} en huecos octaédricos rodeados por seis iones O^{2-}. Los huecos tetraédricos y octaédricos son como los del K_3C_{60} (véase la figura 21.20). ¿Qué fracción de cada uno de los dos tipos de huecos está ocupada?

e) Dibuje un diagrama de nivel de energía del campo cristalino orbital *d* para el ion Cr^{3+} en el $ZnCr_2O_4$. ¿Cuál es el color que esperaría para este compuesto? Explique por qué. ¿El Zn^{2+} contribuye a dar ese color? Explique por qué.

21.129 Los superconductores de fulleruro de metales alcalinos, M_3C_{60}, tienen un arreglo cúbico de empaquetamiento compacto (cúbico centrado en las caras) de aniones C_{60}^{3-} casi esféricos, con los cationes M^+ en los huecos entre los iones C_{60}^{3-}. Los huecos son de dos tipos: octaédricos, rodeados octaédricamente por seis iones C_{60}^{3-}, y tetraédricos, rodeados tetraédricamente por cuatro iones C_{60}^{3-}.

a) Esquematice la estructura tridimensional de una celda unitaria.

b) ¿Cuántos iones C_{60}^{3-}, huecos octaédricos y huecos tetraédricos, hay por celda unitaria?

c) Especifique coordenadas fraccionarias para todos los huecos octaédricos y tetraédricos. (Las coordenadas fraccionarias son fracciones de las longitudes de los lados de las celdas unitarias. Por ejemplo, un hueco en el centro de una celda unitaria tiene las coordenadas fraccionarias $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.)

d) El radio de un ion C_{60}^{3-} es de unos 500 pm. Suponiendo que los iones C_{60}^{3-} están en contacto a lo largo de las diagonales de las caras de la celda unitaria, calcule los radios de los huecos octaédricos y tetraédricos.

e) Los radios iónicos del Na^+, K^+ y Rb^+ son 97, 133 y 147 pm, respectivamente. ¿Cuáles de esos iones cabrán en los huecos octaédricos y tetraédricos? ¿Cuáles iones cabrán sólo si se expande la red de iones C_{60}^{3-}?

21.130 Un nanotubo de carbono de pared sencilla se puede considerar como una sola lámina de grafito enrollada formando un cilindro (figura 10.27b, página 385). Calcule cantidades número de átomos de C en un nanotubo de pared sencilla, de 1.0 mm de longitud y 1.08 nm de diámetro. La longitud del enlace C–C es de 141.5 pm.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

CAPÍTULO

22

Química nuclear



▲ Aquí es donde alguna vez terminará el combustible nuclear agotado: el Cementerio Nacional de Desechos Nucleares, que se ubica en Yucca Mountain, Nevada, Estados Unidos.

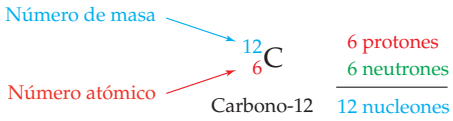
CONTENIDO

22.1 Reacciones nucleares y sus características
22.2 Reacciones nucleares y radiactividad
22.3 Velocidades de decaimiento radiactivo
22.4 Estabilidad nuclear
22.5 Cambios de energía durante las reacciones nucleares
22.6 Fisión y fusión nucleares
22.7 Transmutación nuclear
22.8 Detección y medición de la radiactividad
22.9 Efectos biológicos de la radiación
22.10 Aplicaciones de la química nuclear
Interludio: El origen de los elementos químicos

Cuando el metano (CH_4) se quema en oxígeno, se recombinan los átomos de C, H y O para formar CO_2 y H_2O, pero siguen siendo átomos de C, H y O. Cuando reacciona el NaCl acuoso con $AgNO_3$ acuoso, se precipita AgCl sólido de la disolución, pero los iones Ag^+ y Cl^- permanecen. De hecho, en todas las reacciones descritas hasta ahora, sólo cambian los *enlaces* entre los átomos; las identidades químicas de los átomos mismos permanecen inalteradas. Pero quien lea los periódicos o vea las noticias en la TV sabe que los átomos *pueden* cambiar y que con frecuencia dan como resultado la conversión de un elemento en otro. Las armas atómicas, la energía nuclear y el gas radón radiactivo en nuestros hogares son temas de importancia social, en los cuales interviene la **química nuclear**, que es el estudio de las propiedades y las reacciones de los núcleos atómicos.

22.1 REACCIONES NUCLEARES Y SUS CARACTERÍSTICAS

En la sección 2.5 se explicó que un átomo se caracteriza por su número atómico, Z, y su número de masa, A. El número atómico, que se escribe como subíndice a la izquierda del símbolo del elemento, expresa el número de cargas nucleares (protones). El número de masa, que se escribe como superíndice a la izquierda del símbolo del elemento, indica el número total de partículas nucleares o **nucleones**, término general para señalar tanto protones (p) como neutrones (n). Por ejemplo, el isótopo más abundante del carbono cuenta con seis protones y seis neutrones, lo cual hace un total de 12 nucleones.



Los átomos con números atómicos idénticos, pero diferentes números de masa, se conocen como *isótopos*, mientras que el núcleo de determinado isótopo se llama **núclido**. Hay 13 isótopos conocidos del carbono, dos de ellos son los más comunes (^{12}C y ^{13}C); otro, el carbono (^{14}C), se produce en pequeñas cantidades en la atmósfera superior por la acción de los neutrones de los rayos cósmicos sobre el ^{14}N. Los 10 isótopos restantes del carbono se han producido artificialmente. Sólo los dos más comunes son estables por tiempo indefinido; los otros 11 sufren **reacciones nucleares** espontáneas, que transforman

sus núcleos. Por ejemplo, el carbono 14 se descompone lentamente para formar el nitrógeno 14 más un electrón, proceso que se puede escribir en la forma

$$^{14}_{6}\text{C} \longrightarrow {}^{14}_{7}\text{N} + {}^{0}_{-1}\text{e}$$

Note que el electrón se escribe en la forma $^{0}_{-1}\text{e}$, donde el índice 0 muestra que la masa de un electrón es esencialmente cero, comparada con la de un protón o un neutrón, mientras el subíndice -1 señala que la carga es -1.

Las reacciones nucleares, como el decaimiento espontáneo del ^{14}C, se diferencian de las reacciones químicas en varias formas:

- Una reacción *nuclear* implica un cambio en el núcleo de un átomo, que en general produce un elemento distinto. En contraste, una reacción *química* sólo consiste en un cambio de distribución de los electrones externos en torno al átomo, por lo que nunca cambia el núcleo mismo ni se produce un elemento diferente.
- Los diferentes isótopos de un elemento tienen, en esencia, el mismo comportamiento en las reacciones químicas, pero con frecuencia presentan comportamientos totalmente distintos en las reacciones nucleares.
- La rapidez de una reacción nuclear no se ve afectada por un cambio en la temperatura o la presión, tampoco por la adición de un catalizador.
- En esencia, la reacción nuclear de un átomo es igual, independientemente de si el átomo está en un compuesto químico o en forma elemental.
- El cambio de energía que acompaña a una reacción nuclear es mucho mayor que el que acompaña a una reacción química. Por ejemplo, la transformación nuclear de 1.0 g de uranio-235 libera 8.2×10^7 kJ de energía, mientras que la combustión química de 1.0 g de metano sólo desprende 56 kJ.

22.2 REACCIONES NUCLEARES Y RADIACTIVIDAD

Desde 1896 se sabe que muchos núclidos son **radiactivos**: en forma espontánea emiten radiación. Los primeros estudios de los núcleos radiactivos o **radionúclidos**, realizados en 1897 por el físico neozelandés Ernest Rutherford, demostraron que hay tres tipos comunes de radiación, con propiedades muy diferentes: *alfa* (α), *beta* (β) y *gamma* (γ), con los nombres de las tres primeras letras del alfabeto griego.

Radiación alfa (α)

Con el sencillo experimento que muestra la figura 22.1, Rutherford encontró que la **radiación** α consiste en una corriente de partículas que son repelidas por un electrodo de carga positiva, y atraídas por un electrodo con carga negativa, además de que tienen una

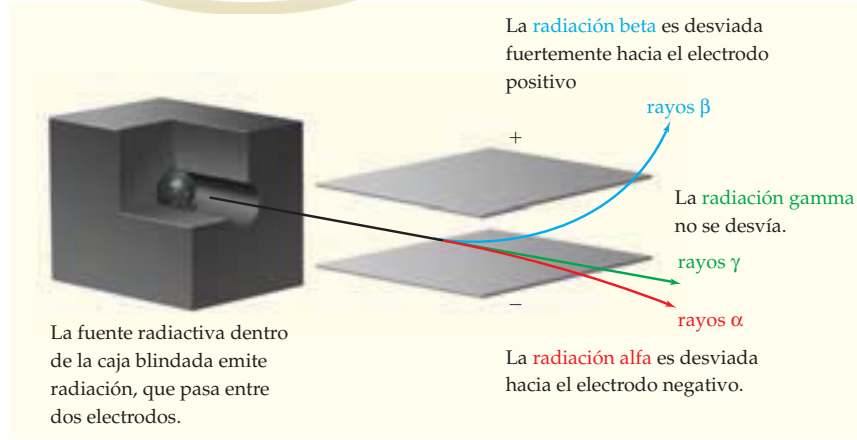
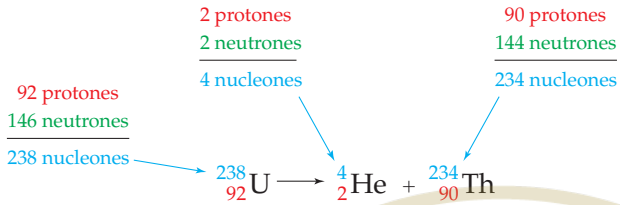


FIGURA 22.1
Efecto de un campo eléctrico sobre las radiaciones α, β y γ.

relación carga-masa que las identifica como núcleos de helio, $^{4}_{2}He^{2+}$. De esta forma, las partículas alfa están formadas por dos protones y dos neutrones.

Como la emisión de una partícula α de un núcleo da como resultado la pérdida de dos protones y dos neutrones, el número de masa del núcleo se reduce en 4, mientras el número atómico se reduce en 2. La emisión alfa es particularmente común en los isótopos radiactivos pesados o **radioisótopos**. Por ejemplo, el uranio-238 emite de manera espontánea una partícula α y forma torio 234.

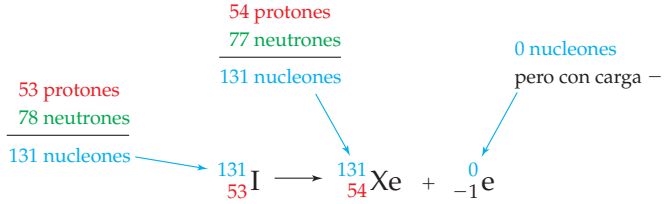


Observe cómo se escribe la ecuación del decaimiento radiactivo del uranio-238. La ecuación no se balancea en el sentido químico acostumbrado, porque los tipos de núcleos no son iguales en ambos lados de la flecha. En vez de ello, una **ecuación nuclear** está balanceada cuando las sumas de los nucleones son iguales en ambos lados de la ecuación, en tanto que las sumas de las cargas en los núcleos y en cualquier partícula elemental (protones, neutrones y electrones) son iguales en ambos lados. En el decaimiento del $^{238}_{92}U$ para formar $^{4}_{2}He$ y $^{234}_{90}Th$, por ejemplo, hay 238 nucleones y 92 cargas nucleares en ambos lados de la ecuación nuclear.

También observe que sólo nos interesan las cargas de las partículas elementales y las de los núcleos cuando se escriben las ecuaciones nucleares y no las cargas en los átomos. Así, la partícula α se escribe en la forma $^{4}_{2}He$, y no $^{4}_{2}He^{2+}$, en tanto que el torio, que resulta del decaimiento radiactivo del $^{238}_{92}U$, se escribe como $^{234}_{90}Th$, no como $^{234}_{90}Th^{2-}$. No se toman en cuenta las cargas iónicas, porque son irrelevantes en la desintegración nuclear y pronto desaparecen. El ion $^{4}_{2}He^{2+}$ de inmediato adquiere dos electrones en donde llegue, para dar lugar a un átomo de helio neutro; el ion $^{234}_{90}Th^{2-}$ de inmediato cede dos electrones a lo que esté tocando, con lo que se produce un átomo neutro de torio.

Radiación beta (β)

Los trabajos posteriores de Rutherford, a finales del siglo XIX, demostraron que la **radiación β** consiste en una corriente de partículas que son atraídas hacia un electrodo positivo (figura 22.1) y repelidas por un electrodo negativo; tienen una relación carga-masa que las identifica como electrones, $^{0}_{-1}e$ o β^{-}. La emisión beta se produce cuando un neutrón dentro del núcleo decae de manera espontánea en un protón más un electrón, que entonces es expulsado. El núcleo producido posee el mismo número de masa que el núcleo inicial, porque un neutrón se ha convertido en un protón, pero tiene un número atómico mayor por el protón recién creado. Un ejemplo es la reacción del ^{131}I para formar ^{131}Xe:



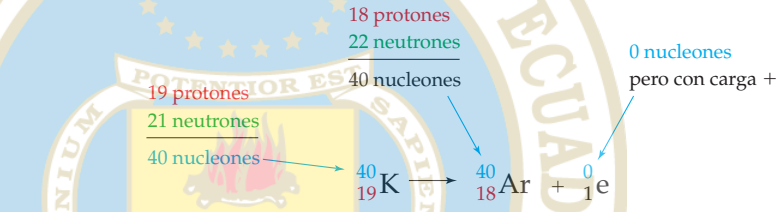
Al representar la partícula β emitida en la forma $^{0}_{-1}e$ en la ecuación nuclear, queda claro el balanceo de cargas de la reacción nuclear. El subíndice en el núcleo $^{131}_{53}I$, al lado izquierdo de la ecuación (53), está balanceado por la suma de los dos subíndices del lado derecho $(54 - 1 = 53)$.

Radiación gamma (γ)

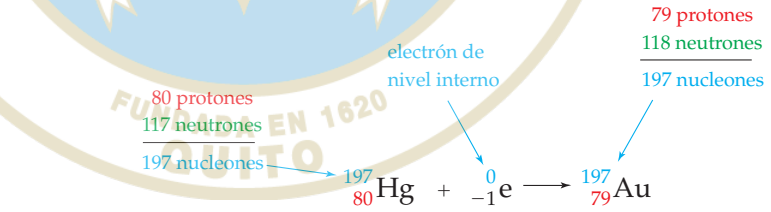
La **radiación gamma (γ)** no es afectada por campos eléctricos (figura 22.1) y no tiene masa, sólo es radiación electromagnética de muy alta energía, por lo que su longitud de onda es muy corta ($\lambda = 10^{-11}$ a 10^{-14} m). En términos modernos, diríamos que la radiación γ está formada por una corriente de fotones de alta energía. Casi siempre la radiación gamma acompaña a las emisiones α y β como mecanismo de liberación de energía, aunque con frecuencia no se indica al escribir ecuaciones nucleares, porque no cambia el número de masa ni el número atómico del núcleo producido.

Emisión de positrones y captura de electrones

Además de las radiaciones α, β y γ, también se efectúan otros dos tipos frecuentes de proceso de decaimiento radiactivo: *emisión de positrones* y *captura de electrones*. La **emisión de positrón** se efectúa cuando, en el núcleo, un protón se convierte en un neutrón más un *positrón*, ${}^{0}_{1}e$ o β^{+}, que es expulsado; es una partícula que llega a concebirse como un "electrón positivo". Un positrón posee la misma masa que un electrón, pero su carga es opuesta. El resultado de la emisión de un positrón es una disminución del número atómico del núcleo producido, aunque sin modificar el número de masa. Por ejemplo, el potasio-40 emite positrones y forma argón-40, una reacción nuclear importante en la geología para fechar rocas. Observe de nuevo que la suma de los dos subíndices, en el lado derecho de la ecuación nuclear (18 + 1 = 19), es igual al subíndice del núcleo ${}^{40}_{19}K$, en el lado izquierdo.



La **captura de electrón** es un proceso en el que un núcleo captura un electrón de un nivel interno, con lo que un protón se convierte en un neutrón. El número de masa del núcleo producto no cambia, pero el número atómico disminuye en 1, igual que en la emisión de un positrón. La conversión del mercurio-197 en oro-197 es un ejemplo:



Las características de las diversas clases de procesos de decaimiento radiactivo se resumen en la tabla 22.1.

TABLA 22.1 Resumen de los procesos de decaimiento radiactivo

Proceso	Símbolo	Cambio de número atómico	Cambio de número de masa	Cambio de número de neutrones
Emisión alfa	${}^{4}_{2}He$ o α	−2	−4	−2
Emisión beta	${}^{0}_{-1}e$ o β^{-}	+1	0	−1
Emisión gamma	${}^{0}_{0}\gamma$ o γ	0	0	0
Emisión de positrones	${}^{0}_{1}e$ o β^{+}	−1	0	+1
Captura de electrones	C. E.	−1	0	+1

EJEMPLO RESUELTO 22.1

BALANCEO DE ECUACIONES NUCLEARES

Escriba ecuaciones nucleares balanceadas para cada uno de los siguientes procesos:

a) Emisión alfa de curio-242: $^{242}_{96}\text{Cm} \rightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + \text{?}$

b) Emisión beta de magnesio-28: $^{28}_{12}\text{Mg} \rightarrow {}^{0}_{-1}\text{e} + \text{?}$

c) Emisión de positrones de xenón-118: $^{118}_{54}\text{Xe} \rightarrow {}^{0}_{1}\text{e} + \text{?}$

ESTRATEGIA

La clave para escribir ecuaciones nucleares es asegurarse de que el número de nucleones sea igual en ambos lados de la ecuación, y de que el número de cargas nucleares positivas sea el mismo.

SOLUCIÓN

a) En la emisión α, el número de masa disminuye en 4 y el número atómico en 2, por lo que se forma plutonio −238: $^{242}_{96}\text{Cm} \rightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{238}_{94}\text{Pu}$

b) En la emisión β, el número de masa no cambia, pero el número atómico aumenta en 1, por lo que surge aluminio −28: $^{28}_{12}\text{Mg} \rightarrow {}^{0}_{-1}\text{e} + {}^{28}_{13}\text{Al}$

c) En la emisión de positrones, el número de masa no cambia, pero el número atómico disminuye en 1, lo que da origen al yodo −118: $^{118}_{54}\text{Xe} \rightarrow {}^{0}_{1}\text{e} + {}^{118}_{53}\text{I}$

PROBLEMA 22.1 Escriba ecuaciones nucleares balanceadas para cada uno de los siguientes procesos:

a) Emisión beta de rutenio-106: $^{106}_{44}\text{Ru} \rightarrow {}^{0}_{-1}\text{e} + \text{?}$

b) Emisión alfa de bismuto-189: $^{189}_{83}\text{Bi} \rightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + \text{?}$

c) Captura de electrones por polonio-204: $^{204}_{84}\text{Po} + {}^{0}_{-1}\text{e} \rightarrow \text{?}$

PROBLEMA 22.2 ¿Qué partícula se produce por decaimiento de torio-214 a radio-210?

$$^{214}_{90}\text{Th} \rightarrow {}^{210}_{88}\text{Ra} + \text{?}$$

22.3 VELOCIDADES DE DECAIMIENTO RADIACTIVO

Las velocidades de distintos procesos de decaimiento radiactivo varían enormemente. Algunos radioisótopos, como el uranio-238, decaen con una velocidad apenas perceptible, de más de miles de millones de años; otros, como el carbono-17, decaen en tan sólo milisegundos.

Cinéticamente, el decaimiento radiactivo es un **proceso de primer orden** (sección 12.4), cuya velocidad es proporcional al número N de núcleos radiactivos en una muestra, multiplicado por la constante de velocidad de primer orden k, llamada **constante de decaimiento:**

$$\text{Velocidad de decaimiento} = k \times N$$

Como indicamos en la sección 12.4, la ley de velocidad de primer orden se puede convertir en una ley de velocidad integrada con la forma

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kt$$

donde N_0 es el número de núcleos radiactivos presentes inicialmente en una muestra, y N es el número que queda en el momento t. La unidad de la constante k de decaimiento es t^{-1}, entonces la cantidad kt es adimensional.

Como todos los procesos de primer orden, el decaimiento radiactivo se caracteriza por su vida media, $t_{1/2}$, el tiempo necesario para que el número de núcleos radiactivos en una mezcla se reduzca a la mitad de su valor inicial (sección 12.5). Por ejemplo, la vida media del yodo-131, un radioisótopo que se emplea en pruebas de la tiroides, es de 8.02 días. Si ahora hay 1.000 g de $^{131}_{53}\text{I}$, entonces, dentro de 8.02 días, sólo habrá 0.500 g de $^{131}_{53}\text{I}$, porque la mitad de la muestra decaerá (por emisión beta), lo que origina 0.500 g de $^{131}_{54}\text{Xe}$. Después de otros 8.02 días (16.04 en total), sólo quedarán 0.250 g de $^{131}_{53}\text{I}$; luego de otros 8.02 días más (24.06 en total), sólo habrá 0.125 g, y así sucesivamente.

$$^{131}_{53}\text{I} \longrightarrow {}^{131}_{54}\text{Xe} + {}^{0}_{-1}\text{e} \qquad t_{1/2} = 8.02 \text{ días}$$

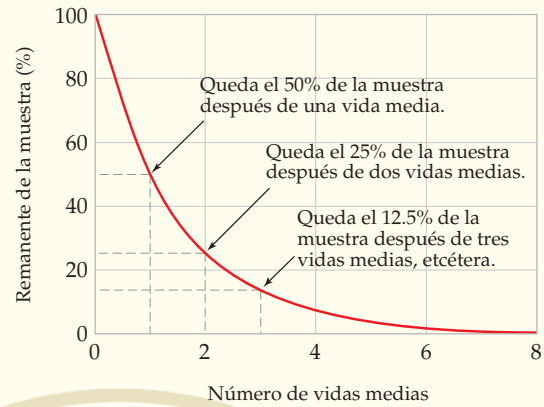
Cada vez que pasa una vida media, decae la mitad de lo que quede en la muestra, como se ve en la curva de la figura 22.2. La vida media es igual, sin importar el tamaño de la muestra, su temperatura o cualquiera otra condición externa.

Recuerde...

La velocidad de un **proceso de primer orden** sólo depende de la concentración de una sustancia elevada a la primera potencia.

(Sección 12.4)

FIGURA 22.2
Decaimiento de un radionúclido en función del tiempo.





▲ El tecnecio 99*m*, radioisótopo de vida corta que se usa para radiografías cerebrales, se obtiene por bombardeo de molibdeno-99 con neutrones, y se almacena en forma de MoO_4^{2-} en este contenedor. Se eliminan pequeñas cantidades haciendo pasar una disolución salina por el cilindro.

Matemáticamente, el valor de $t_{1/2}$ se puede calcular con la ley integrada de velocidad, igualando $N = 1/2N_0$ para el tiempo $t_{1/2}$:

$$\ln\left(\frac{\frac{1}{2}N_0}{N_0}\right) = -kt_{1/2} \quad \text{y} \quad \ln\frac{1}{2} = -\ln 2 = -kt_{1/2}$$

$$\text{entonces} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{y} \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

Estas ecuaciones indican que si se conoce el valor de la constante de decaimiento k, o de la vida media $t_{1/2}$, se puede calcular el valor de la otra cantidad. Además, si se conoce el valor de $t_{1/2}$, se logrará calcular en cualquier momento la relación de las cantidades remanente e inicial de la muestra radiactiva, N/N_0, sustituyendo la ecuación de k en la ley integrada de velocidad:

$$\text{Ya que} \quad \ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kt \quad \text{y} \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

$$\text{entonces} \quad \ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = (-\ln 2)\left(\frac{t}{t_{1/2}}\right)$$

En el ejemplo resuelto 22.2 se indica cómo calcular una vida media a partir de una constante de decaimiento, mientras en el ejemplo resuelto 22.4 se describe cómo determinar el porcentaje de muestra radiactiva que queda en el momento t.

Las vidas medias de algunos isótopos útiles se presentan en la tabla 22.2. Como es de esperarse, los radioisótopos que se usan internamente en aplicaciones médicas tienen vidas medias bastante cortas, para que decaigan rápidamente y no causen riesgos a largo plazo para la salud.

TABLA 22.2 Vidas medias de algunos radiosótopos útiles

Radioisótopo	Símbolo	Radiación	Vida media	Uso
Tritio	$^{3}_{1}H$	β^-	12.33 años	Trazador en bioquímica
Carbono-14	$^{14}_{6}C$	β^-	5730 años	Fechado arqueológico
Fósforo-32	$^{32}_{15}P$	β^-	14.26 días	Terapia de leucemia
Potasio-40	$^{40}_{19}K$	β^-	1.28×10^9 años	Fechado geológico
Cobalto-60	$^{60}_{27}Co$	β^-, γ	5.27 años	Terapia de cáncer
Tecnecio-99*m**	$^{99m}_{43}Tc$	γ	6.01 horas	Radiografías de cerebro
Yodo-123	$^{123}_{53}I$	γ	13.27 horas	Terapia de tiroides
Uranio-235	$^{235}_{92}U$	α, γ	7.04×10^8 años	Reactores nucleares

*La *m* en el tecnecio-99*m* representa *metaestable*, es decir, tiene emisión γ, pero no cambia su número de masa ni su número atómico.

EJEMPLO RESUELTO 22.2

CÁLCULO DE LA VIDA MEDIA A PARTIR DE LA CONSTANTE DE DECAIMIENTO

La constante de decaimiento para el sodio-24, un radioisótopo que se usa en medicina para estudios de la sangre, es $4.63 \times 10^{-2}\ h^{-1}$. ¿Cuál es la vida media del ^{24}Na?

ESTRATEGIA

La vida media se puede calcular a partir de la constante de decaimiento con la ecuación

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

SOLUCIÓN

Se sustituyen los valores $k = 4.63 \times 10^{-2}\ h^{-1}$ y $\ln 2 = 0.693$ en la ecuación anterior para obtener

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{4.63 \times 10^{-2}\ h^{-1}} = 15.0\ h$$

La vida media del sodio-24 es de 15.0 h.

EJEMPLO RESUELTO 22.3

CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE DECAIMIENTO A PARTIR DE LA VIDA MEDIA

La vida media del radón-222, un gas radiactivo peligroso para la salud que se encuentra en algunos hogares, es de 3.823 días. ¿Cuál es la constante de decaimiento del ^{222}Rn?

ESTRATEGIA

Calcule la constante de decaimiento a partir de la vida media con la ecuación

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

SOLUCIÓN

Al sustituir los valores $t_{1/2} = 3.823$ días y $\ln 2 = 0.693$ en la ecuación, resulta

$$k = \frac{0.693}{3.823\ \text{días}} = 0.181\ \text{días}^{-1}$$

EJEMPLO RESUELTO 22.4

USO DE LA VIDA MEDIA PARA CALCULAR LA CANTIDAD REMANENTE

El fósforo-32, un radioisótopo que se usa en la terapia de la leucemia, tiene una vida media de 14.26 días. ¿Qué porcentaje de una muestra queda después de 35.0 días?

ESTRATEGIA

La relación de las cantidades remanente (N) e inicial (N_0) de una muestra radiactiva en el momento t se determina con las ecuaciones

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = (-\ln 2)\left(\frac{t}{t_{1/2}}\right) \quad \text{y} \quad \frac{N}{N_0} = \text{antiln}\left[\ln\left(\frac{N}{N_0}\right)\right]$$

Si N_0 es 100%, se puede calcular N.

SOLUCIÓN

Se sustituyen los valores de t y $t_{1/2}$ en la ecuación y se obtiene

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -0.693\left(\frac{35.0\ \text{días}}{14.26\ \text{días}}\right) = -1.70$$

Se saca el antilogaritmo natural de -1.70 y queda la relación N/N_0:

$$\frac{N}{N_0} = \text{antiln}\,(-1.70) = 0.183$$

Como la cantidad inicial de ^{32}P era 100%, se puede establecer que $N_0 = 100\%$, para luego despejar N:

$$\frac{N}{100\%} = 0.183 \qquad \text{por lo tanto} \qquad N = 0.183 \times 100\% = 18.3\%$$

Cuando pasan 35.0 días, queda el 18.3% de una muestra de ^{32}P; decayó $100\% - 18.3\% = 81.7\%$.



▲ Es posible medir el flujo de gases en una chimenea inyectándole ^{41}Ar y vigilando su paso.

EJEMPLO RESUELTO 22.5

USO DE LAS VELOCIDADES DE DECAIMIENTO PARA CALCULAR UNA VIDA MEDIA

Una muestra de ^{41}Ar, un radioisótopo con el que se mide el flujo de gases en las chimeneas, decae inicialmente con una frecuencia de 34,500 desintegraciones/min, pero la velocidad de decaimiento disminuye a 21,500 desintegraciones/min después de 75.0 min. ¿Cuál es la vida media del ^{41}Ar?

ESTRATEGIA

Para obtener la vida media en un proceso de decaimiento radiactivo, se calcula $t_{1/2}$ en la ecuación

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = (-\ln 2)\left(\frac{t}{t_{1/2}}\right)$$

Sin embargo, en este caso los datos son velocidades de decaimiento en dos momentos diferentes, no los valores de N ni de N_0. No obstante, para un proceso de primer orden como el decaimiento radiactivo, en el que la velocidad $= kN$, la razón de la velocidad de decaimiento en cualquier momento t entre la velocidad de decaimiento en el momento $t = 0$ es igual a la relación de N a N_0:

$$\frac{\text{Velocidad de decaimiento en el momento } t}{\text{Velocidad de decaimiento en el momento } t = 0} = \frac{kN}{kN_0} = \frac{N}{N_0}$$

SOLUCIÓN

Se sustituyen los valores adecuados en la ecuación, de lo que resulta

$$\ln\left(\frac{21{,}500}{34{,}500}\right) = -0.693\left(\frac{75.0\text{ min}}{t_{1/2}}\right) \quad \text{o} \quad -0.473 = \frac{-52.0\text{ min}}{t_{1/2}}$$

$$\text{por lo tanto} \quad t_{1/2} = \frac{-52.0\text{ min}}{-0.473} = 110\text{ min}$$

La vida media del ^{41}Ar es de 110 min.

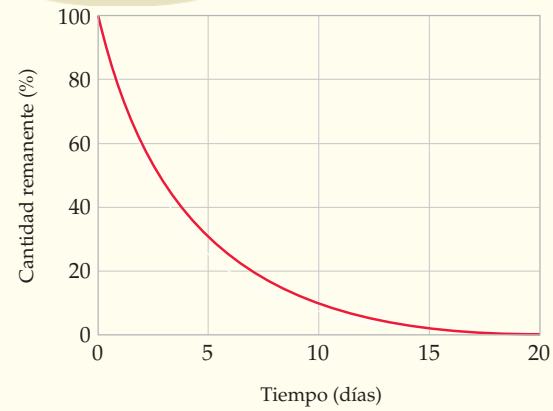
PROBLEMA 22.3 La constante de decaimiento del mercurio-197, un radioisótopo que se usa en medicina para reconocimientos renales, es $1.08 \times 10^{-2}\ h^{-1}$. ¿Cuál es la vida media del mercurio-197?

PROBLEMA 22.4 La vida media del carbono-14 es de 5730 años. ¿Cuál es su constante de decaimiento?

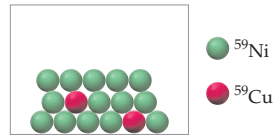
PROBLEMA 22.5 ¿Qué porcentaje de $^{14}_{6}C$ ($t_{1/2} = 5730$ años) queda en una muestra que, según se estima, tiene 16,230 años?

PROBLEMA 22.6 ¿Cuál es la vida media del hierro-59, un radioisótopo que se usa en medicina para diagnosticar anemia, si una muestra tiene una rapidez de decaimiento inicial de 16,800 desintegraciones/min y decrece a 10,860 desintegraciones/min a los 28.0 días?

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 22.7 ¿Cuál es la vida media del radionúclido descrita por la siguiente curva de decaimiento?



PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 22.8 El ^{59}Cu (esferas rojas) decae a ^{59}Ni (esferas verdes), con una vida media de 1.35 min. Escriba una ecuación nuclear balanceada para el proceso, luego indique cuántas vidas medias habrán pasado en la siguiente muestra:



22.4 ESTABILIDAD NUCLEAR

¿Por qué algunos núcleos sufren decaimiento radiactivo, pero otros no? ¿Por qué, por ejemplo, un núcleo de carbono-14, con seis protones y *ocho* neutrones, emite espontáneamente una partícula *b*, mientras que un núcleo de carbono-13, con seis protones y *siete* neutrones, es indefinidamente estable? Antes de contestar esas preguntas, es importante definir lo que significa "estable". En el contexto de la química nuclear se emplea el término *estable* para referirse a los isótopos que existen el tiempo suficiente para medir sus vidas medias, aun cuando sólo sean de una fracción de segundo. A los isótopos que decaen con demasiada rapidez para poder medir sus vidas medias, los llamaremos *inestables*; los isótopos que no sufren decaimiento radiactivo se denominan *no radiactivos* o *indefinidamente estables*.

La respuesta a la pregunta de por qué algunos núcleos son radiactivos, mientras otros no, tiene que ver con la relación neutrones/protones en el núcleo y con las fuerzas que mantienen unido al núcleo. Para conocer el efecto de la relación neutrones/protones sobre la estabilidad nuclear, veamos la gráfica de la figura 22.3. Hay divisiones en los lados de la gráfica que representan el número de neutrones en los núcleos, un número que se corta de manera arbitraria en 200. En la parte inferior de la gráfica están las divisiones que representan el número de protones en los núcleos; las primeras 92 divisiones son los elementos naturales; las siguientes 17 los elementos producidos artificialmente, los **elementos transuránicos**, y las divisiones posteriores a la 109, corresponden a los elementos sobre los que se conoce poco o nada. (En realidad, sólo 90 de los primeros 92 elementos existen en la naturaleza. El tecnecio y el prometio no, porque todos sus isótopos son radiactivos con vidas medias muy cortas. El francio y el ástato están en la Tierra sólo en cantidades diminutas.)

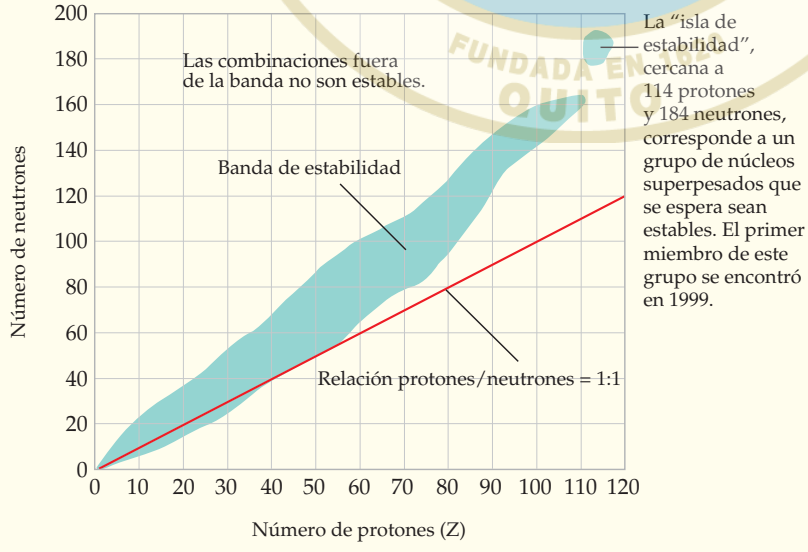


FIGURA 22.3
La banda de estabilidad nuclear indica diversas combinaciones de neutrones y protones que forman los núcleos observables con vidas medias medibles.

Cuando se grafican los más de 3600 núclidos conocidos en la gráfica de protones/neutrones de la figura 22.3, quedan en una banda curva, que en ocasiones se llama "banda de estabilidad nuclear". Aun dentro de la banda, sólo 264 de los núclidos son indefinidamente estables. Los demás decaen en forma espontánea, aunque sus velocidades de decaimiento varían enormemente. A cada lado de la banda hay un "mar de inestabilidad", que representa la gran cantidad de combinaciones inestables de neutrones y protones que nunca se han encontrado. Es de especial interés la "isla de estabilidad", cuya existencia se predice para unos pocos núclidos superpesados, cerca de 114 protones y 184 neutrones. Los primeros miembros de este grupo, el $^{287}114$, el $^{288}114$ y el $^{289}114$, se prepararon en 1999, pero en realidad parecen excepcionalmente estables. Por ejemplo, se informa que el isótopo $^{289}114$ tiene una vida media de 30.4 segundos.

Con los datos de la figura 22.3 se pueden hacer algunas generalizaciones:

- Todo elemento de la tabla periódica tiene al menos un isótopo radiactivo.
- El hidrógeno es el único elemento cuyo isótopo estable más abundante ($^{1}_{1}H$) contiene más protones (1) que neutrones (0). Los isótopos estables más abundantes de otros elementos más ligeros que el calcio ($Z = 20$) suelen poseer la misma cantidad de protones que de neutrones (por ejemplo, $^{4}_{2}He$, $^{12}_{6}C$, $^{16}_{8}O$ y $^{28}_{14}Si$), o bien, sólo un neutrón más que sus protones (por ejemplo, $^{11}_{5}B$, $^{19}_{9}F$ y $^{23}_{11}Na$).
- La razón de neutrones a protones aumenta en forma gradual para elementos más pesados que el calcio, por lo que dan el aspecto curvo a la banda de estabilidad. Por ejemplo, el isótopo estable más abundante del bismuto cuenta con 126 neutrones y 83 protones ($^{209}_{83}Bi$).
- Todos los isótopos más pesados que el bismuto-209 son radiactivos, aunque pueden estar en la naturaleza.
- De los 264 isótopos no radiactivos, 207 tienen un número par de neutrones en sus núcleos. La mayoría de los 156 isótopos no radiactivos poseen números pares tanto de protones como de neutrones, 51 cuentan con un número par de neutrones, pero un número impar de protones, y sólo 4 tienen una cantidad impar tanto de protones como de neutrones (figura 22.4).

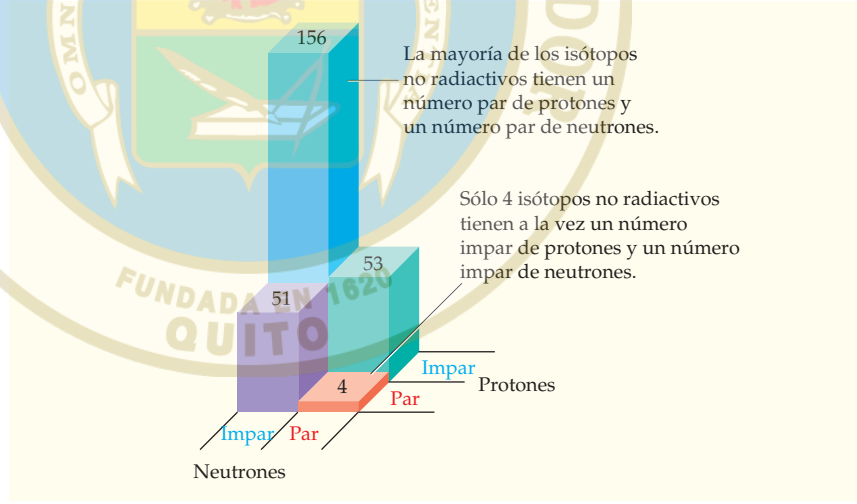


FIGURA 22.4
Números de isótopos no radiactivos, con varias combinaciones par/impar de neutrones y protones.

Observaciones como las de la figura 22.3 conducen a la hipótesis de que los neutrones funcionan como una clase de "pegamento" nuclear que mantiene unidos a los núcleos, al superar las repulsiones entre protones. Cuanto mayor sea el número de protones en el núcleo, se necesitará más pegamento. Además, parece que hay ciertos "números mágicos" de protones o neutrones, como 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126, que dan lugar a núcleos especialmente estables. Por ejemplo, hay 10 isótopos naturales del estaño, cuyo número de protones es mágico ($Z = 50$), pero sólo hay dos isótopos naturales de sus vecinos a cada lado, el indio ($Z = 49$) y el antimonio ($Z = 51$). El plomo-208 posee estabilidad especial, por contar con un número mágico doble de nucleones: 126 neutrones y 82 protones. En la siguiente sección veremos cómo se puede medir la estabilidad relativa de diferentes núcleos en forma cuantitativa.

La correlación de la estabilidad nuclear con cantidades especiales de números de nucleones recuerda la correlación de la estabilidad química con números especiales de electrones, la **regla del octeto** explicada en la sección 6.8. De hecho, se ha propuesto un modelo de estructura nuclear en capas, análogo al modelo de estructura electrónica en capas. Los números mágicos de nucleones corresponden a configuraciones de niveles nucleares llenos, aunque los detalles son algo complejos.

Un acercamiento a un segmento de la banda de estabilidad nuclear revela algunas tendencias más interesantes (figura 22.5). Una es que los elementos con número atómico par tienen mayores números de isótopos no radiactivos que los de números atómicos impares. El tungsteno ($Z = 74$) cuenta con cinco isótopos no radiactivos y el osmio ($Z = 76$), con 7, mientras que el renio, su vecino ($Z = 75$), sólo con 1.

Recuerde...

La **regla del octeto** indica que los elementos de los grupos representativos reaccionan para llegar a tener una configuración electrónica de gas noble, de ocho electrones de nivel externo, con subniveles *s* y *p* llenos en su capa de valencia.

(Sección 6.8)

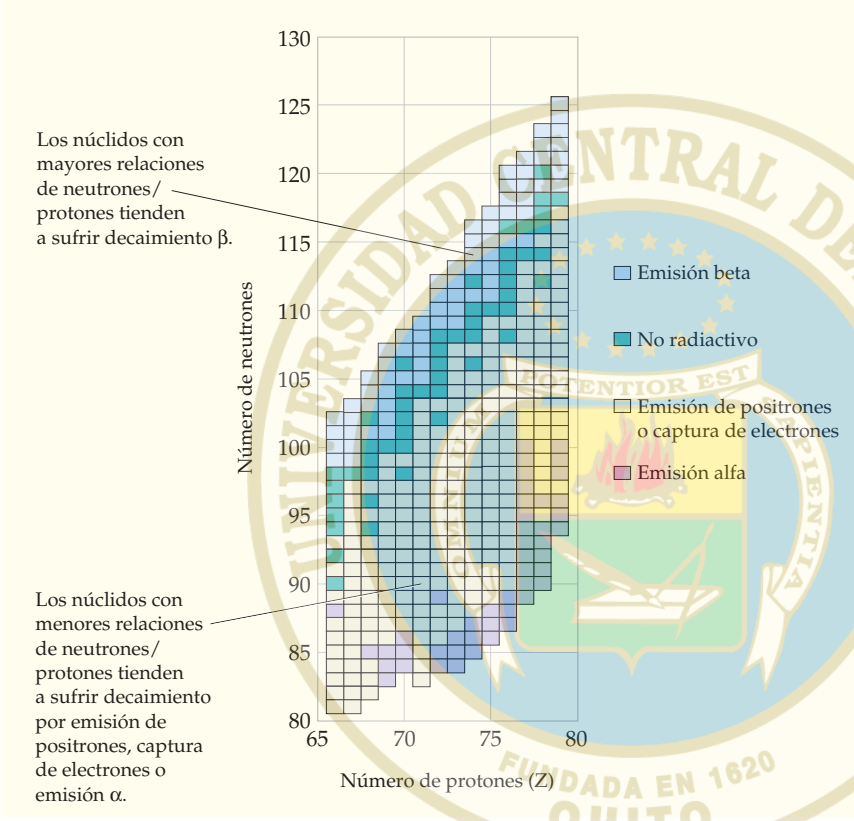


FIGURA 22.5
Un detalle de la banda de estabilidad nuclear en la región entre $Z = 66$ (disprosio) a $Z = 79$ (oro) muestra los tipos de procesos radiactivos que sufren varios núclidos.

Otra tendencia es que los núcleos radiactivos con mayores relaciones de neutrones/protones (lado superior de la banda) tienden a emitir partículas β, mientras que aquellos con menores relaciones de neutrones/protones (lado inferior de la banda) tienden a sufrir decaimiento nuclear por emisión de positrones, captura de electrones o emisión α. Eso tiene sentido si reflexionamos un poco: los núcleos en la parte superior de la banda son abundantes en neutrones, por lo que pasan por un proceso que *reduce* la relación de neutrones a protones. Los núcleos de la zona inferior de la banda, en contraste, están escasos en neutrones, por lo cual pasan por procesos que *aumentan* la relación neutrón/protón. Tome un minuto para convencerse de que la emisión α sí aumenta la relación de neutrones/protones para los núcleos pesados, en los que n > p.

Este proceso disminuye la relación neutrones/protones:

Emisión beta: $\text{Neutrón} \longrightarrow \text{Protón} + \beta^-$

Estos procesos aumentan la relación neutrón/protón:

Emisión de positrones: $\text{Protón} \longrightarrow \text{neutrón} + \beta^+$

Captura de electrones: $\text{Protón} + \text{electrón} \longrightarrow \text{neutrón}$

Emisión alfa: ${}^{A}_{Z}\text{X} \longrightarrow {}^{A-4}_{Z-2}\text{Y} + {}^{4}_{2}\text{He}$

Un aspecto más acerca del decaimiento nuclear es que algunos núclidos, en especial los de los elementos pesados después del bismuto, no pueden llegar a un producto de decaimiento no radiactivo en una sola emisión. El producto nuclear del primer decaimiento es radiactivo, por lo que sufre una desintegración posterior. De hecho, esos núclidos con frecuencia deben pasar por una serie completa de desintegraciones nucleares, una **serie de decaimientos,** para que al último lleguen a un producto no radiactivo. Por ejemplo, el uranio-238 sufre una serie de 14 reacciones nucleares consecutivas que van a terminar en el plomo-206 (figura 22.6).

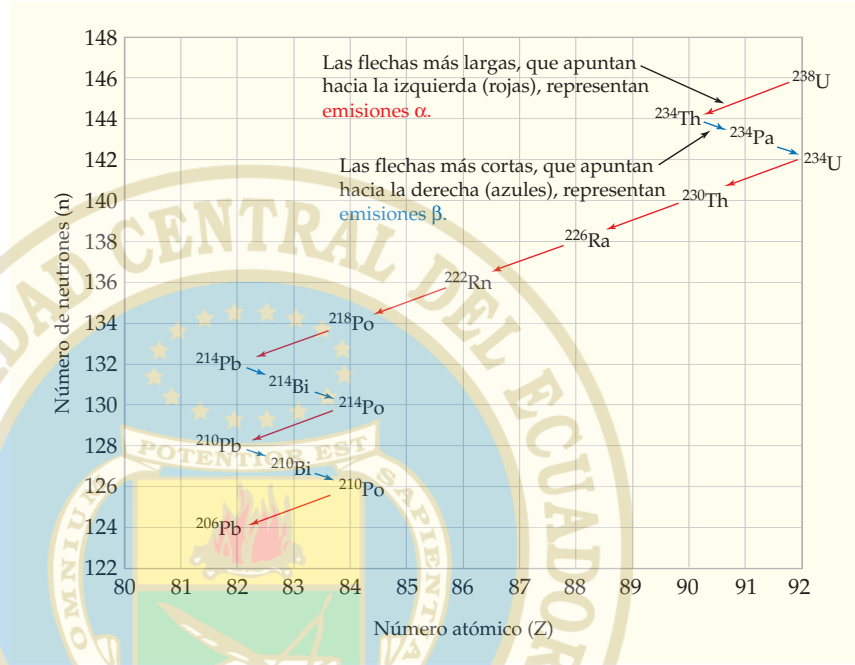
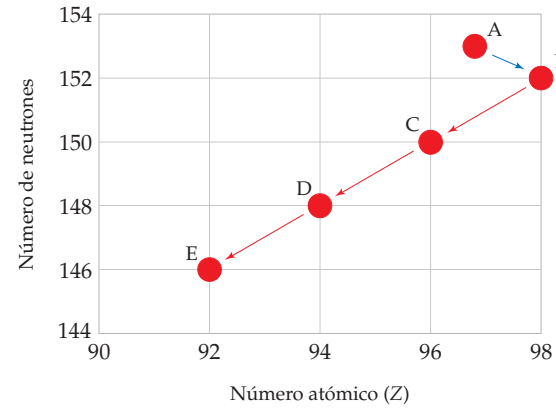


FIGURA 22.6
Serie de decaimientos de $^{238}_{92}U$ a $^{206}_{82}Pb$. Cada núclido, excepto el último, es radiactivo y sufre decaimiento nuclear.

PROBLEMA 22.9 Uno de los dos isótopos, ^{173}Au y ^{199}Au, decae por emisión β; el otro decae por emisión α. ¿Cuál es cuál?

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 22.10 La siguiente serie tiene dos clases de procesos: uno está representado por las flechas más cortas, que apuntan hacia la derecha; el otro, por las flechas más largas, que apuntan hacia la izquierda. Indique qué clase de proceso de decaimiento nuclear corresponde a cada flecha e identifique cada núclido A–E en la serie:



22.5 CAMBIOS DE ENERGÍA DURANTE LAS REACCIONES NUCLEARES

En la sección anterior explicamos que los neutrones funcionan como un pegamento nuclear, porque superan las repulsiones entre protones, que de otra manera harían que el núcleo volara en pedazos. En principio, debería ser posible medir la magnitud de las fuerzas que mantienen unido un núcleo considerando la energía en forma de calor liberada al formar el núcleo a partir de protones y neutrones individuales. Por ejemplo, el cambio de energía asociado al combinar dos neutrones y dos protones, para dar lugar a un núcleo de helio-4, habría de ser una medida directa de la estabilidad nuclear, al igual que el cambio de energía asociado con la formación de un enlace químico es una medida de la estabilidad del enlace.

$$2\,{}^{1}_{1}\mathrm{H} + 2\,{}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} \qquad \Delta E = \,?$$

Por desgracia, hay un problema al hacer la medición, porque ¡se necesitan temperaturas que rivalizan con las del interior del Sol (10^7 K) para que se efectúe la reacción! Esto es, la **energía de activación** (sección 12.11) requerida para forzar el acercamiento suficiente de las partículas elementales para que se efectúe la reacción es extremadamente alta. Sin embargo, se puede calcular el cambio de energía en el proceso, usando la hoy famosa ecuación $\Delta E = \Delta mc^2$, propuesta por Albert Einstein en 1905 como parte de su teoría de la relatividad especial, la cual relaciona el cambio de energía ΔE de un proceso nuclear con un cambio correspondiente de masa, Δm.

Recuerde...

La **energía de activación** es la barrera de energía potencial que debe remontarse para poder convertir reactivos en productos. La altura de la barrera controla la velocidad de la reacción.

(Sección 12.11)

Por ejemplo, veamos un núcleo de helio-4. Sabemos, por la tabla 2.1, que la masa de dos neutrones y dos protones es de 4.031 88 uma:

Masa de 2 neutrones	= (2)(1.008 66 uma)	= 2.017 32 uma
Masa de 2 protones	= (2)(1.007 28 uma)	= 2.014 56 uma
Masa total de 2 n + 2 p		= 4.031 88 uma

Además, es posible restar la masa de dos electrones a la masa, medida experimentalmente, de un *átomo* de helio-4 y ver que la masa de un *núcleo* de helio-4 es de 4.00150 uma:

Masa de un átomo de helio-4		= 4.002 60 uma
− Masa de 2 electrones	= −(2)(5.486×10^{-4} uma)	= −0.001 10 uma
Masa del núcleo del helio-4		= 4.001 50 uma

Al restar la masa del núcleo de helio de la masa combinada de los neutrones y los protones que lo forman, se ve que hay una diferencia de 0.03038 uma. Esto es, 0.03038 uma (o 0.03038 g/mol) se *pierden* cuando se combinan dos protones y dos neutrones para dar lugar a un núcleo de helio-4:

Masa de 2 n + 2 p	=	4.031 88 uma
− Masa del núcleo de ^{4}He	=	−4.001 50 uma
Diferencia de masas	=	0.030 38 uma (o 0.03038 g/mol)

La pérdida de masa que hay cuando se combinan protones y neutrones para formar un núcleo se conoce como **defecto de masa** del núcleo. Esa masa perdida se convierte en energía que se desprende durante la reacción nuclear, por lo que es una medida directa de la **energía de enlace** de los nucleones entre sí. Cuanto mayor sea la energía de enlace, más estable será el núcleo. Para un núcleo de helio-4 se puede calcular esta energía de enlace:

$$\begin{aligned}\Delta E &= \Delta mc^2 \qquad \text{en donde } c = 3.00 \times 10^8 \text{ m/s}\\ &= (3.038 \times 10^{-5} \text{ kg/mol})(3.00 \times 10^8 \text{ m/s})^2\\ &= 2.73 \times 10^{12} \text{ kg} \cdot \text{m}^2/(\text{mol} \cdot \text{s}^2)\\ &= 2.73 \times 10^{12} \text{ J/mol} = 2.73 \times 10^9 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

La energía de enlace para el helio-4 es de 2.73×10^9 kJ/mol. En otras palabras, 2.73×10^9 kJ/mol se desprenden cuando se forma el núcleo de helio-4, mientras 2.73×10^9 kJ/mol

deben suministrarse para desintegrar los núcleos de helio-4 en protones y neutrones individuales. Esta enorme energía es más de *10 millones de veces* el cambio de energía asociado con un proceso químico típico.

Para facilitar las comparaciones entre diferentes núclidos, las energías de enlace se suelen expresar por nucleón, usando *electrón volts* (*eV*) como unidad de energía, donde 1 eV = 10^{-19}J y 1 millón de electrón volts (1 MeV) = 1.60 × 10^{-13} J. Así, la energía de enlace del helio-4 es 7.08 MeV/nucleón:

$$\text{Energía de enlace de helio-4} = \left(\frac{2.73 \times 10^{12}\ \text{J/mol}}{6.022 \times 10^{23}\ \text{núcleos/mol}}\right)\left(\frac{1\ \text{MeV}}{1.60 \times 10^{-13}\ \text{J}}\right)\left(\frac{1\ \text{nucleón}}{4\ \text{núcleo}}\right)$$
$$= 7.08\ \text{MeV/nucleones}$$

En la figura 22.7 se ve una gráfica de la energía de enlace por nucleón para el isótopo más estable de cada elemento. Ya que una mayor energía de enlace por nucleón corresponde a mayor estabilidad, los núcleos más estables están en la parte superior de la curva; los menos estables, abajo. El hierro-56, con una energía de enlace de 8.79 MeV/nucleón, es el isótopo más estable que se conoce. Si toda la masa en el universo se convirtiera a su forma más estable, el universo se convertiría en un terrón de hierro.

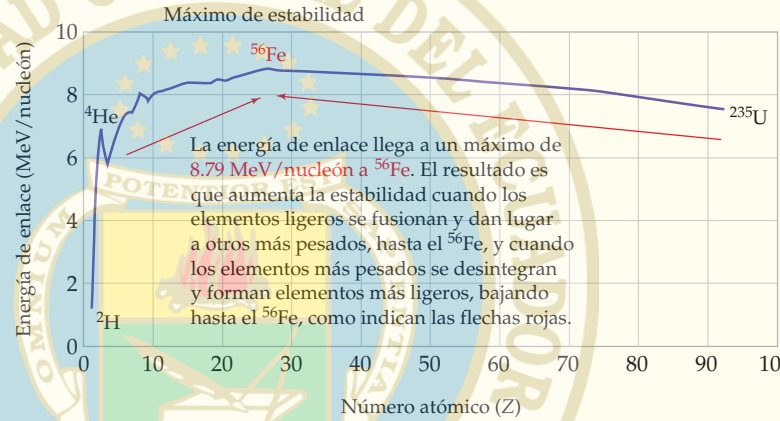


FIGURA 22.7
Energía de enlace por nucleón para el isótopo más estable de cada elemento natural.

La idea de que la masa y la energía son interconvertibles es potencialmente perturbadora, porque parece despreciar dos de los principios fundamentales sobre los que se basa la química: la ley de conservación de la masa y la ley de la conservación de la energía. De hecho, lo que significa la interconversión de masa y energía es que las dos leyes individuales deben *combinarse*. Ni la masa ni la energía se conservan por separado, sólo lo hace la combinación de ambas. Cada vez que se efectúa una reacción, sea nuclear *o* química, se interconvierten masa y energía, pero se conserva la combinación de las dos. Sin embargo, para los cambios de energía que intervienen en las reacciones químicas ordinarias, los efectos son tan pequeños que no puede detectarse un cambio de masa, ni siquiera con la mejor balanza analítica. En el ejemplo resuelto 22.7, se ilustra un cálculo de masa-energía para una reacción química.

EJEMPLO RESUELTO 22.6

CÁLCULO DE UN DEFECTO DE MASA Y UNA ENERGÍA DE ENLACE

El helio-6 es un isótopo radiactivo con $t_{1/2}$ = 0.861 s. Calcule el defecto de masa (en g/mol) para la formación de un núcleo de ^{6}He y la energía de enlace en MeV/nucleón. Un núcleo de ^{6}He, ¿es más o menos estable que un núcleo de ^{4}He? (La masa de un átomo de ^{6}He es 6.01889 uma.)

ESTRATEGIA

Calcule el defecto de masa restando la masa del núcleo de ^{6}He de la masa de los nucleones que lo forman; después, aplique la ecuación de Einstein para calcular la energía de enlace del ^{6}He.

continúa en la siguiente página

SOLUCIÓN

Primero se calcula la masa total de los nucleones (4 n + 2 p):

Masa de 4 neutrones = (4)(1.008 66 uma)	= 4.034 64 uma
Masa de 2 protones = (2)(1.007 28 uma)	= 2.014 56 uma
Masa de 4 n + 2 p	= 6.049 20 uma

A continuación, se calcula la masa de un núcleo de ^{6}He, restando la masa de dos electrones a la masa de un átomo de ^{6}He:

Masa de un átomo de helio-6:	= 6.018 89 uma
− Masa de 2 electrones = $-(2)(5.486 \times 10^{-4}$ uma)	= −0.001 10 uma
Masa del núcleo de helio-6	= 6.017 79 uma

Luego, se resta la masa del núcleo de ^{6}He de la masa de los nucleones para determinar el defecto de masa:

$$\begin{aligned}\text{Defecto de masa} &= \text{Masa de los nucleones} - \text{Masa del núcleo}\\ &= (6.049\ 20\ \text{uma}) - (6.017\ 79\ \text{uma})\\ &= 0.031\ 41\ \text{uma o sea } 0.031\ 41\ \text{g/mol.}\end{aligned}$$

Ahora se aplica la ecuación de Einstein para convertir el defecto de masa en energía de enlace:

$$\Delta E = \Delta mc^2 = \left(0.031\,41\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)\left(10^{-3}\ \frac{\text{kg}}{\text{g}}\right)\left(3.00 \times 10^{8}\ \frac{\text{m}}{\text{s}}\right)^2$$
$$= 2.83 \times 10^{12}\ \text{J/mol} = 2.83 \times 10^{9}\ \text{kJ/mol}$$

Este valor se puede expresar en MeV/nucleón, dividiendo entre el número de Avogadro, convirtiendo a MeV y dividiendo entre el número de nucleones:

$$\left(\frac{2.83 \times 10^{12}\ \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{6.022 \times 10^{23}\ \frac{\text{núcleos}}{\text{mol}}}\right)\left(\frac{1\ \text{MeV}}{1.60 \times 10^{-13}\ \text{J}}\right)\left(\frac{1\ \text{núcleo}}{6\ \text{nucleones}}\right) = 4.89\ \text{MeV/nucleón}$$

La energía de enlace de un núcleo radiactivo de ^{6}He es de 4.89 MeV/nucleón, lo que hace que el ^{6}He sea menos estable que el ^{4}He, cuya energía de enlace es de 7.08 MeV/nucleón.

EJEMPLO RESUELTO 22.7

CÁLCULO DEL DEFECTO DE MASA EN UNA REACCIÓN QUÍMICA

¿Cuál es el cambio de masa (en gramos) cuando se combinan dos moles de átomos de hidrógeno para formar un mol de moléculas de hidrógeno?

$$2\ \text{H} \longrightarrow \text{H}_2 \qquad \Delta E = -436\ \text{kJ}$$

ESTRATEGIA

El problema pide calcular un defecto de masa Δm cuando se conoce el cambio de energía ΔE. Así que se deberá reacomodar la ecuación de Einstein para despejar la masa, recordando que $1\ \text{J} = 1\ \text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$.

SOLUCIÓN

$$\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2} = \frac{(-436\ \text{kJ})\left(10^3\ \frac{\text{J}}{\text{kJ}}\right)\left(\frac{1\ \text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2}{1\ \text{J}}\right)}{\left(3.00 \times 10^{8}\ \frac{\text{m}}{\text{s}}\right)^2}$$
$$= -4.84 \times 10^{-12}\ \text{kg} = -4.84 \times 10^{-9}\ \text{g}$$

La pérdida de masa que acompaña a la formación de un mol de moléculas de H_2, a partir de los átomos que la componen, es de 4.84×10^{-9} g, demasiado pequeña para poderse detectar con alguna de las balanzas disponibles actualmente.

PROBLEMA 22.11 Calcule el defecto de masa (en g/mol) para la formación de un núcleo de oxígeno-16 y la energía de enlace en MeV/nucleón. La masa de un átomo de ^{16}O es 15.994 92 uma.

PROBLEMA 22.12 ¿Cuál es el cambio de masa (en g/mol) para la reacción de termita, entre el aluminio y el óxido de hierro(III)?

$$2\ Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2\ Fe(s) \qquad \Delta E = -852\ kJ$$

22.6 FISIÓN Y FUSIÓN NUCLEARES

Un examen cuidadoso de la gráfica de número atómico en función de la energía de enlace por nucleón, en la figura 22.7, lleva a algunas conclusiones interesantes y extremadamente importantes. El hecho de que la energía de enlace por nucleón comience en un valor relativamente pequeño para el $^{2}_{1}H$, y llegue a un máximo para el $^{56}_{26}Fe$, para después decrecer en forma gradual, implica que los elementos más ligeros y más pesados son menos estables que los elementos de peso mediano, cercanos al hierro-56. Los elementos muy pesados llegan a aumentar su estabilidad y desprender energía si se fragmentan para dar lugar a elementos de peso mediano, mientras que los elementos ligeros logran aumentar su estabilidad y liberar energía si se fusionan entre sí. Los dos procesos resultantes son la **fisión,** para la fragmentación de los núcleos pesados, y la **fusión,** para la unión de núcleos ligeros; esos procesos cambiaron el mundo desde su descubrimiento a finales de la década de 1930 y principios de la de 1940.

Fisión nuclear

Ciertos núcleos, como el uranio-233, el uranio-235 y el plutonio-239, por ejemplo, sufren más que un simple decaimiento radiactivo; se rompen en fragmentos cuando son golpeados por neutrones. Como se ve en la figura 22.8, un neutrón que llega hace que el núcleo se parta en dos piezas más pequeñas con tamaño más o menos igual.

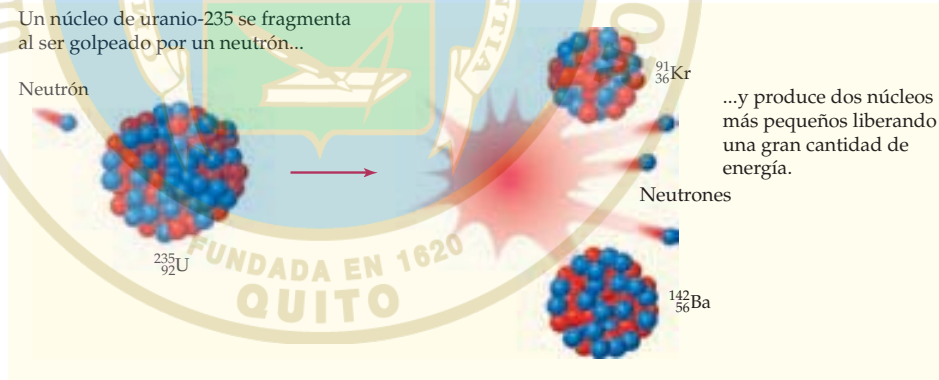


FIGURA 22.8
Una representación de la fisión nuclear.

La fisión de un núclido no sucede exactamente igual todas las veces. Se han identificado casi 400 rutas diferentes de fisión para el uranio-235, para formar casi 800 productos de fisión diferentes. Una de las rutas más frecuentes genera bario-142 y kriptón-91, junto con otros dos neutrones, más el neutrón que inició la fisión:

$$^{1}_{0}n + {}^{235}_{92}U \longrightarrow {}^{142}_{56}Ba + {}^{91}_{36}Kr + 3\ {}^{1}_{0}n$$

Los tres neutrones liberados por la fisión de un núcleo de ^{235}U pueden inducir tres fisiones más que produzcan nueve neutrones, los cuales llegan a inducir nueve fisiones más para producir 27 neutrones, y así de manera indefinida. El resultado es una **reacción en cadena,** que continúa aun cuando se apague la fuente externa de neutrones de bom-

bardeo. Si el tamaño de la muestra es pequeño, muchos de los neutrones escapan antes de iniciar otros eventos de fisión, por lo que pronto se detiene la reacción en cadena. Sin embargo, si hay una cantidad suficiente de ^{235}U, cantidad que se conoce como **masa crítica**, quedan suficientes neutrones para que la reacción en cadena sea autosostenida. En las condiciones de alta presión que confinan al ^{235}U en un volumen pequeño, la reacción en cadena llega a suceder de manera tan rápida que resulta una explosión nuclear. Para el ^{235}U, la masa crítica es 56 kg, aproximadamente, aunque se puede reducir a 15 kg colocando un recubrimiento de ^{238}U sobre el ^{235}U, que refleje de regreso algo de los neutrones que escapan.

La energía liberada durante la fisión nuclear se logra calcular como en el ejemplo resuelto 22.8, determinando el cambio de masa que la acompaña y usando a continuación la relación de Einstein entre masa y energía, descrita en la sección anterior. (Al calcular el cambio de masa, lo más sencillo es usar las masas de los *átomos* que corresponden a los núcleos relevantes, no las masas de sus propios núcleos, porque el número de electrones es igual en reactivos y productos, por lo que no interviene en el cálculo.)



▲ Una cantidad enorme de energía se desprende en la explosión que acompaña a una reacción nuclear en cadena.

EJEMPLO RESUELTO 22.8

CÁLCULO DE LA ENERGÍA LIBERADA EN UNA REACCIÓN NUCLEAR

¿Cuánta energía (en kJ/mol) se libera en la fisión del uranio-235 para formar bario-142 y kriptón-91? Las masas atómicas son ^{235}U (235.0439 uma), ^{142}Ba (141.9164 uma), ^{91}Kr (90.9234 uma) y n (1.008 66 uma).

$$^{1}_{0}n + {}^{235}_{92}U \longrightarrow {}^{142}_{56}Ba + {}^{91}_{36}Kr + 3\,{}^{1}_{0}n$$

ESTRATEGIA

Primero, calcule el cambio de masa restando las masas de los productos de la masa del ^{235}U reaccionante; después, use la ecuación de Einstein para convertir masa y energía.

SOLUCIÓN

Masa de ^{235}U	=	235.0439 uma
−Masa de ^{142}Ba	=	−141.9164 uma
−Masa de ^{91}Kr	=	−90.9234 uma
−Masa de 2n = −(2)(1.00866 uma)	=	−2.0173 uma
Cambio de masa:	=	0.1868 uma (o 0.1868 g/mol)

$$\begin{aligned}\Delta E &= \Delta mc^2 \\ &= \left(0.1868\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)\left(1 \times 10^{-3}\ \frac{\text{kg}}{\text{g}}\right)\left(3.00 \times 10^{8}\ \frac{\text{m}}{\text{s}}\right)^2 \\ &= 1.68 \times 10^{13}\ \text{kg}\cdot\text{m}^2/(\text{s}^2\cdot\text{mol}) = 1.68 \times 10^{10}\ \text{kJ/mol}\end{aligned}$$

La fisión nuclear del ^{235}U libera 1.68×10^{10} kJ/mol.

PROBLEMA 22.13 Una ruta alternativa para la fisión nuclear del ^{235}U produce teluro-137 y zirconio-97. ¿Cuánta energía (en kJ/mol) se desprende en esta ruta de fisión?

$$^{1}_{0}n + {}^{235}_{92}U \longrightarrow {}^{137}_{52}Te + {}^{97}_{40}Zr + 2\,{}^{1}_{0}n$$

Las masas son ^{235}U (235.0439 uma), ^{137}Te (136.9254 uma), ^{97}Zr (96.9110 uma) y n (1.008 66 uma).

Reactores nucleares

El mismo proceso de fisión que produce una explosión nuclear en ciertas condiciones se puede usar para generar energía eléctrica cuando se efectúa de manera controlada en un reactor nuclear (figura 22.9). El principio de un reactor nuclear es simple: el uranio combustible se coloca en un recipiente de contención rodeado por medio de enfriamiento



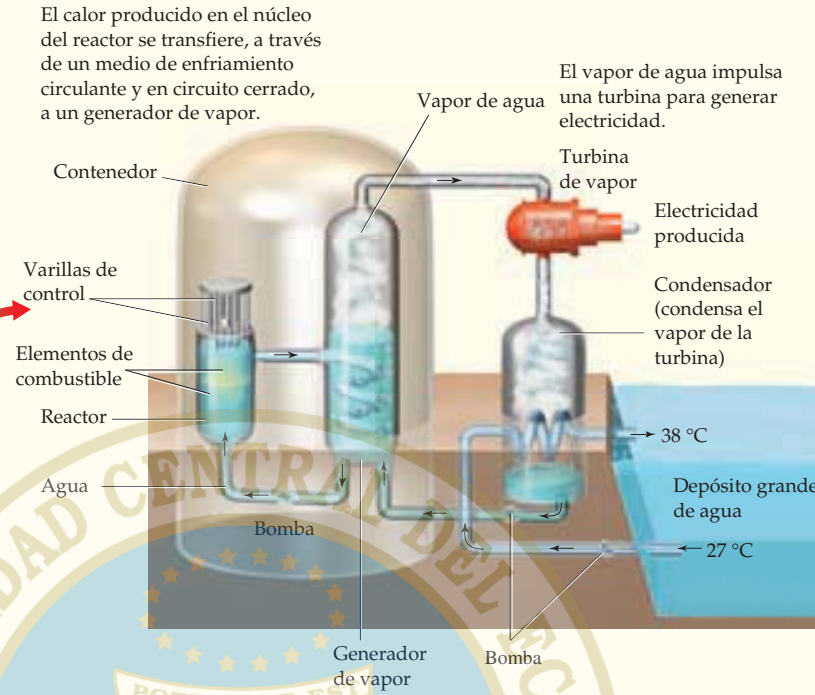


FIGURA 22.9
Una central nucleoeléctrica.

circulante, y se agregan *varillas de control*, hechas de sustancias como boro y cadmio, las cuales absorben los neutrones y regulan su flujo; las varillas de control se suben y bajan lo necesario para mantener la fisión, apenas autosostenida, para evitar sobrecalentamiento. La energía de la fisión controlada calienta el medio circulante de enfriamiento, que a la vez produce vapor, el cual impulsa un turbogenerador que genera electricidad.

El uranio natural es una mezcla de dos isótopos. El isótopo ^{238}U no es fisionable y tiene una abundancia natural de 99.3%, mientras que el isótopo fisionable ^{235}U sólo forma el 0.7%. En un reactor nuclear típico, el combustible se hace con pastillas comprimidas de UO_2, hechas con uranio enriquecido isotópicamente hasta una concentración del 3% en ^{235}U; las pastillas se envuelven en varillas de zirconio. Las varillas de combustible se colocan dentro de un recipiente a presión lleno de agua, que funciona como moderador para desacelerar los neutrones y que éstos puedan ser capturados con más facilidad.

En un reactor no puede suceder una explosión nuclear, porque la cantidad y la concentración de combustible fisionable son demasiado bajas, mientras que el combustible no está confinado por presión en un volumen pequeño. Sin embargo, en el peor de los accidentes, la fisión descontrolada podría causar un enorme sobrecalentamiento que fundiría el reactor y el contenedor que lo rodea, así como descargar una gran cantidad de radiactividad al ambiente. Los reactores más modernos evitan este problema al adoptar los llamados diseños de *seguridad pasiva*, que desaceleran automáticamente los reactores desbocados sin retroalimentación electrónica ni intervención del operador.

Hay 31 países que obtienen parte de su electricidad con energía nuclear (figura 22.10). Estados Unidos produce más energía nuclear que cualquier otro país: aproximadamente 98,000 megawatts por año, con 103 generadores comerciales. Francia produce el mayor porcentaje de su electricidad con plantas nucleares: el 78% a partir de 58 plantas. En el mundo había 441 plantas nucleares en operación al principio de 2006 y otras 27 en construcción, con otras 38 en planeación activa. La producción total para entonces era de 368,000 megawatts, es decir, aproximadamente el 21% de la energía eléctrica mundial.

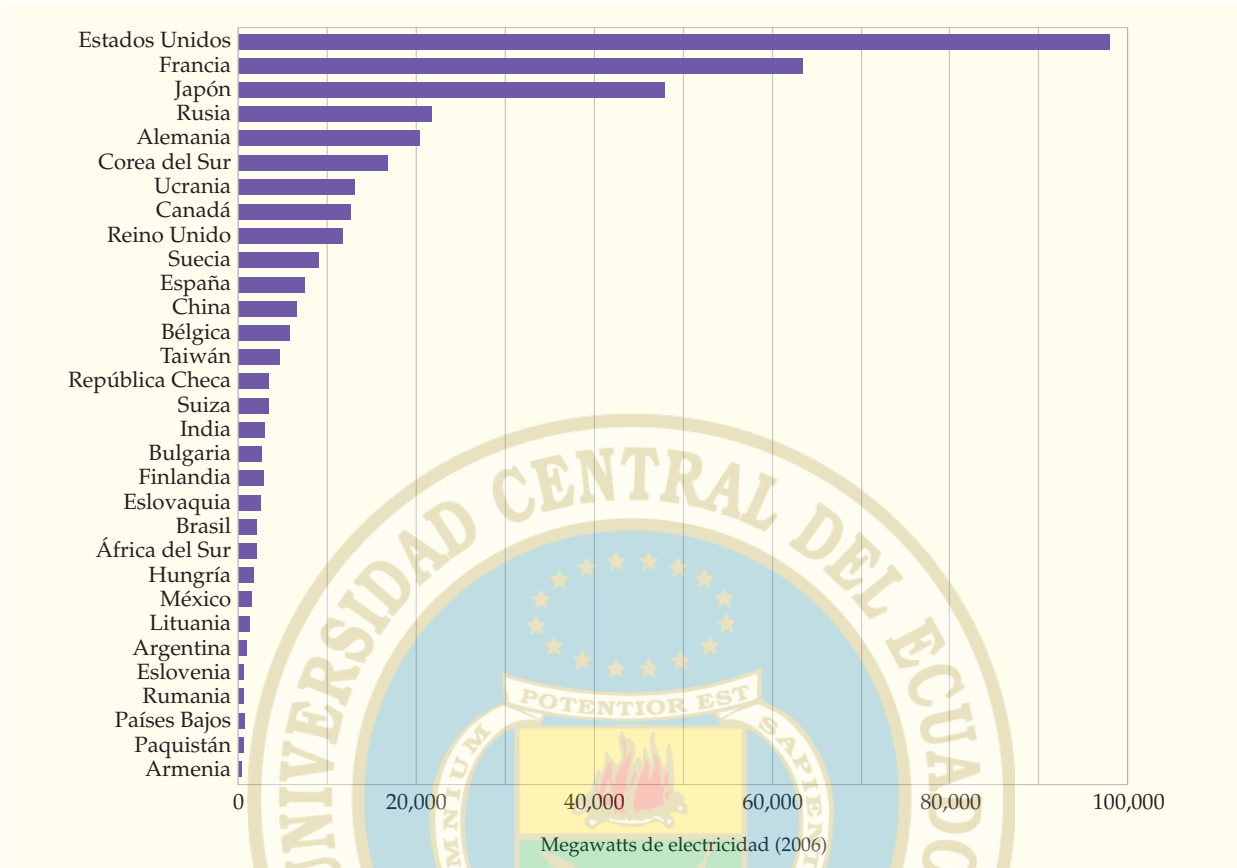


FIGURA 22.10
Megawatts de electricidad generados con energía nuclear en 2006.

El problema principal que detiene el desarrollo futuro es el asunto, todavía sin resolver, de cómo eliminar los desechos radiactivos generados por las plantas. Se necesitarán al menos 600 años para que los desechos de estroncio-90 decaigan hasta niveles seguros y al menos 20,000 años para que decaiga el plutonio-239.

Fusión nuclear

Así como los núcleos pesados como el ^{235}U liberan energía al *fisionarse*, los núcleos muy ligeros, como los isótopos del hidrógeno, liberan enormes cantidades de energía al *fusionarse*. De hecho, ésta es la reacción de fusión de núcleos de hidrógeno para producir helio, que da energía a nuestro Sol y a otras estrellas. Entre los procesos que probablemente sucedan en el Sol están los de la siguiente secuencia, que termina en el helio-4:

$$
\begin{aligned}
{}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} &\longrightarrow {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{0}_{1}\mathrm{e} \\
{}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} &\longrightarrow {}^{3}_{2}\mathrm{He} \\
{}^{3}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{2}\mathrm{He} &\longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + 2\,{}^{1}_{1}\mathrm{H} \\
{}^{3}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} &\longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{0}_{1}\mathrm{e}
\end{aligned}
$$

El principal atractivo de la fusión nuclear como fuente de energía es que los isótopos de hidrógeno, que se usan como combustible, son poco costosos y abundantes, además de que los productos de la fusión no son radiactivos ni contaminantes. Sin embargo, los problemas técnicos que habrán de resolverse para tener un método práctico y controlable de fusión son imponentes. Otro de los grandes problemas es que se necesita una temperatura aproximada de 40 *millones* de kelvin para iniciar el proceso de fusión.

PROBLEMA 22.14 Calcule la energía liberada (en kJ/mol) en la reacción de fusión de átomos de ^{1}H y ^{2}H para formar un átomo de ^{3}He:

$$^{1}_{1}H + {}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{3}_{2}He$$

Las masas atómicas son ^{1}H (1.007 83 uma), ^{2}H (2.014 10 uma) y ^{3}He (3.016 03 uma).

22.7 TRANSMUTACIÓN NUCLEAR

Son menos de 300 los isótopos que existen en la naturaleza, de los 3600 isótopos conocidos. El resto se han obtenido por **transmutación nuclear**, la transformación de un elemento en otro. Con frecuencia esa transmutación se obtiene por bombardeo de un átomo con una partícula de alta energía, como protón, neutrón o partícula α. En la colisión entre una partícula y un átomo se crea momentáneamente un núcleo inestable, se efectúa un cambio nuclear y se produce un elemento diferente. La primera transmutación nuclear la realizó Ernest Rutherford, en 1917, al bombardear núcleos de ^{14}N con partículas α; lo que encontró fue que se producía ^{17}O:

$$^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{17}_{8}O + {}^{1}_{1}H$$

Con otras transmutaciones nucleares se pueden sintetizar elementos totalmente nuevos, nunca antes vistos en la Tierra. De hecho, todos los elementos transuránicos, cuyos números atómicos son mayores de 92, se produjeron por transmutación. Por ejemplo, el plutonio logra prepararse bombardeando uranio-238 con partículas α:

$$^{238}_{92}U + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{241}_{94}Pu + {}^{1}_{0}n$$

El plutonio-241, que resulta del bombardeo del U-238, es radiactivo, con una vida media de 14.4 años; éste decae por emisión β y forma americio-241. (Si ese nombre suena familiar es porque el americio se usa en la industria para fabricar detectores de humo.) El americio-241, también radiactivo, decae por emisión α, con una vida media de 432 años.

$$^{241}_{94}Pu \longrightarrow {}^{241}_{95}Am + {}^{0}_{-1}e$$

$$^{241}_{95}Am \longrightarrow {}^{237}_{93}Np + {}^{4}_{2}He$$

Otras transmutaciones nucleares más se hacen usando neutrones, protones u otras partículas en el bombardeo. El cobalto-60, que se emplea en radioterapia de pacientes con cáncer, se puede preparar por bombardeo de hierro-58 con neutrones. El hierro-58 absorbe primero un neutrón y forma hierro-59; el hierro-59 sufre decaimiento β para pasar a cobalto-59; luego, el cobalto-59 absorbe un segundo neutrón para formar cobalto-60:

$$^{58}_{26}Fe + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{59}_{26}Fe$$

$$^{59}_{26}Fe \longrightarrow {}^{59}_{27}Co + {}^{0}_{-1}e$$

$$^{59}_{27}Co + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{60}_{27}Co$$

El cambio total se puede escribir como

$$^{58}_{26}Fe + 2\,{}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{60}_{27}Co + {}^{0}_{-1}e$$



El Laboratorio Nacional de Acelerador Fermi tiene un acelerador de partículas, de 4 millas de circunferencia, que es capaz de acelerar protones a energías de un billón de eV.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1826
QUITO

EJEMPLO RESUELTO 22.9

BALANCEO DE UNA ECUACIÓN DE TRANSMUTACIÓN NUCLEAR

El elemento berkelio fue preparado por primera vez en la Universidad de California en Berkeley, en 1949, bombardeando $^{241}_{95}\text{Am}$ con partículas α. En la reacción se producen dos neutrones. ¿Qué isótopo del berkelio resulta de esta transmutación? Escriba una ecuación nuclear balanceada.

ESTRATEGIA Y SOLUCIÓN

De acuerdo con la tabla periódica, el berkelio tiene $Z = 97$. Como la suma de los números de masa de los reactivos es $241 + 4 = 245$ y se producen dos neutrones, el isótopo del berkelio debe poseer el número de masa 243:

$$^{241}_{95}\text{Am} + {}^{4}_{2}\text{He} \longrightarrow {}^{243}_{97}\text{Bk} + 2\,{}^{1}_{0}\text{n}$$

PROBLEMA 22.15 Escriba una ecuación nuclear balanceada para la reacción de argón-40 con un protón:

$$^{40}_{18}\text{Ar} + {}^{1}_{1}\text{H} \longrightarrow \text{?} + {}^{1}_{0}\text{n}$$

PROBLEMA 22.16 Escriba una ecuación nuclear balanceada para la reacción de uranio-238 con un deuterio ($^{2}_{1}\text{H}$):

$$^{238}_{92}\text{U} + {}^{2}_{1}\text{H} \longrightarrow \text{?} + 2\,{}^{1}_{0}\text{n}$$

22.8 DETECCIÓN Y MEDICIÓN DE LA RADIACTIVIDAD

Las emisiones radiactivas son invisibles. No podemos verlas, oírlas, olerlas, tocarlas ni saborearlas, no importa cuán alta sea la dosis. Sin embargo, sí podemos detectar la radiación midiendo sus propiedades *ionizantes*. La radiación de alta energía de todo tipo se suele clasificar bajo el nombre de **radiación ionizante**, porque la interacción de una radiación con una molécula saca a un electrón de la molécula y ésta queda ionizada.

$$\text{Molécula} \xrightarrow{\text{Radiación ionizante}} \text{Ion} + e^{-}$$

La radiación ionizante no sólo incluye partículas α, partículas β y rayos γ, también rayos X y *rayos cósmicos*. Los rayos X, como los rayos γ, son fotones de alta energía ($\lambda = 10^{-8}$ a 10^{-11} m) no partículas, mientras que los **rayos cósmicos** son partículas energéticas que llegan del espacio interestelar. Consisten principalmente en protones, junto con algunas partículas α y β.

El dispositivo más simple para detectar la radiación es la tarjeta de identificación o gafete con película fotográfica, que usan las personas que trabajan rutinariamente con materiales radiactivos. Toda radiación que llega a la tarjeta la vela (es decir, la expone). Quizás el método más conocido para medir la radiación es el *contador Geiger*, un tubo lleno de argón que contiene dos electrodos (figura 22.11). Las paredes internas del tubo están recubiertas con un material conductor de electricidad y una carga negativa; a un alambre delgado en el centro del tubo se le da una carga positiva. Al entrar la radiación al tubo por una ventana pequeña, choca con los átomos de argón y los ioniza, liberando electrones que conducen durante un tiempo breve una diminuta corriente eléc-



◀ Este gafete con película fotográfica es un dispositivo común para vigilar la exposición a las radiaciones.



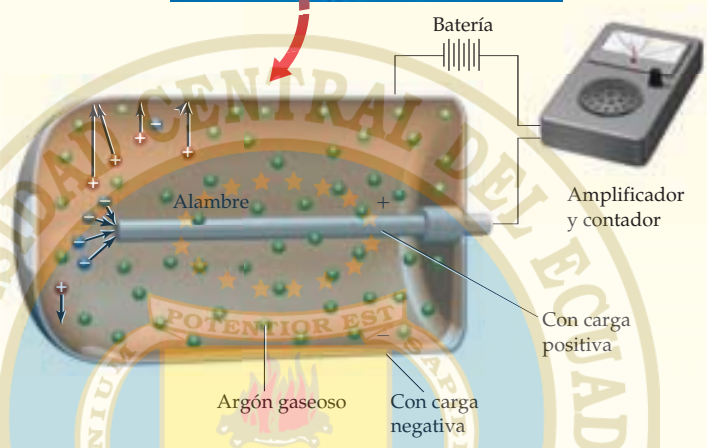


FIGURA 22.11
Un contador Geiger para medir radiaciones.



▲ La radiación se detecta y se mide cómodamente con este escintilómetro (contador de centelleo), que cuenta electrónicamente las ráfagas que se producen cuando la radiación incide sobre un fósforo.

trica entre los electrodos. El paso de la corriente se detecta, se amplifica y se usa para producir un chasquido o para registrarse en un medidor. Cuanto más radiación entre al tubo, más frecuentes serán los chasquidos.

El método más versátil para medir la radiación en el laboratorio es el *contador de centelleo* o escintilómetro, donde una sustancia llamada *fósforo*, que con frecuencia es un cristal de yoduro de sodio con una pequeña cantidad de yoduro de talio, emite una ráfaga de luz al llegarle radiación. La cantidad de destellos se cuenta electrónicamente, lo que se convierte en una señal eléctrica.

La intensidad de radiación se expresa en distintas formas, que depende de lo que se mide. Con algunas unidades, se mide la cantidad de eventos de decaimiento nuclear; con otras, se mide la exposición a la radiación o las consecuencias biológicas de la radiación (tabla 22.3).

TABLA 22.3 Unidades de medición de radiaciones

Unidad	Mide	Descripción
Becquerel (Bq)	Eventos de decaimiento	1 Bq = 1 desintegración/s
Curie (Ci)	Eventos de decaimiento	1 Ci = 3.7×10^{10} desintegraciones/s
Gray (Gy)	Energía absorbida por kilogramo de tejido	1 Gy = 1 J/kg de tejido
Rad	Energía absorbida por kilogramo de tejido	1 rad = 0.01 Gy
Sievert (Sv)	Daño tisular	1 Sv = 1 J/kg
Rem	Daño tisular	1 rem = 0.01 Sv

- El *becquerel* (Bq) es la unidad del SI de medición para el número de desintegraciones nucleares que hay por segundo en una muestra: 1 Bq = 1 desintegración/s. El *curie* (Ci) y el *milicurie* (mCi) también miden desintegraciones por unidad de tiempo, pero son unidades mucho mayores que el becquerel; se usan con más frecuencia en especial en medicina y bioquímica. Un curie es la velocidad de decaimiento de 1 g de radio, igual a 3.7×10^{10} Bq:

$$1 \text{ Bq} = 1 \text{ desintegración/s}$$
$$1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq} = 3.7 \times 10^{10} \text{ desintegraciones/s}$$

Por ejemplo, 1.5 mCi de una muestra de tritio es igual a 5.6×10^7 Bq, lo que significa que sufre 5.6×10^7 desintegraciones/s.

$$(1.5 \text{ mCi})\left(10^{-3}\,\frac{\text{Ci}}{\text{mCi}}\right)\left(3.7 \times 10^{10}\,\frac{\text{Bq}}{\text{Ci}}\right) = 5.6 \times 10^7 \text{ Bq}$$

- El *gray* (Gy) es la unidad del SI para medir la energía absorbida por kilogramo de tejido expuesto a una fuente de radiación: 1 Gy = 1 J/kg. El *rad* (por las siglas de *radiation absorbed dose*, dosis de radiación absorbida) también mide exposición tisular y se usa con más frecuencia en medicina.

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg} \qquad 1 \text{ rad} = 0.01 \text{ Gy}$$

- El *sievert* (Sv) es la unidad del SI que mide el daño tisular causado por la radiación. Toma en cuenta no sólo la energía absorbida por kilogramo de tejido, sino también los distintos efectos biológicos de las diversas clases de radiación. Por ejemplo, 1 Gy de radiación α provoca un daño tisular 20 veces mayor que 1 Gy de radiación γ, pero 1 Sv de radiación α y 1 Sv de rayos γ provocan el mismo daño. El *rem* (por las siglas de *roentgen equivalent for man*) es una unidad análoga, aunque no del SI, que se emplea con más frecuencia en medicina.

$$1 \text{ rem} = 0.01 \text{ Sv}$$

22.9 EFECTOS BIOLÓGICOS DE LA RADIACIÓN

Los efectos de la radiación ionizante sobre el cuerpo humano varían con la clase y la energía de la radiación, la longitud de la exposición y de si la radiación procede de una fuente externa o interna. Cuando proceden de una fuente externa, los rayos X y la radiación γ son más dañinos que las partículas α y β, porque los primeros atraviesan la ropa y la piel. Sin embargo, cuando proceden de una fuente interna, las partículas α y β son especialmente peligrosas, porque toda su energía es cedida a los tejidos vecinos. Los emisores alfa son peligrosos de manera interna, por lo que casi nunca se usan en aplicaciones médicas.

Debido a su masa relativamente grande, las partículas α se mueven con lentitud (sólo hasta un décimo de la velocidad de la luz) y es posible detenerlas con unas cuantas hojas de papel, o con la capa superior de la piel. Las partículas β, por ser mucho más ligeras, se mueven hasta nueve décimos de la velocidad de la luz con un poder de penetración unas 100 veces mayor que el de las partículas α. Son necesarios un bloque de madera o ropa protectora gruesa para detener la radiación β, que de otra forma penetraría y quemaría la piel.

Los rayos γ y los rayos X se mueven con la velocidad de la luz; tienen un poder de penetración 1000 veces mayor que el de las partículas α. Se necesita una capa de plomo de varias pulgadas de espesor para detener la radiación γ y los rayos X, que de otra manera penetrarían y dañarían los órganos internos del cuerpo. En la tabla 22.4 se resumen algunas propiedades de los distintos tipos de radiación.

TABLA 22.4 Algunas propiedades de la radiación ionizante

Tipo de radiación	Intervalo de energía	Distancia de penetración en agua*
α	3–9 MeV	0.02–0.04 mm
β	0–3 MeV	0–4 mm
X	100 eV–10 keV	0.01–1 cm
γ	10 keV–10 MeV	1–20 cm

*Son distancias a las cuales se detiene la mitad de la radiación.

Los efectos biológicos de distintas dosis de radiación se resumen en la tabla 22.5. Aunque parecen imponentes, la dosis promedio de radiación que la mayoría de las personas reciben anualmente sólo es de 120 mrem. Un 70% de esa radiación se origina en fuentes naturales (rocas y rayos cósmicos); el 30% restante proviene de procedimientos médicos, como las radiografías. La cantidad debida a emisiones de centrales nucleares y a precipitación radiactiva, originada en pruebas atmosféricas de proyectiles nucleares en la década de 1950, apenas es detectable.

TABLA 22.5 Efectos biológicos de la radiación de corta duración sobre los humanos

Dosis (rem)	Efectos biológicos
0–25	No hay efectos detectables
25–100	Disminución temporal de la cuenta de glóbulos blancos
100–200	Náuseas, vómito, disminución más prolongada de glóbulos blancos
200–300	Vómito, diarrea, pérdida de apetito, apatía
300–600	Vómito, diarrea, hemorragias, muerte eventual en algunos casos
Mayor que 600	Muerte en casi todos los casos

22.10 APLICACIONES DE LA QUÍMICA NUCLEAR

Fechamiento con radioisótopos

En una cueva cercana al Mar Muerto se encontraron documentos bíblicos. ¿Son auténticos? Una momia se descubrió en una tubería cerca de Ramten, Dinamarca. ¿Qué edad tiene? Los huesos quemados de un hombre fueron desenterrados cerca de Lubbock, Texas. ¿Hace cuánto vivió el hombre en esa zona? Los arqueólogos pueden contestar estas preguntas y muchas otras más con una técnica llamada *fechamiento* (o *datación*) *con radiocarbono*. (Los rollos del Mar Muerto tienen 1900 años de antigüedad y son auténticos; la momia tiene 2200 años, y los restos humanos que se encontraron en Texas datan de hace 9900 años.)



▲ El fechamiento con radiocarbono indica que la edad de esta momia, localizada en un pantano, es de 2200 años AP. Las letras AP significan "antes del presente"; se toma 1950 como punto de referencia.

El fechamiento de artefactos con radiocarbono depende de la producción lenta y constante de carbono-14 radiactivo en la atmósfera superior, debida al bombardeo de átomos de nitrógeno con neutrones. (Los neutrones proceden del bombardeo de otros átomos con rayos cósmicos.)

$$^{14}_{7}\text{N} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{14}_{6}\text{C} + {}^{1}_{1}\text{H}$$

Los átomos de carbono-14 producidos en la atmósfera superior se combinan con oxígeno para formar $^{14}CO_2$, que se difunde lentamente hacia la atmósfera inferior, donde se mezcla con el $^{12}CO_2$ ordinario que toman las plantas durante la fotosíntesis. Cuando esas plantas son ingeridas, el carbono-14 entra a la cadena alimenticia y en último término se distribuye de manera uniforme en todos los organismos vivos.

Mientras vivan una planta o un animal, habrá en ellos un equilibrio en el que excretan o exhalan la misma relación de ^{14}C a ^{12}C que la que absorbieron. El resultado es que la relación de ^{14}C a ^{12}C en el organismo vivo permanece constante y es igual a la que hay en la atmósfera, cerca de una parte en 10^{12}. Sin embargo, cuando la planta o el animal mueren, ya no absorben más ^{14}C, por lo que la relación de ^{14}C a ^{12}C en el organismo disminuye lentamente, a medida que el ^{14}C sufre decaimiento radiactivo por emisión β, con $t_{1/2} = 5730$ años.

$$^{14}_{6}\text{C} \longrightarrow {}^{14}_{7}\text{N} + {}^{0}_{-1}\text{e}$$

A los 5730 años (una vida media de ^{14}C) de la muerte del organismo, la relación $^{14}C/^{12}C$ habrá disminuido en un factor de 2; a los 11,460 años de la muerte, la relación de $^{14}C/^{12}C$ habrá disminuido en un factor de 4, y así sucesivamente. Al medir la relación actual de $^{14}C/^{12}C$ en los restos de un organismo que alguna vez estuvo vivo, los arqueólogos pueden determinar hace cuánto tiempo murió. En general, los resultados se expresan como el número de años AP, donde AP significa "antes del presente" tomando 1950 como el punto de referencia.

Como fuentes adecuadas para el fechamiento con radiocarbono se toman restos bien conservados de cabello humano o de animal, carbón vegetal o fragmentos de madera de árboles que alguna vez existieron. La técnica se vuelve menos exacta a medida que las muestras son más antiguas y disminuye su contenido en ^{14}C, aunque es posible fechar artefactos con 1000 a 20,000 años de antigüedad con una exactitud razonable. El límite de la técnica es de unos 60,000 años.

Así como las mediciones de radiocarbono permiten fechar organismos que alguna vez estuvieron vivos, es posible fechar rocas con medidas parecidas usando otros radioisótopos. Por ejemplo, el uranio-238 tiene una vida media de 4.47×10^9 años y decae con la serie de eventos que mostró la figura 22.6, formando plomo-206. Así, la edad de una roca con uranio se logra determinar midiendo la relación $^{238}U/^{206}Pb$. De igual modo, el potasio-40 tiene vida media de 1.28×10^9 años; éste decae por captura de electrones y emisión de positrones formando argón-40. (Ambos procesos llevan al mismo producto.)

$$^{40}_{19}K + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{40}_{18}Ar$$
$$^{40}_{19}K \longrightarrow {}^{40}_{18}Ar + {}^{0}_{1}e$$

Se puede determinar la edad de una roca triturando una muestra de ella, midiendo la cantidad del gas ^{40}Ar que escapa y comparando esa cantidad con la cantidad de ^{40}K que queda en la muestra. Con técnicas como las anteriores es como se ha estimado que la edad aproximada de la Tierra es de 4,500 millones de años.

EJEMPLO RESUELTO 22.10

APLICACIÓN DEL FECHAMIENTO CON RADIOCARBONO

Las mediciones de radiocarbono en 1988 de la sábana de Turín, una reliquia que algunos creen fue la mortaja funeraria de Cristo, indicaron una frecuencia de decaimiento de 14.2 desintegraciones/minuto por gramo de carbono. ¿Qué antigüedad AP implica este resultado si los organismos vivos en la actualidad decaen con una frecuencia de 15.3 desintegraciones/minuto por gramo de carbono? La vida media del ^{14}C es de 5730 años.

ESTRATEGIA

Como vimos en el ejemplo resuelto 22.5, la relación de la velocidad de decaimiento en cualquier momento t, entre la velocidad de decaimiento en el momento $t = 0$, es igual a la relación de N entre N_0:

$$\frac{\text{Velocidad de decaimiento en el momento } t}{\text{Velocidad de decaimiento en el momento } t = 0} = \frac{kN}{kN_0} = \frac{N}{N_0}$$

Para fechar la mortaja, se debe calcular el tiempo t que corresponde a la velocidad de decaimiento observada. Eso se puede hacer despejando t en la ecuación

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = (-\ln 2)\left(\frac{t}{t_{1/2}}\right)$$

SOLUCIÓN

Se sustituyen los valores adecuados en la ecuación, de lo que se obtiene

$$\ln\left(\frac{14.2}{15.3}\right) = -0.693\left(\frac{t}{5730 \text{ años}}\right) \quad \text{o} \quad -0.0746 = -0.693\left(\frac{t}{5730 \text{ años}}\right)$$

$$\text{por lo tanto} \quad t = \frac{(-0.0746)(5730 \text{ años})}{-0.693} = 617 \text{ años}$$

Una edad de 617 años, en 1988, corresponde a $617 - 38 = 579$ años en 1950, es decir, 579 AP. Entonces, aparentemente la mortaja de Turín procede de la época medieval.

PROBLEMA 22.17 En 1950 un carbón vegetal que se encontró en la cueva de Lascaux, Francia, sitio de muchas pinturas prehistóricas, decaía con una frecuencia de 2.4 desintegraciones/min por gramo de carbono. ¿Cuál es la edad AP del carbón vegetal si los organismos vivos actuales tienen un decaimiento de 15.3 desintegraciones/min por gramo de carbono? La vida media del ^{14}C es de 5730 años.

Usos médicos de la radiactividad

Los orígenes de la medicina nuclear se remontan a 1901, cuando el médico francés Henri Danlos usó por primera vez radio en el tratamiento de una lesión cutánea tuberculosa. Desde entonces, los usos de la radiactividad han llegado a ser una parte fundamental de los cuidados médicos modernos, tanto de diagnóstico como de terapia. Las técnicas nucleares actuales se agrupan en tres clases: **1.** procedimientos en vivo, **2.** procedimientos terapéuticos y **3.** procedimientos de imagenología.



▲ Se puede determinar el volumen de la sangre en un individuo inyectándole una pequeña cantidad de cromo-51 radiactivo y midiendo el factor de dilución.

Procedimientos en vivo Los estudios en vivo, los que se hacen *dentro* del organismo, sirven para evaluar el funcionamiento de determinado órgano o sistema del cuerpo. Se administra un radiofármaco y se determina su paso por el organismo, si se absorbe, excreta, diluye o concentra, mediante análisis de muestras de sangre u orina.

Como ejemplo de los muchos procedimientos en vivo que usan agentes radiactivos está la determinación del volumen total de la sangre, que se logra inyectando una cantidad conocida de glóbulos rojos marcados con cromo-51 radiactivo. Después de un tiempo adecuado, para dejar que los glóbulos marcados se distribuyan uniformemente por el organismo, se toma una muestra de sangre, se mide la dilución del ^{51}Cr y se calcula el volumen de la sangre. Recuerde, de la sección 3.8, que cuando se diluye una disolución concentrada, la cantidad de soluto (en este caso ^{51}Cr) permanece igual, es decir, sólo cambia el volumen. Esto es,

$$\text{Cantidad de } {}^{51}\text{Cr} = C_0 \times V_0 = C_{\text{sangre}} \times V_{\text{sangre}}$$

$$\text{es decir} \quad V_{\text{sangre}} = \frac{C_0 V_0}{C_{\text{sangre}}}$$

donde: C_0 = concentración de los glóbulos marcados e inyectados (μCi/mL)

V_0 = volumen de los glóbulos marcados e inyectados (mL)

C_{sangre} = concentración de los glóbulos marcados en la sangre (μCi/mL)

V_{sangre} = volumen de la sangre



▲ Los tumores cancerosos se pueden tratar por irradiación con rayos γ con esta fuente de cobalto-60.

Procedimientos terapéuticos Los procedimientos terapéuticos, donde se usa radiación para matar tejidos enfermos, pueden implicar fuentes externas o internas de radiación. La terapia con radiación externa, para el tratamiento del cáncer, se hace con frecuencia con rayos γ de una fuente de cobalto-60. La fuente altamente radiactiva se blinda con un contenedor grueso de plomo, con una pequeña abertura dirigida hacia el sitio del tumor. Al enfocar el haz de radiación al tumor y girar el cuerpo del paciente, el tumor recibe una exposición total, mientras que se reduce al mínimo la exposición de las partes vecinas del cuerpo. Sin embargo, la exposición es suficiente para que la mayoría de los pacientes sufran algunos efectos de radiopatía.

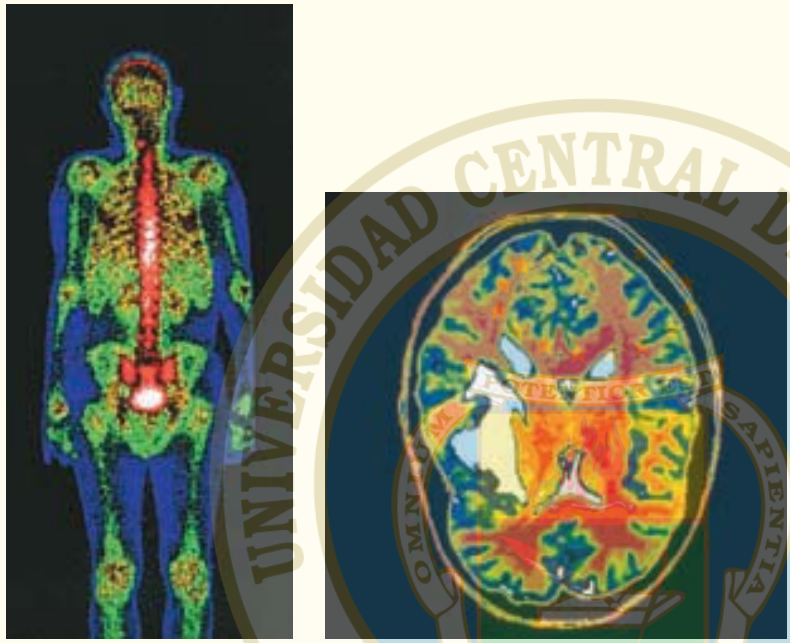
La terapia de radiación interna es una técnica mucho más selectiva que la terapia externa. Por ejemplo, en el tratamiento del tiroidismo se administra internamente yodo-131, un poderoso emisor β que se sabe se localiza en el tejido enfermo. Como las partículas β no recorren más de algunos milímetros, el ^{131}I localizado produce una alta dosis de radiación que destruye sólo el tejido enfermo que le rodea.

Procedimientos de imagenología Estos procesos de obtención de imágenes brindan información para el diagnóstico acerca de la salud de los órganos del cuerpo, al analizar el patrón de distribución de los radioisótopos introducidos en él. Un radiofármaco que, se sabe, se concentre en determinado tejido u órgano se inyecta al cuerpo y se vigila su patrón de distribución con detectores externos de radiación. De acuerdo con la enfermedad y el órgano, un órgano enfermo podría concentrar más del radiofármaco que un órgano normal, por lo que se vería como un punto "caliente" radiactivo contra un fondo "frío". También el órgano enfermo llegaría a concentrar menos del radiofármaco que un órgano normal, por lo que se vería como punto frío en un entorno caliente.

El radioisótopo que más se usa actualmente es el tecnecio-99*m*, cuya corta vida media de 6.01 horas minimiza la exposición de un paciente a efectos dañinos. El Tc-99*m* permite

obtener imágenes de huesos como la de la figura 22.12, que son un medio importante en el diagnóstico de fracturas por esfuerzo, cáncer y otras condiciones.

En otra clase de obtención de imágenes se usa una técnica llamada *imagenología de resonancia magnética* (IRM), que no utiliza radioisótopos ni provoca efectos secundarios conocidos. En vez de ello, la IMR usa ondas de radio para estimular ciertos núcleos en presencia de un imán poderoso. Los núcleos estimulados, que normalmente son los núcleos de hidrógeno en las moléculas de H_2O, emiten una señal que se logra medir, interpretar y correlacionar con su ambiente en el organismo. La figura 22.12b, muestra una imagen del cerebro hecha con IRM e indica la posición de un tumor.



a) **b)**

FIGURA 22.12
a) Imagen de los huesos obtenida usando tecnecio-99*m* radiactivo. **b)** Una imagen del cerebro con IMR, donde se ve la posición de un tumor (la zona blanca grande, a la izquierda).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Interludio

El origen de los elementos químicos



▲ Estrellas en la Vía Láctea, galaxia que se condensó a partir de nubes de gas por atracción gravitacional.



▲ El colapso gravitacional instantáneo de una estrella masiva causó esta explosión de supernova, que fue observada en 1987.

En cosmología se acepta que el universo comenzó hace unos 13,700 millones de años, en un evento extraordinario llamado el *big bang* o la *gran explosión*. Al principio, la temperatura debe haber sido inconcebiblemente alta, pero se piensa que pasado un segundo descendió hasta unos 10^{10} K y comenzaron a formarse las partículas elementales: protones, neutrones y electrones, así como positrones y *neutrinos*, partículas neutras con masa mucho menor que la de un electrón. Pasados tres minutos, la temperatura descendió a 10^9 K y los protones comenzaron a fusionarse con los neutrones para formar núcleos de helio, $^4_2He^{2+}$. La materia permaneció en este estado durante muchos millones de años, hasta que el universo en expansión se enfrió hasta alcanzar unos 10,000 K. Entonces los electrones lograron unirse a los protones y a los núcleos de helio, formando átomos estables de hidrógeno y de helio.

La fuerza de atracción gravitatoria, que actuaba en regiones de densidad mayor que la promedio, produjo lentamente concentraciones locales masivas de materia y, al final, miles de millones de galaxias, cada una con muchos miles de millones de estrellas. Al condensarse las nubes gaseosas de hidrógeno y helio por atracción gravitacional, y conforme se formaron las estrellas, sus temperaturas llegaron a 10^7 K y sus densidades a 100 g/cm^3. Los protones y los neutrones se fusionaron de nuevo para formar núcleos de helio, generando vastas cantidades de energía calorífica y luz, unos 6×10^8 kJ por mol de protones que se fusionaban.

La mayoría de esas primeras estrellas se apagaron probablemente después de unos cuantos miles de millones de años, pero algunas eran tan masivas que, al disminuir su combustible nuclear, la atracción gravitacional causó una rápida contracción que elevó más las temperaturas de los núcleos, así como su densidad: hasta 5×10^8 K y 5×10^5 g/cm^3. Entonces se formaron núcleos mucho mayores, como el carbono, el oxígeno, el silicio, el magnesio y el hierro. Al final, las estrellas sufrieron un colapso gravitacional que causó la síntesis de elementos todavía más pesados y una explosión de *supernova*, visible en todo el universo.

La materia de las supernovas que explotaron fue expulsada hacia toda la galaxia, formando una nueva generación de estrellas y planetas. Nuestro Sol y el Sistema Solar se formaron sólo hace unos 4,500 millones de años, con material expulsado de anteriores supernovas. Excepto por el hidrógeno y el helio, todos los átomos en nuestro organismo, nuestro planeta y nuestro Sistema Solar fueron creados hace más de 5 mil millones de años, en explosiones de estrellas.

PROBLEMA 22.18 ¿Cómo se formaron los elementos más pesados que el hierro?

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO FUNDADA EN 1620 QUITO

RESUMEN

La **química nuclear** es el estudio de las propiedades y reacciones de los núcleos atómicos. Las **reacciones nucleares** difieren de las reacciones químicas porque implican un cambio en el núcleo de un átomo, que con frecuencia produce un elemento diferente. La velocidad de una reacción nuclear no se afecta por la adición de un catalizador ni por un cambio de temperatura o presión, en tanto la energía que acompaña a una reacción nuclear es mucho mayor que la que acompaña a cualquier reacción química. De los más de 3600 isótopos conocidos, la mayoría se han obtenido por **transmutación nuclear**, el cambio de un elemento en otro. Esa transmutación se obtiene con frecuencia bombardeando un átomo con una partícula de alta energía, como un protón, un neutrón o una partícula α.

La **radiactividad** es la emisión espontánea de radiación por un núcleo inestable. La **radiación alfa (α)** consiste en núcleos de helio, partículas pequeñas que contienen dos protones y dos neutrones ($^4_2$He). La **radiación beta (β)** consiste de electrones ($^0_{-1}$e), mientras la **radiación gamma (γ)** consiste en fotones de alta energía sin masa. La **emisión de un positrón** es la conversión de un protón del núcleo en un neutrón más un *positrón* expulsado, $^0_1$e o β^+, una partícula con la misma masa que un electrón, pero con carga positiva. La **captura de electrones** es la captura de electrones de nivel interno por los protones en el núcleo. El proceso se acompaña por la emisión de rayos γ, que da como resultado la conversión de los protones en el núcleo en neutrones. Todo elemento de la tabla periódica tiene al menos un isótopo radiactivo o **radioisótopo**. El decaimiento radiactivo se caracteriza cinéticamente por una **constante de decaimiento** de primer orden y por una vida media, $t_{1/2}$, el tiempo necesario para que el número de núcleos radiactivos en una muestra disminuya a la mitad de su valor inicial.

La estabilidad de un núcleo está dada por su relación de neutrones a protones. Los neutrones funcionan como una especie de pegamento nuclear que mantiene unidos los núcleos, al superar las repulsiones entre protones. La magnitud de las fuerzas que intervienen se puede medir calculando el **defecto de masa** de un átomo; la diferencia de masas entre un núcleo dado y la masa total de sus **nucleones** individuales (protones y neutrones). Al aplicar la ecuación de Einstein, $\Delta E = \Delta mc^2$, se puede calcular entonces la **energía de enlace nuclear.**

Ciertos núcleos pesados, como el de uranio-235, sufren una **fisión nuclear** cuando son golpeados por neutrones y se rompen en núcleos fragmentados, liberando enormes cantidades de energía. Los núcleos ligeros, como los isótopos del hidrógeno, sufren **fusión nuclear** al calentarse a temperaturas suficientemente altas, formando núcleos más pesados y liberando energía.

La radiación de alta energía de todo tipo —como partículas α, partículas β, rayos γ, rayos X y rayos cósmicos— se llama en forma colectiva **radiación ionizante**. Cuando la radiación ionizante incide en una molécula, expulsa un electrón y queda como un ion. La intensidad de la radiación se expresa de maneras diferentes, de acuerdo con la propiedad que se mida. El becquerel (Bq) y el curie (Ci) miden el número de desintegraciones radiactivas por segundo en una muestra. El gray (Gy) y el rad miden la radiación absorbida por kilogramo de tejido. El sievert (Sv) y el rem miden el daño tisular causado por la radiación. Los efectos de la radiación se vuelven apreciables cuando la exposición humana es a 25 rem, y letales, con exposiciones a más de 600 rem.

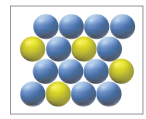
TÉRMINOS CLAVE

captura de electrones *906*
constante de decaimiento *907*
defecto de masa *915*
ecuación nuclear *905*
elemento transuránico *911*
emisión de positrones *906*
energía de enlace *915*
fisión *918*
fusión *918*
masa crítica *919*
núclido *903*
nucleón *903*
química nuclear *903*
radiación alfa (α) *904*
radiación beta (β) *905*
radiación gamma (γ) *906*
radiación ionizante *923*
radiactivo *904*
radioisótopo *905*
radionúclido *904*
rayo cósmico *923*
reacción en cadena *918*
reacción nuclear *903*
serie de decaimiento *914*
transmutación nuclear *922*

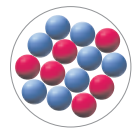
PROBLEMAS DE CONCEPTOS CLAVE

Los problemas 22.1 a 22.18 están en el capítulo.

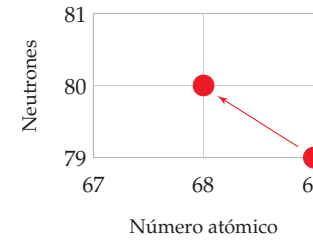
22.19 El $^{40}_{19}$K decae por emisión de positrones, luego de lo cual forma $^{40}_{18}$Ar. Si las esferas amarillas representan átomos de $^{40}_{19}$K y las esferas azules representan átomos de $^{40}_{18}$Ar, ¿cuántas vidas medias han pasado en la siguiente muestra?



22.20 Escriba el símbolo del isótopo representado por la siguiente figura. Las esferas azules representan neutrones y las esferas rojas representan protones. ¿Cree usted que este núclido decaiga por emisión de positrones o por emisión β? Explique por qué.



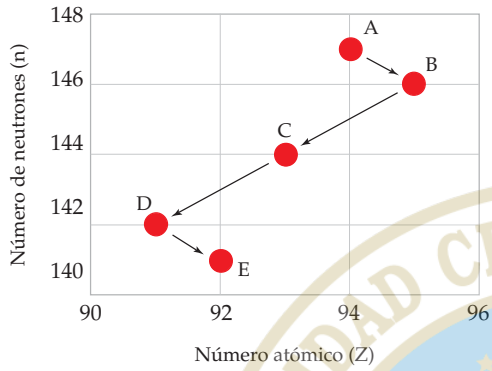
22.21 Indique qué isótopos están implicados y el tipo de proceso de decaimiento que sucede en la siguiente reacción nuclear:



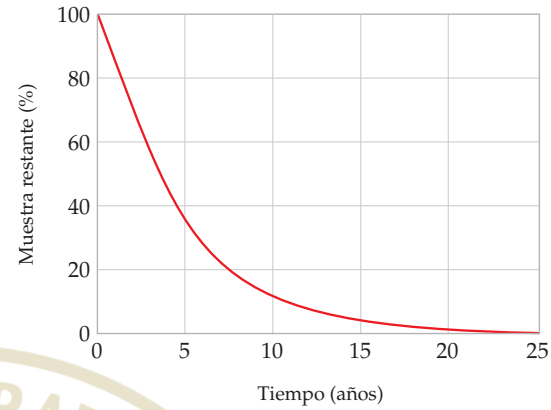
22.22 El isótopo A decae al isótopo E a través de la serie de pasos que se muestran abajo. La serie tiene dos clases de procesos: una está representada por las flechas más cortas, que apuntan hacia la derecha, y la otra por las flechas más largas, que se dirigen hacia la izquierda.

a) ¿A qué clase de proceso de decaimiento nuclear corresponde cada tipo de flecha?

b) Identifique y escriba el símbolo ${}^{A}_{Z}X$ para cada isótopo en la serie de decaimiento:



22.23 ¿Cuál es la vida media del radionúclido que tiene la siguiente curva de decaimiento?



PROBLEMAS POR SECCIONES

Reacciones nucleares y radiactividad (sección 22.2)

22.24 Tanto la emisión de positrones como la captura de electrones forman como producto un núclido, cuyo número atómico es menor en una unidad que el del núclido de partida. Explique por qué.

22.25 ¿Cuál es la diferencia entre una partícula α y un átomo de helio?

22.26 ¿Por qué un emisor α es más peligroso para un organismo si se le administra internamente que si se le administra de manera externa, mientras que un emisor γ es igualmente peligroso, interna y externamente?

22.27 ¿Por qué los núclidos que son "ricos en neutrones" emiten partículas β, pero los que son "deficientes en neutrones" emiten partículas α o positrones, o bien, hacen una captura de electrones?

22.28 Con frecuencia se pueden limpiar los derrames químicos peligrosos tratándolos con otra sustancia. Por ejemplo, un derrame de H_2SO_4 se puede neutralizar agregándole $NaHCO_3$. ¿Por qué no pueden limpiarse con la misma facilidad los desechos radiactivos de las centrales nucleoeléctricas?

22.29 Las reacciones químicas de un átomo de ${}^{24}Na$ y de un ion ${}^{24}Na^{+}$ son totalmente diferentes, pero las reacciones nucleares de un átomo de ${}^{24}Na$ y un ion ${}^{24}Na^{+}$ son idénticas (ambos emiten partículas β). Explique por qué.

22.30 Complete y balancee las siguientes ecuaciones nucleares:

a) ${}^{126}_{50}Sn \rightarrow {}^{0}_{-1}e + ?$ **b)** ${}^{210}_{88}Ra \rightarrow {}^{4}_{2}He + ?$

c) ${}^{77}_{37}Rb \rightarrow {}^{0}_{1}e + ?$ **d)** ${}^{76}_{36}Kr + {}^{0}_{-1}e \rightarrow ?$

22.31 Complete y balancee las siguientes ecuaciones nucleares:

a) ${}^{90}_{38}Sr \rightarrow {}^{0}_{-1}e + ?$ **b)** ${}^{247}_{100}Fm \rightarrow {}^{4}_{2}He + ?$

c) ${}^{49}_{25}Mn \rightarrow {}^{0}_{1}e + ?$ **d)** ${}^{37}_{18}Ar + {}^{0}_{-1}e \rightarrow ?$

22.32 ¿Qué partícula se produce en cada una de las siguientes reacciones de decaimiento?

a) ${}^{188}_{80}Hg \rightarrow {}^{188}_{79}Au + ?$ **b)** ${}^{218}_{85}At \rightarrow {}^{214}_{83}Bi + ?$

c) ${}^{234}_{90}Th \rightarrow {}^{234}_{91}Pa + ?$

22.33 ¿Qué partícula se produce en cada una de las siguientes reacciones de decaimiento?

a) ${}^{24}_{11}Na \rightarrow {}^{24}_{12}Mg + ?$

b) ${}^{135}_{60}Nd \rightarrow {}^{135}_{59}Pr + ?$

c) ${}^{170}_{78}Pt \rightarrow {}^{166}_{76}Os + ?$

22.34 Escriba ecuaciones nucleares balanceadas para los siguientes procesos:

a) Emisión alfa de ${}^{162}Re$

b) Captura de electrones de ${}^{138}Sm$

c) Emisión beta de ${}^{188}W$

d) Emisión de positrones de ${}^{165}Ta$

22.35 Escriba ecuaciones nucleares balanceadas para los siguientes procesos:

a) Emisión beta de ${}^{157}Eu$

b) Captura de electrones de ${}^{126}Ba$

c) Emisión alfa de ${}^{146}Sm$

d) Emisión de positrones de ${}^{125}Ba$

22.36 De los dos isótopos del tungsteno, ${}^{160}W$ y ${}^{185}W$, uno decae por emisión β y otro por emisión α. ¿Cuál es cuál? Explique por qué.

22.37 De los dos isótopos del yodo, ${}^{136}I$ y ${}^{122}I$, uno decae por emisión β y el otro por emisión de positrones. ¿Cuál es cuál? Explique por qué.

22.38 El americio-241, un radioisótopo que se usa en detectores de humo, decae por una serie de 12 reacciones que implican la pérdida consecutiva de partículas α, α, β, α, α, β, α, α, α, β, α y β. Identifique cada núclido intermedio y al núcleo estable que se obtiene como producto final.

22.39 El radón-222 decae por una serie de tres emisiones α y dos emisiones β. ¿Cuál es el núclido final estable?

22.40 El torio-232 decae por una serie de 10 pasos y termina formando plomo 208. ¿Cuántas partículas α y cuántas partículas β se emiten?

22.41 ¿Cuántas partículas α se emiten y cuántas partículas β en el decaimiento de 11 pasos de ^{235}U hasta ^{207}Pb?

Velocidad de decaimiento radiactivo (sección 22.3)

22.42 ¿Qué significa que la vida media del hierro-59 sea de 44.5 días?

22.43 ¿Cuál es la diferencia entre una vida media y una constante de decaimiento? ¿Cuál es la relación entre ellas?

22.44 La vida media del indio-111, un radioisótopo que se usa en el estudio de la distribución de glóbulos blancos, es $t_{1/2} = 2.805$ días. ¿Cuál es la constante de decaimiento del ^{111}In?

22.45 ¿Cuál es la constante de decaimiento del galio-67, un radioisótopo que se usa para obtener imágenes de tumores en tejidos blandos? La vida media del ^{67}Ga es $t_{1/2} = 78.25$ h.

22.46 La constante de decaimiento del talio-201, un radioisótopo que se usa en la obtención de imágenes de la paratiroides, es de 0.228 días^{-1}. ¿Cuál es la vida media del ^{201}Tl?

22.47 La constante de decaimiento del plutonio-239, un producto de desecho de los reactores nucleares, es 2.88×10^{-5} años^{-1}. ¿Cuál es la vida media del ^{239}Pu?

22.48 La vida media del ^{241}Am es de 432.2 años. ¿Qué porcentaje queda de una muestra de ^{241}Am después de 65 días? ¿Después de 65 años? ¿Después de 650 años?

22.49 El flúor-18 tiene $t_{1/2} = 109.8$ min. ¿Qué porcentaje de una muestra de ^{18}F queda después de 24 min? ¿Después de 24 horas? ¿Después de 24 días?

22.50 ¿Qué antigüedad AP tiene una muestra de madera cuyo contenido de ^{14}C en 1990 se determinó que es el 43% del que hay en un árbol vivo? La vida media del ^{14}C es de 5730 años.

22.51 ¿Cuál es la edad de una roca, cuya relación de $^{40}Ar/^{40}K$ es 1.15? La vida media del ^{40}K es de 1.28×10^9 años.

22.52 La constante de decaimiento del ^{35}S es 7.89×10^{-3} días^{-1}. ¿Qué porcentaje de una muestra de ^{35}S queda después de 185 días?

22.53 La constante de decaimiento del plutonio-239 es 2.88×10^{-5} años^{-1}. ¿Qué porcentaje de una muestra de ^{239}Pu queda después de 1000 años? ¿Después de 25,000 años? ¿Después de 100,000 años?

22.54 El polonio-209, un emisor α, tiene una vida media de 102 años. ¿Cuántas partículas α son emitidas en 1.0 s por una muestra de 1.0 ng de ^{209}Po?

22.55 El cloro-36 es un emisor β, cuya vida media es de 3.0×10^5 años. ¿Cuántas partículas β son emitidas en 1.0 min por una muestra de 5.0 mg de ^{36}Cl? ¿Cuántos curies de radiación representan los 5.0 mg de la muestra?

22.56 Una muestra de 1.0 mg de ^{79}Se decae inicialmente con una velocidad de 1.5×10^5 desintegraciones/s. ¿Cuál es la vida media del ^{79}Se en años?

22.57 ¿Cuál es la vida media (en años) del ^{44}Ti si una muestra de 1.0 ng decae inicialmente con una velocidad de 4.8×10^3 desintegraciones/s?

22.58 Una muestra de ^{37}Ar sufre 8540 desintegraciones/min, al principio, pero después de 10.0 días tiene 6990 desintegraciones/min. ¿Cuál es la vida media del ^{37}Ar en días?

22.59 Una muestra de ^{28}Mg decae inicialmente con una velocidad de 53,500 desintegraciones/min, pero la velocidad de decaimiento disminuye a 10,980 desintegraciones/min después de 48.0 horas. ¿Cuál es la vida media del ^{28}Mg en horas?

Cambios de energía en las reacciones nucleares (sección 22.5)

22.60 ¿Por qué determinado núcleo tiene menos masa que la suma de las masas de los protones y los neutrones que lo forman?

22.61 En una reacción química endotérmica, ¿los productos tienen más masa, menos masa o la misma masa que los reactivos? Explique por qué.

22.62 ¿Cuál es la longitud de onda (en nm) de los rayos γ cuya energía es de 1.50 MeV?

22.63 ¿Cuál es la frecuencia (en Hz) de los rayos X cuya energía es de 6.82 keV?

22.64 Calcule el defecto de masa (en g/mol) para los siguientes núclidos:

a) ^{52}Fe (masa atómica = 51.948 11 uma)

b) ^{92}Mo (masa atómica = 91.906 81 uma)

22.65 Calcule el defecto de masa (en g/mol) para los siguientes núclidos:

a) ^{32}S (masa atómica = 31.972 07 uma)

b) ^{40}Ca (masa atómica = 39.962 59 uma)

22.66 Calcule la energía de enlace (en MeV/nucleón) para los siguientes núclidos:

a) ^{58}Ni (masa atómica = 57.935 35 uma)

b) ^{84}Kr (masa atómica = 83.911 51 uma)

22.67 Calcule la energía de enlace (en MeV/nucleón) para los siguientes núclidos:

a) ^{63}Cu (masa atómica = 62.939 60 uma)

b) ^{84}Sr (masa atómica = 83.913 43 uma)

22.68 ¿Cuál es el cambio de energía ΔE (en kJ/mol) cuando el ^{174}Ir emite una partícula α? La masa atómica del ^{174}Ir es 173.966 66 uma, la masa atómica del ^{170}Re es 169.958 04 uma, y la masa atómica de un átomo del ^4He es 4.002 60 uma.

$$^{174}_{77}Ir \longrightarrow {}^{170}_{75}Re + {}^{4}_{2}He \qquad \Delta E = \text{?}$$

22.69 El magnesio-28 es un emisor β que decae a aluminio-28. ¿Cuánta energía se libera en kJ/mol? La masa atómica del ^{28}Mg es 27.983 88 uma y la masa atómica del ^{28}Al es 27.981 91 uma.

22.70 ¿Cuál es el cambio de masa (en gramos) que acompaña a la formación de NH_3 a partir de H_2 y N_2?

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g) \qquad \Delta H^\circ = -92.2 \text{ kJ}$$

22.71 ¿Cuál es el cambio de masa (en gramos) que acompaña a la formación de CO y H_2 en la reacción del gas de agua?

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g) \qquad \Delta H^\circ = +131 \text{ kJ}$$

22.72 Un positrón tiene la misma masa que un electrón (9.109×10^{-31} kg), pero su carga es opuesta. Cuando se encuentran las dos partículas se aniquilan, pero sólo se producen rayos γ. ¿Cuánta energía (en kJ/mol) se produce?

22.73 ¿Cuánta energía se libera (en kJ en la reacción de fusión de ^2H para formar 1 mol de ^3He? La masa atómica del ^2H es 2.0141 uma y la masa atómica del ^3He es 3.0160 uma

$$2\,{}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{3}_{2}He + {}^{1}_{0}n$$

Transmutación nuclear (sección 22.7)

22.74 Indique cuáles son los productos de las siguientes reacciones nucleares:

a) $^{109}_{47}\text{Ag} + {}^{4}_{2}\text{He} \rightarrow \text{?}$ **b)** $^{10}_{5}\text{B} + {}^{4}_{2}\text{He} \rightarrow \text{?} + {}^{1}_{0}\text{n}$

22.75 Balancee las siguientes ecuaciones para la fisión nuclear del ^{235}U:

a) $^{235}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{160}_{62}\text{Sm} + {}^{72}_{30}\text{Zn} + \text{?}\ {}^{1}_{0}\text{n}$

b) $^{235}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{87}_{35}\text{Br} + \text{?} + 2\ {}^{1}_{0}\text{n}$

22.76 El elemento 109 ($^{266}_{109}\text{Mt}$) fue preparado en 1982 bombardeando átomos de ^{209}Bi con átomos de ^{58}Fe. Identifique el otro producto que se debe haber formado y escriba una ecuación nuclear balanceada.

22.77 El molibdeno-99 se forma por bombardeo de un isótopo natural con neutrones. Si se absorbe un neutrón y no se forman subproductos, ¿cuál es el isótopo que se empleó?

22.78 El californio-246 se forma bombardeando átomos de uranio 238. Si se forman cuatro neutrones como subproductos, ¿qué partícula se usó para el bombardeo?

22.79 Balancee las siguientes reacciones de transmutación:

a) $^{246}_{96}\text{Cm} + {}^{12}_{6}\text{C} \rightarrow \text{?} + 4\ {}^{1}_{0}\text{n}$

b) $^{253}_{99}\text{Es} + \text{?} \rightarrow {}^{256}_{101}\text{Md} + {}^{1}_{0}\text{n}$

c) $^{250}_{98}\text{Cf} + {}^{11}_{5}\text{B} \rightarrow \text{?} + 4\ {}^{1}_{0}\text{n}$

PROBLEMAS DEL CAPÍTULO

22.80 ¿Cuánta energía (en kJ/mol) se desprende durante el decaimiento general de ^{232}Th a ^{208}Pb (problema 22.40)? Las masas relevantes son: ^{232}Th = 232.038 054 uma, ^{208}Pb = 207.976 627 uma, electrón = $5.485\,799 \times 10^{-4}$ uma y ^{4}He = 4.002 603 uma.

22.81 El ion potasio, K^+, está presente en la mayoría de los alimentos y es un nutriente esencial para el organismo humano. Sin embargo, el potasio-40, cuya abundancia natural es del 0.0117%, es radiactivo, con $t_{1/2} = 1.28 \times 10^9$ años. ¿Cuál es la constante de decaimiento del ^{40}K? ¿Cuántos iones $^{40}\text{K}^+$ hay en 1.00 g de KCl? ¿Cuántas desintegraciones/s suceden en 1.00 g de KCl?

22.82 ¿Cuánta energía (en kJ/mol) se desprende durante el proceso general de decaimiento del problema 22.22? Las masas atómicas son A = 241.056 845 uma, E = 233.039 628 uma, electrón = 5.485799×10^{-4} uma y ^{4}He = 4.002 603 uma.

22.83 Es raro el fraude en las ciencias, pero a veces sucede. En 1999 se anunció la creación de tres elementos superpesados (uno nuevo) cuando se bombardeó ^{208}Pb con ^{86}Kr. Después se vio que el anuncio fue fraudulento, por lo que se descartó. Identifique los isótopos X, Y y Z que se anunciaron.

$$^{208}_{82}\text{Pb} + {}^{86}_{36}\text{Kr} \xrightarrow{-n} \text{X} \xrightarrow{-\alpha} \text{Y} \xrightarrow{-\alpha} \text{Z}$$

22.84 El cloro-34 tiene vida media sólo de 1.53 s. ¿Cuánto tiempo se tarda en decaer el 99.99% de una muestra de ^{34}Cl?

22.85 La constante de decaimiento para el ^{20}F es 0.063 s^{-1}. ¿Cuánto se tarda en decaer el 99.99% de una muestra de ^{20}F?

22.86 Calcule el defecto de masa (en g/mol) y la energía de enlace (en MeV/nucleón) para los siguientes núclidos. ¿Cuál de los dos es más estable?

a) ^{50}Cr (masa atómica = 49.946 05 uma)

b) ^{64}Zn (masa atómica = 63.929 15 uma)

22.87 ¿Cuál es la edad AP de un fragmento óseo que tiene un promedio de 2.9 desintegraciones/min por gramo de carbono en 2005? El carbono en los organismos vivos tiene un promedio de 15.3 desintegraciones/min por gramo y la vida media del ^{14}C es de 5730 años.

22.88 ¿Cuánta energía (en kJ/mol) se desprende en la reacción de fusión del ^{2}H con ^{3}He?

$$^{2}_{1}\text{H} + {}^{3}_{2}\text{He} \longrightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{1}_{1}\text{H}$$

Las masas relevantes son ^{2}H = 2.0141 uma, ^{3}He = 3.0160 uma, ^{4}He = 4.0026 uma y ^{1}H = 1.0078 uma.

22.89 La vida media más larga medida hasta ahora en un decaimiento radiactivo es la doble emisión β del selenio-82, para la cual $t_{1/2} = 1.1 \times 10^{20}$ años.

$$^{82}_{34}\text{Se} \longrightarrow {}^{82}_{36}\text{Kr} + 2\ {}^{0}_{-1}\text{e}$$

¿Cuántas desintegraciones por día hay inicialmente en una muestra de 1.0 mol de ^{82}Se?

22.90 El isótopo más abundante del uranio es ^{238}U, que no sufre fisión. Sin embargo, en un *reactor de cría*, un átomo de ^{238}U captura un neutrón y emite dos partículas β para formar un isótopo fisionable del plutonio, que se puede usar entonces como combustible en un reactor nuclear. Escriba una ecuación nuclear balanceada.

22.91 Se estima que el Sol irradia 3.9×10^{23} kJ/s al espacio. ¿Cuál es la rapidez de pérdida de masa del Sol en kg/s?

22.92 En un tratamiento contra el cáncer, llamado terapia de captura de neutrones por boro, se inyecta un medicamento que contiene boro-10 a un paciente y se une selectivamente a las células cancerosas. Se irradia entonces el área afectada con neutrones para inducir la siguiente reacción:

$$^{10}\text{B} + {}^{1}\text{n} \longrightarrow {}^{4}\text{He} + {}^{7}\text{Li} + \gamma$$

La radiación α mata las células cancerosas dejando inalterado el entorno. Los reactivos en este proceso nuclear tienen esencialmente energía cinética cero, pero la energía total de los productos es de 2.31 MeV. ¿Cuál es la energía del fotón γ emitido? Las masas relevantes son: ^{4}He = 4.002 603 uma, ^{7}Li = 7.016 004 uma, ^{10}B = 10.012 937 uma, e^- = 0.000 548 6 uma y n = 1.008 665 uma.

22.93 El neptunio-237 decae por una serie de pasos llegando a bismuto-209. ¿Cuántas partículas α y β se producen en este proceso de decaimiento?

22.94 El núclido radiactivo ^{100}Tc decae y forma el núclido estable ^{100}Mo.

a) Hay dos rutas posibles para este decaimiento. Escriba ecuaciones balanceadas para ambas.

b) Sólo se observa una de las rutas. Calcule la energía desprendida por ambas rutas y explique por qué sólo se observa una. Las masas relevantes son: ^{100}Tc = 99.907 657 uma, ^{100}Mo = 99.907 48 uma, e^- = 0.000 548 6 uma.

22.95 El núclido ^{226}Ac puede decaer a través de uno de tres procesos nucleares diferentes: emisión α, emisión β o captura de electrones.

a) Escriba una ecuación nuclear balanceada para el decaimiento de ^{226}Ac para cada uno de los modos de decaimiento.

b) Para el decaimiento de ^{226}Ac mediante todos los procesos combinados, la constante de velocidad de primer orden es $k = 0.556\ d^{-1}$. ¿Cuántos días se requieren para que decaiga el 80.0% de una muestra de ^{226}Ac?

PROBLEMAS DE CONCEPTOS MÚLTIPLES

22.96 Una muestra pequeña de madera encontrada en un sitio arqueológico en Clovis, Nuevo México, se quemó en O_2, y el CO_2 producido se hizo burbujear a través de una disolución de $Ba(OH)_2$ para precipitar el $BaCO_3$. Cuando se recolectó por filtración el $BaCO_3$, se encontró que una muestra de 1.000 g tenía una radiactividad de 4.0×10^{-3} Bq. La vida media del ^{14}C es de 5730 años, y la radiactividad debida al ^{14}C en los organismos vivos es de 15.3 desintegraciones/min por gramo de carbono. Suponiendo que el análisis se realizó en 1960, ¿cuál es la edad AP del sitio Clovis?

22.97 El polonio-210 es un radioisótopo natural emisor α, con $t_{1/2} = 138$ d. Suponga que se colocó una muestra de ^{210}Po, con una masa de 0.700 mg, en un matraz de 250.0 mL, el cual se evacuó, se selló y se dejó reposar sin perturbarlo. ¿Cuál sería la presión dentro del matraz (en mm Hg) a 20 °C después de 365 días si todas las partículas α emitidas se hubieran transformado en átomos de helio?

22.98 Se determinó el volumen de sangre en un paciente, inyectándole 20.0 mL de sangre marcada radiactivamente con Cr-51, con una actividad de 4.10 μCi/mL. Después de un tiempo suficiente para permitir la mezcla en el organismo, se tomó sangre del paciente y se analizó. Por desgracia, una confusión en el laboratorio evitó un análisis inmediato, y no fue sino hasta 17.0 días después que se hizo una medición de centelleo de la sangre. A continuación se determinó que el nivel de radiación era de 0.009 35 μCi/mL. Si el ^{51}Cr tiene $t_{1/2} = 27.7$ días, ¿cuál es el volumen de la sangre en el paciente?

22.99 Imagine que hay una disolución acuosa de $MgCl_2$ 0.007 50 M, preparada de tal modo que contenga una pequeña cantidad de ^{28}Mg radiactivo. La vida media del ^{28}Mg es de 20.91 h, y la actividad inicial de la disolución de $MgCl_2$ es 0.112 μCi/mL. Suponga que 20.00 mL de esta disolución de $MgCl_2$ se agrega a 15.00 mL de una disolución acuosa de Na_2CO_3 0.012 50 M y que a continuación se separa el precipitado resultante por filtración para obtener un filtrado transparente. Tras una larga espera, se encuentra que la actividad del filtrado, medida 2.40 h después de iniciar el experimento, es 0.029 μCi/mL. ¿Cuáles son las concentraciones molares de Mg^{2+} y CO_3^{2-} en el filtrado? ¿Cuál es la constante de producto de solubilidad del $MgCO_3$?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

CAPÍTULO

23

Química orgánica



▲ Los flamencos deben su color a sustancias químicas orgánicas en sus dietas. Sin esos compuestos, las plumas terminan por volverse blancas.

Desde los albores de la investigación química, a mediados del siglo XVIII, se observó que las sustancias obtenidas de plantas y animales eran diferentes de las que se obtenían de los minerales. No sólo tenían menores puntos de fusión, también tendían a descomponerse al calentarse; además, en general, eran más difíciles de manejar y purificar. Para expresar tal diferencia, se usa el término *química orgánica*, que sirve para indicar el estudio de los compuestos obtenidos en los organismos vivos, en tanto que el término *química inorgánica* se emplea para indicar el estudio de compuestos obtenidos de fuentes no vivas.

En la actualidad sabemos que no hay diferencias fundamentales entre compuestos orgánicos e inorgánicos, pues a ambos se les aplican los mismos principios. La única característica común de los compuestos obtenidos de fuentes vivientes es que todos contienen el elemento *carbono*. Así, hoy se define a la **química orgánica** como el estudio de los compuestos del carbono.

¿Qué tiene el carbono de especial y por qué todavía se considera la química orgánica como una rama especial de la ciencia? Las respuestas a tales preguntas implican la capacidad de los átomos de carbono para unirse entre sí, así como para formar cadenas largas y anillos. De todos los elementos, sólo el carbono llega a formar tan inmenso conjunto de compuestos, desde el metano, con un átomo de carbono, hasta el ácido desoxirribonucleico (ADN), con decenas de miles de millones de átomos de carbono. Se han preparado más de 30 millones de compuestos orgánicos y cada día se obtienen miles de compuestos nuevos en los laboratorios de todo el mundo.

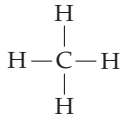
CONTENIDO

23.1 La naturaleza de las moléculas orgánicas
23.2 Los alcanos y sus isómeros
23.3 Dibujo de estructuras orgánicas
23.4 Las formas de las moléculas orgánicas
23.5 Nomenclatura de los alcanos
23.6 Cicloalcanos
23.7 Reacciones de los alcanos
23.8 Familias de moléculas orgánicas: Grupos funcionales
23.9 Alquenos y alquinos
23.10 Reacciones de alquenos y alquinos
23.11 Compuestos aromáticos y sus reacciones
23.12 Alcoholes, éteres y aminas
23.13 Aldehídos y cetonas
23.14 Ácidos carboxílicos, ésteres y amidas
23.15 Polímeros sintéticos
Interludio: ¿Natural o sintético?

23.1 LA NATURALEZA DE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS

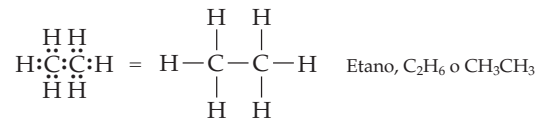
Repasemos lo que vimos en los capítulos anteriores acerca de las moléculas orgánicas:

- El carbono es *tetravalente* (sección 7.5). Tiene cuatro electrones en su capa externa ($1s^2\,2s^2\,2p^2$) y forma cuatro enlaces. Por ejemplo, en el metano, el carbono está unido a cuatro átomos de hidrógeno.

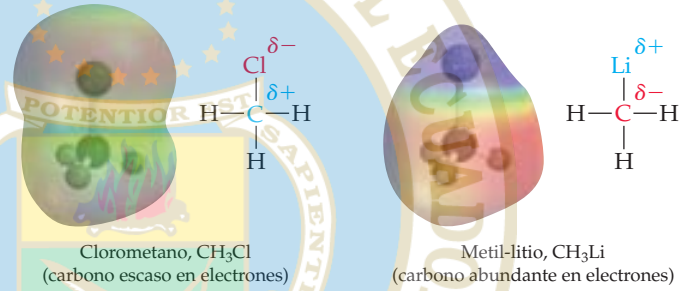


Metano, CH_4

- Las moléculas orgánicas tienen *enlaces covalentes* (sección 7.1). Por ejemplo, en el etano todos los enlaces son el resultado de compartir dos electrones entre C y C, o bien, entre C e H.



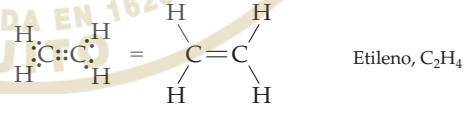
- Las moléculas orgánicas tienen *enlaces covalentes polares* cuando el carbono se une a un elemento del lado derecho o del lado izquierdo de la tabla periódica (sección 7.4). En el clorometano, el átomo electronegativo de cloro atrae electrones con más fuerza que el carbono y polariza el enlace C−Cl, de manera que el carbono cuenta con una carga positiva parcial, $\delta+$. En el metil-litio, el litio atrae electrones con menos fuerza que el carbono y se polariza el enlace carbono-litio, de manera que el carbono posee una carga parcial negativa, $\delta-$. Así, los mapas de potencial electrostático muestran que el carbono del clorometano está en azul, por ser escaso en electrones, mientras que en el metil-litio el carbono aparece en rojo, por ser abundante en electrones.



Clorometano, CH_3Cl
(carbono escaso en electrones)

Metil-litio, CH_3Li
(carbono abundante en electrones)

- El carbono puede formar *enlaces covalentes múltiples* al compartir más de dos electrones con un átomo vecino (sección 7.5). En el etileno, los dos átomos de carbono comparten cuatro electrones en un doble enlace. En el acetileno, los dos carbonos comparten seis electrones en un enlace triple.

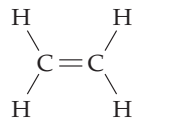


$H{:}C{:::}C{:}H \quad = \quad H-C\equiv C-H$ Acetileno, C_2H_2

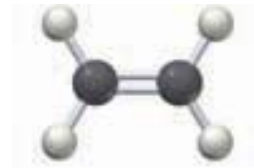
- Las moléculas orgánicas tienen formas tridimensionales específicas, que se pueden predecir aplicando el modelo de repulsión de electrones de la capa de valencia (RPECV; sección 7.9). Cuando el carbono se une a cuatro átomos, como en el metano, los enlaces se orientan hacia los cuatro vértices de un tetraedro y el carbono está en el centro, con ángulos de enlace H−C−H cercanos a 109.5°.

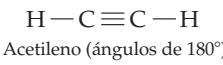


Cuando el carbono se une a tres átomos, como en el etileno, los enlaces forman ángulos aproximados de 120° entre sí. Cuando se une a dos átomos, como en el acetileno, los enlaces dan lugar a ángulos de 180°.



Etileno (ángulos de 120°)





Acetileno (ángulos de 180°)



- El carbono usa *orbitales atómicos híbridos* para enlazarse (secciones 7.11 y 7.12). Un carbono que se une con cuatro átomos utiliza orbitales sp^3, que surgen por la combinación de un orbital atómico *s* con tres orbitales atómicos *p*. Tales orbitales sp^3 apuntan hacia los vértices de un tetraedro regular y explican la geometría observada en el carbono.

  Los carbonos con doble enlace tienen hibridación sp^2. El carbono tiene tres orbitales híbridos sp^2, que están en un plano y apuntan hacia los vértices de un triángulo equilátero, así como un orbital *p* no hibridado, que forma un ángulo de 90° con el plano de los híbridos sp^2. Cuando se acercan dos átomos de carbono con hibridación sp^2, con sus orbitales sp^2 alineados de frente para dar lugar a un enlace sigma, los orbitales *p* no hibridados de cada carbono se traslapan y hacen que surja un enlace pi, de donde resulta en un doble enlace carbono-carbono.

  Los carbonos triplemente enlazados se explican con hibridación *sp*. El carbono tiene dos orbitales híbridos *sp*, orientados con separaciones de 180° entre sí, y dos orbitales *p* no hibridados, a 90° de los híbridos *sp* y entre sí. Cuando se acercan dos átomos de carbono con los orbitales *sp* alineados frente a frente para formar enlace sigma, los orbitales *p* de cada carbono se traslapan y dan lugar a dos enlaces pi; el resultado es un triple enlace carbono-carbono.



Los enlaces covalentes comunican a los compuestos orgánicos propiedades que son muy diferentes a las de los compuestos iónicos. Las fuerzas intermoleculares entre las moléculas orgánicas individuales son relativamente débiles, por lo que los compuestos orgánicos tienen puntos de fusión y ebullición menores que los de los compuestos iónicos. De hecho, muchos compuestos orgánicos simples son líquidos a temperatura ambiente. Además, la mayoría de los compuestos orgánicos son insolubles en agua y no conducen la electricidad. Sólo unas cuantas sustancias orgánicas con moléculas polares pequeñas, como la glucosa, el ácido acético y el alcohol etílico, se disuelven en agua.

23.2 LOS ALCANOS Y SUS ISÓMEROS

¿Por qué hay tantos compuestos orgánicos? La respuesta es que una cantidad relativamente pequeña de átomos se logran unir entre sí de muchísimas maneras. Consideremos, por ejemplo, las moléculas que contienen carbono e hidrógeno (los **hidrocarburos**) y que sólo tienen enlaces sencillos. Esos compuestos pertenecen a la familia de compuestos orgánicos conocidos como **alcanos**.

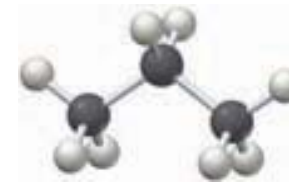


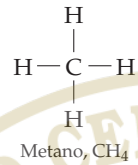
▲ La capa de cera de parafina que hace tan brillantes a estas manzanas es una mezcla de alcanos.

Si imaginamos las formas en que se logran combinar un carbono y cuatro hidrógenos, encontramos que sólo es posible el metano, CH_4. Si imaginamos las formas en las que se llegan a combinar dos carbonos y seis hidrógenos, sólo el etano, C_2H_6, es posible, y si imaginamos la combinación de tres carbonos con ocho hidrógenos, sólo es posible el propano, C_3H_8.

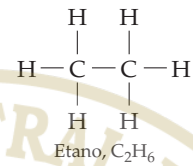




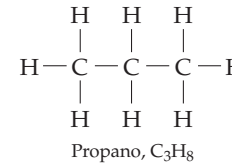




Metano, CH_4



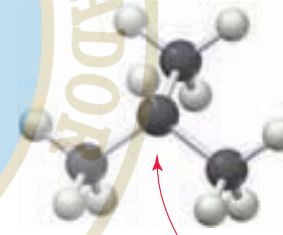
Etano, C_2H_6



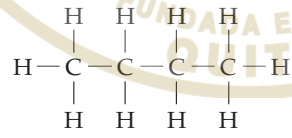
Propano, C_3H_8

Sin embargo, cuando se combina un gran número de carbonos e hidrógenos puede resultar más de una estructura. Hay dos maneras en la que llegan a formarse moléculas con la fórmula C_4H_{10}: los cuatro carbonos pueden estar en una fila o en un arreglo ramificado. De igual modo, hay tres formas en las que se llegan a arreglar las moléculas con la fórmula C_5H_{12}, y cada vez más formas en los alcanos más grandes. Los compuestos en los que todos sus carbonos dan lugar a una cadena se conocen como **alcanos de cadena recta** o **alcanos lineales**; aquellos con una unión ramificada de carbonos se llaman **alcanos de cadena ramificada**, **alcanos ramificados** o **alcanos de cadena lateral**.

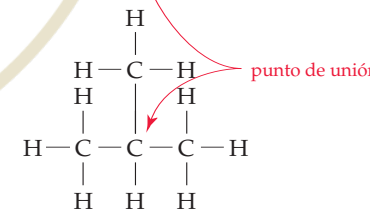




C_4H_{10}

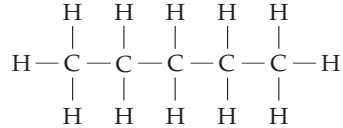


Butano (cadena recta)

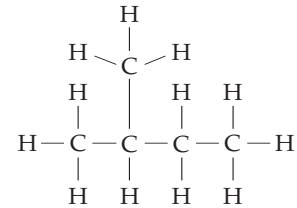


2-metilpropano (cadena ramificada)

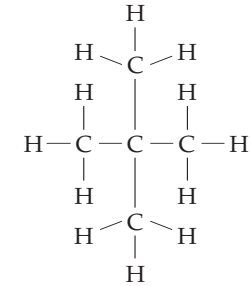
C_5H_{12}



Pentano
(cadena recta)



2-metilbutano
(cadena ramificada)



2,2-dimetilpropano
(cadena ramificada)

Los compuestos como las dos moléculas diferentes de C_4H_{10} y las tres moléculas diferentes de C_5H_{12}, con la misma fórmula molecular pero distinta estructura química, se llaman *isómeros* (sección 20.8). El número de alcanos isómeros posibles crece rápidamente a medida que aumenta el número de átomos de carbono, desde cinco isómeros para el C_6H_{14} hasta ¡más de 6×10^{13} isómeros para el $C_{40}H_{82}$!

Como se dijo en la sección 20.8, los diferentes isómeros son distintos compuestos químicos. Tienen estructuras, propiedades químicas y propiedades físicas diferentes, como punto de fusión y punto de ebullición. Por ejemplo, el alcohol etílico (etanol o alcohol de caña) y el éter dimetílico poseen la fórmula C_2H_6O, pero el alcohol etílico es líquido con punto de ebullición de 78.5 °C, mientras que el éter dimetílico es un gas con punto de ebullición de −23 °C.





Alcohol etílico, C_2H_6O

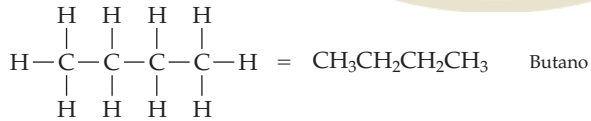
Éter dimetílico, C_2H_6O

PROBLEMA 23.1 Dibuje la estructura del isómero lineal con la fórmula C_7H_{16}.

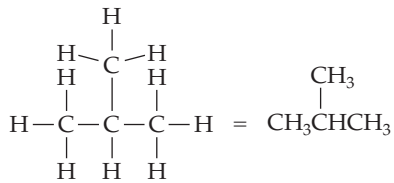
PROBLEMA 23.2 Dibuje las estructuras de los cinco alcanos isómeros con la fórmula C_6H_{14}.

23.3 DIBUJO DE ESTRUCTURAS ORGÁNICAS

Resulta tedioso dibujar todos los enlaces y todos los átomos en una molécula orgánica, incluso para un compuesto relativamente pequeño como el C_4H_{10}. Por eso se utiliza una forma abreviada para dibujar **estructuras condensadas**. En las estructuras condensadas no se muestran los enlaces carbono-hidrógeno y la mayoría de los enlaces sencillos carbono-carbono, más bien "se sobreentienden". Si un átomo de carbono tiene tres hidrógenos unidos a él, se escribe CH_3; si el átomo de carbono tiene dos hidrógenos unidos a él, se escribe CH_2, etcétera. Por ejemplo, el alcano lineal con cuatro carbonos (llamado butano) y su isómero de cadena ramificada (llamado 2-metilpropano o isobutano) se pueden escribir como sigue:



$= CH_3CH_2CH_2CH_3$ Butano



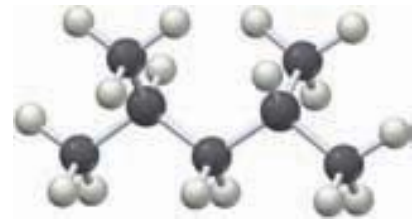
$= CH_3CHCH_3$ 2-metilpropano (isobutano)

Observe que no se muestran los enlaces horizontales entre los carbonos, sólo se escriben las unidades CH_3 y CH_2, una junto a la otra, aunque el enlace vertical en el 2-metilpropano se indica para mayor claridad.

EJEMPLO RESUELTO DE CONCEPTO CLAVE 23.1

INTERPRETACIÓN DE UN MODELO MOLECULAR

Indique la fórmula del siguiente compuesto y convierta ese modelo en una estructura condensada:



ESTRATEGIA Y SOLUCIÓN

El compuesto tiene siete carbonos y 16 hidrógenos: C_7H_{16}. Su estructura condensada es

$$CH_3CHCH_2CHCH_3 \quad (CH_3 \text{ ramificados en C2 y C4})$$

PROBLEMA 23.3 Dibuje los tres isómeros del C_5H_{12} como estructuras condensadas.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 23.4 Indique la fórmula del siguiente modelo molecular, luego convierta el modelo en una estructura condensada.



23.4 LAS FORMAS DE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS

La estructura condensada de una molécula orgánica indica las uniones entre los átomos, pero no dice nada acerca de su forma tridimensional. Así, es posible dibujar una molécula arbitrariamente de varias maneras. Por ejemplo, el alcano de cadena ramificada llamado 2-metilbutano se puede representar con cualquiera de las siguientes estructuras. Todas ellas tienen cuatro carbonos en fila y una rama de $-CH_3$ en el segundo carbono, contando desde un extremo.

$$CH_3CHCH_2CH_3 \quad (CH_3 \text{ en C2}) \qquad CH_3CH_2CHCH_3 \quad (CH_3 \text{ en C2}) \qquad CH_3CH_2CH(CH_3)_2$$

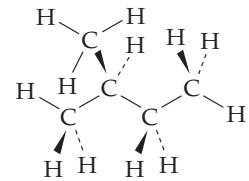
$$CH_3CHCH_2CH_3 \quad (CH_3 \text{ en C3}) \qquad CH_3CH_2CHCH_3 \quad (CH_3 \text{ en C3})$$

Algunas representaciones del 2-metilbutano

De hecho, el 2-metilbutano no tiene una forma única, porque hay rotación en torno a los enlaces sencillos carbono-carbono. Las dos partes de una molécula unida con un enlace sencillo carbono-carbono pueden girar libremente alrededor del enlace y originan

un número infinito de estructuras tridimensionales. Así, una muestra grande de 2-metilbutano contiene muchísimas moléculas que cambian constantemente de forma. Sin embargo, en un momento dado, la mayoría de ellas es de forma extendida, en zigzag, un poco más estable que otras posibilidades. Lo mismo sucede con otros alcanos.





2-metilbutano

EJEMPLO RESUELTO 23.2

IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS ISOMÉRICOS

Las siguientes estructuras condensadas tienen la misma fórmula, C_8H_{18}. ¿Cuáles de ellas representan a la misma molécula?

a) $CH_3CHCH_2CHCH_2CH_3$ (ramas CH_3 en C2 y C4)

b) $CH_3CH_2CHCH_2CHCH_3$ (ramas CH_3 en C3 y C5)

c) $CH_3CHCH_2CH_2CHCH_3$ (ramas CH_3 en C2 y C5)

ESTRATEGIA

Preste atención al orden de conexión entre los átomos. No se confunda con las diferencias evidentes al escribir una estructura de derecha a izquierda o de izquierda a derecha.

SOLUCIÓN

La estructura a) cuenta con una cadena recta de seis carbonos con ramas de $-CH_3$ en los carbonos segundo y cuarto, contados a partir del extremo izquierdo. La estructura b) también tiene una cadena recta de seis carbonos con ramas de $-CH_3$ en el segundo y cuarto carbonos, contando a partir del extremo derecho, por lo que es idéntica a la de a). La única diferencia entre a) y b) es que una se escribe "hacia delante" y la otra "hacia atrás". La estructura c) posee una cadena recta de seis carbonos con ramas de $-CH_3$ en el segundo y *quinto* carbonos, a partir del extremo izquierdo, por lo que es un isómero de *a*) y *b*).

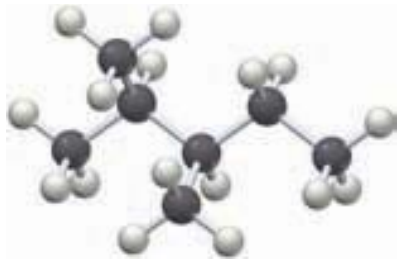
PROBLEMA 23.5 ¿Cuáles de las siguientes estructuras son idénticas?

a) $CH_3CH_2CCH_2CHCH_3$ (ramas CH_3 en C3 y C5; rama CH_3 en C3)

b) $CH_3CHCH_2CH_2CHCH_2CH_3$ (ramas CH_3 en C2 y C5)

c) $CH_3CCH_2CHCH_3$ (ramas CH_2CH_3 en C3 y CH_3 en C5; rama CH_3 en C3)

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 23.6 Las siguientes dos estructuras, ¿son idénticas, isómeras o no se relacionan?



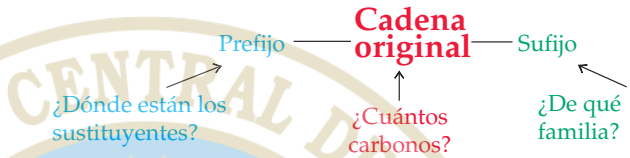
y



23.5 NOMENCLATURA DE LOS ALCANOS

Hace tiempo, cuando se conocían relativamente pocos compuestos orgánicos puros, el nombre de un compuesto nuevo era el que se le ocurría a su descubridor. Así, la urea es una sustancia cristalina que se aisló por primera vez de la orina, y se dice que el descubridor de los barbitúricos, que son un grupo de tranquilizantes, les dio ese nombre en honor a su amiga Bárbara. Sin embargo, a medida que se conocieron cada vez más compuestos, se hizo necesario un método sistemático para dar nombre a los compuestos orgánicos.

El sistema de nomenclatura de uso general es el que estableció la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry). En ese sistema, el "nombre sistemático" cuenta con tres partes: prefijo, base y sufijo. El nombre base indica cuántos átomos de carbono hay en la cadena continua más larga; el sufijo, a qué familia pertenece la molécula, y el prefijo (si es necesario) especifica el lugar de localización de los diversos grupos sustituyentes unidos a la cadena original:



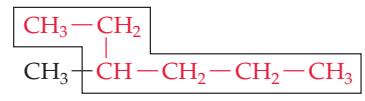
El nombre de los alcanos lineales se forma contando el número de átomos de carbono en la cadena y agregando el sufijo *-ano*. Con excepción de los primeros cuatro alcanos —metano, etano, propano y butano—, cuyos nombres son de origen histórico, el nombre de los alcanos se forma con números griegos que indican el número de carbonos presentes. Así, el *pentano* es el alcano con cinco carbonos, el *hexano* es de seis carbonos, y así sucesivamente, como se ve en la tabla 23.1.

TABLA 23.1 Nombres de los alcanos de cadena lineal

Número de carbonos	Estructura	Nombre	Número de carbonos	Estructura	Nombre
1	CH_4	*Met*ano	6	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	*Hex*ano
2	CH_3CH_3	*Et*ano	7	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	*Hept*ano
3	$CH_3CH_2CH_3$	*Prop*ano	8	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	*Oct*ano
4	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	*But*ano	9	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	*Non*ano
5	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	*Pent*ano	10	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	*Dec*ano

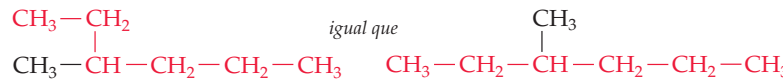
El nombre de los alcanos ramificados se asigna en cuatro pasos:

Paso 1. Nombre de la cadena principal. Determine la cadena continua más larga de carbonos en la molécula y use el nombre de ella como nombre de la cadena original. No siempre es obvia la cadena más larga por la manera de escribirla; habrá que "dar vueltas" para encontrarla:

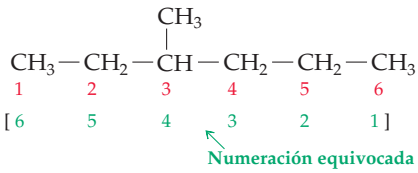


Se le da el nombre de hexano, no de pentano, porque la cadena más larga posee seis carbonos.

Si se prefiere, se puede volver a dibujar la estructura para que la cadena más larga forme una línea:

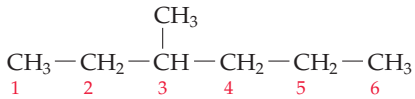


Paso 2. Numere los carbonos de la cadena principal. Comenzando por el extremo más cercano al primer punto de ramificación, numere cada carbono de la cadena principal:



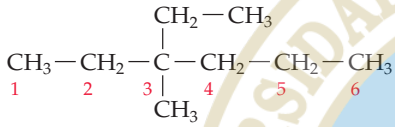
La primera ramificación está en el tercer carbono, C3, si se comienza a numerar desde la izquierda, pero estaría en C4, si se inicia desde la derecha, por equivocación.

Paso 3. Identifique y numere la cadena lateral sustituyente. Asigne un número a cada grupo sustituyente que haya en la cadena principal, de acuerdo con el átomo de carbono al que esté unido.



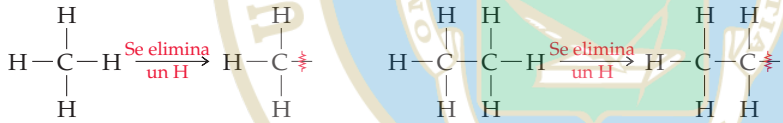
La cadena principal es hexano. Hay un grupo sustituyente –CH3 unido al C3 de la cadena.

Si hay dos grupos sustituyentes en el mismo carbono, habrá que asignar el mismo número a ambos. Siempre debe haber tantos números en el nombre como sustituyentes haya.



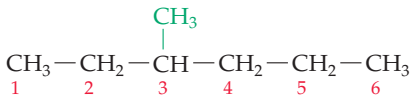
La cadena principal es hexano. Hay dos sustituyentes, un –CH_3 y un –CH_2CH_3, ambos unidos al C3 de la cadena.

Los sustituyentes $-CH_3$ y $-CH_2CH_3$ unidos a la cadena principal en este compuesto se llaman **grupos alquilo**. Se puede concebir un grupo alquilo como la parte de un alcano que queda al eliminar un hidrógeno. Por ejemplo, al eliminar un átomo de hidrógeno del metano, CH_4, queda el *grupo metilo*, $-CH_3$; al eliminar un hidrógeno al etano, CH_3CH_3, subsiste el *grupo etilo*, $-CH_2CH_3$. Los nombres de los grupos alquilo se forman sustituyendo la terminación *-ano* al alcano original por la terminación *-ilo*.

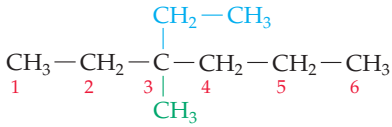


Metano Grupo metilo Etano Grupo etilo

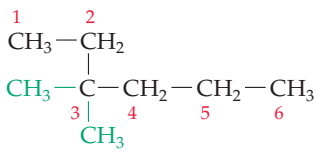
Paso 4. Escriba el nombre en una sola palabra. Use guiones para separar los diferentes prefijos, y comas para separar números cuando haya más de uno. Si hay dos o más grupos sustituyentes, preséntelos en orden alfabético. Si hay dos o más sustituyentes idénticos, use los prefijos *di-*, *tri-*, *tetra-*, etcétera, que correspondan, pero no use esos prefijos numéricos con la finalidad de ordenar alabéticamente. Esto es, un prefijo como "dimetil" se ordena alfabéticamente en la "m" y no en la "d". Examine los siguientes ejemplos para ver cómo se escriben los nombres:



3-metilhexano, una cadena principal de seis carbonos con un sustituyente metilo en posición 3.



3-etil-3-metilhexano, una cadena principal de seis carbonos con sustituyentes etilo en la posición 3 y metilo en la posición 3.



3,3-dimetilhexano, una cadena principal de seis carbonos con dos sustituyentes metilo en la posición 3.

Más acerca de los grupos alquilo

No importa cuál hidrógeno se elimine del CH_4 para formar un grupo metilo o cuál se elimine del CH_3CH_3 para formar un grupo etilo, porque todos los átomos de hidrógeno en ambas moléculas son equivalentes. Sin embargo, los ocho hidrógenos en el $CH_3CH_2CH_3$ no lo son. El propano cuenta con dos clases de hidrógenos: seis en los carbonos extremos y dos en el carbono intermedio. Según la clase de hidrógeno que se elimine, resultan dos grupos propilo diferentes. Si se elimina uno de los seis hidrógenos unidos a un carbono extremo se obtiene un grupo de cadena lineal llamado *propilo*; si es uno de los dos hidrógenos unidos al carbono intermedio resultará un grupo de cadena lateral llamado *isopropilo*.

De igual manera, hay cuatro grupos butilo diferentes. Dos de ellos (butilo y *sec*-butilo) se derivan del butano lineal; dos (isobutilo y *ter*-butilo) se derivan del isobutano de cadena lateral. Los prefijos *sec*- (de secundario) y *ter*- (de *terciario*) indican el número de otros átomos de carbono unidos al carbono del punto de ramificación, o del nodo. Hay otros dos carbonos unidos al nodo en un grupo *sec*-butilo y otros tres átomos de carbonos más unidos al punto de ramificación en un grupo *ter*-butilo.

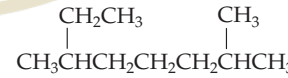


Tome en cuenta que los grupos alquilo como tales no son compuestos estables y que la "eliminación" de un átomo de hidrógeno de un alcano sólo es una forma útil de concebir las cosas, no una reacción química. Los grupos alquilo sólo son partes de moléculas que ayudan a dar nombre a los compuestos.

EJEMPLO RESUELTO 23.3

NOMENCLATURA DE UN COMPUESTO ORGÁNICO

De acuerdo con la IUPAC, ¿cuál es el nombre del siguiente alcano?

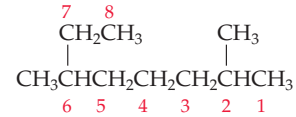


ESTRATEGIA

Siga los pasos que describe el texto. Primero, identifique y numere la cadena continua más larga. Después, identifique los sustituyentes, determine su posición y escriba el nombre.

SOLUCIÓN

La molécula tiene una cadena de ocho carbonos (octano), con dos sustituyentes metilo. Al numerar del extremo más cercano al primer sustituyente metilo, se ve que los metilos están en C2 y C6, por lo que el nombre es 2,6-dimetiloctano. Los números se separan entre sí por una coma, y del resto del nombre con un guión.



2,6-dimetiloctano

EJEMPLO RESUELTO 23.4

DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA A PARTIR DE UN NOMBRE

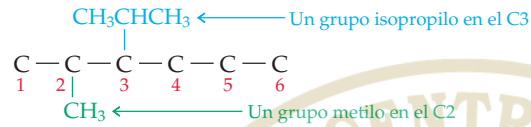
Dibuje la estructura del 3-isopropil-2-metilhexano.

ESTRATEGIA Y SOLUCIÓN

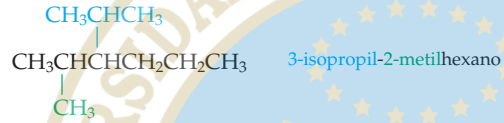
Primero, habrá que atender el nombre de la cadena principal (hexano) para luego dibujar su estructura (esqueleto) de carbonos:

C—C—C—C—C—C Hexano

Después, determine los sustituyentes (3-isopropilo y 2-metilo) y colóquelos en los carbonos correspondientes:



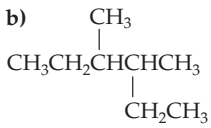
Por último, agregue hidrógenos para completar la estructura:



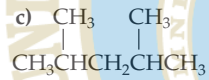
PROBLEMA 23.7 De acuerdo con la IUPAC, ¿cuáles son los nombres de los siguientes alcanos?

a) Los tres isómeros de C_5H_{12}

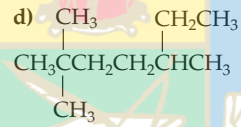
b)



c)



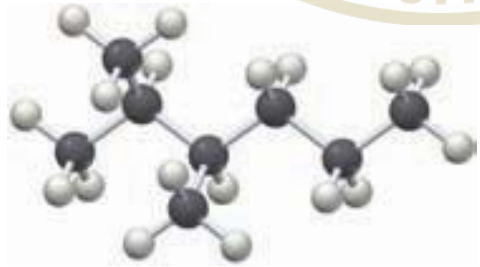
d)



PROBLEMA 23.8 Dibuje las estructuras condensadas que corresponden a los siguientes nombres propuestos por la IUPAC:

a) 3,4-dimetilnonano
b) 3-etil-4,4-dimetilheptano
c) 2,2-dimetil-4-propiloctano
d) 2,2,4-trimetilpentano

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 23.9 ¿Cuál es el nombre propuesto por la IUPAC de los siguiente alcanos?



23.6 CICLOALCANOS

Los compuestos examinados hasta ahora han sido alcanos de cadena abierta o acíclicos. También se conocen los **cicloalcanos**, que contienen anillos de átomos de carbono y están muy extendidos en la naturaleza. Se han preparado compuestos con anillos de tres a 30 átomos de carbono o más. Los cuatro cicloalcanos más simples que tienen tres carbonos

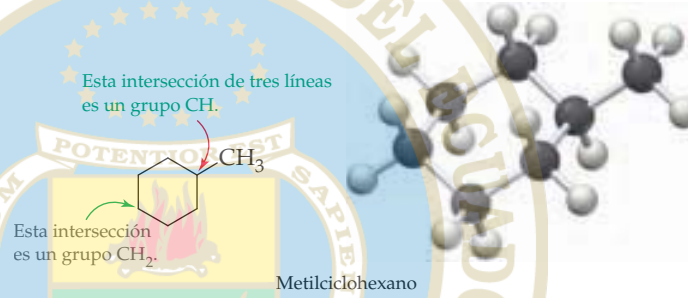
UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM CONSILIO SAPIENTIA
FUNDADA EN 1826
QUITO

(ciclopropano), cuatro carbonos (ciclobutano), cinco carbonos (ciclopentano) y seis carbonos (ciclohexano) se muestran a continuación:



Ciclopropano Ciclobutano Ciclopentano Ciclohexano

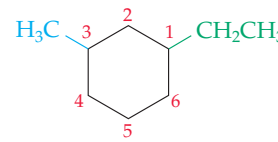
De igual manera, las estructuras condensadas son difíciles de representar con moléculas cíclicas, por lo cual con frecuencia se usa una forma expedita de dibujarlas a base de líneas, en la que los cicloalcanos se representan con polígonos. Un triángulo representa el ciclopropano; un cuadrado, al ciclobutano, y así sucesivamente. No se indican en forma explícita los átomos de carbono e hidrógeno en esas estructuras. Se sobreentiende que hay un átomo de carbono en cada unión de líneas, en tanto que el número de átomos de hidrógeno necesario para completar cuatro enlaces a cada carbono se agrega mentalmente. Por ejemplo, el metilciclohexano se ve de la siguiente forma:



Metilciclohexano

Como era de esperarse, los enlaces C–C del ciclopropano y el ciclobutano están muy distorsionados respecto del valor tetraédrico ideal de 109.5°. Por ejemplo, el ciclopropano tiene la forma de un triángulo equilátero y los ángulos entre enlaces C−C−C son de 60°. El resultado es que los enlaces en los anillos de tres y cuatro miembros son más débiles que lo normal, mientras las moléculas son más reactivas que otros alcanos. El ciclopentano, el ciclohexano y los cicloalcanos superiores adoptan formas que permiten a los ángulos entre enlaces acercarse a su valor tetraédrico normal, como se ve en los modelos generados por computadora en la parte superior de esta página.

Para dar nombre a los cicloalcanos sustituidos se toma al cicloalcano como nombre de la cadena principal y se identifican las posiciones en el anillo donde los sustituyentes están enlazados. Se comienza a numerar en el grupo con prioridad alfabética y se procede en torno al anillo en la dirección en la que el segundo sustituyente tenga el menor número posible. Por ejemplo,



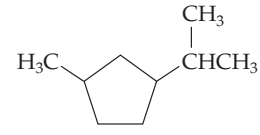
1-etil-3-metilciclohexano

Y no 1-metil-3-etilciclohexano
ni 1-etil-5-metilciclohexano
ni 1-metil-5-etilciclohexano

EJEMPLO RESUELTO 23.5

NOMENCLATURA DE UN CICLOALCANO

¿Cuál es el nombre aceptado por la IUPAC del siguiente cicloalcano?

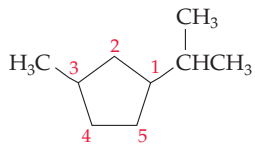


continúa en la siguiente página

ESTRATEGIA

Primero, hay que identificar el cicloalcano principal (ciclopentano) y los dos sustituyentes (un grupo metilo y un grupo isopropilo). A continuación, se numera el anillo comenzando en el grupo con prioridad alfabética (isopropilo, no metilo) y se avanza en una dirección que asigne el menor número posible al segundo sustituyente.

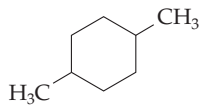
SOLUCIÓN



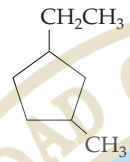
1-isopropil-3-metilciclopentano

PROBLEMA 23.10 Asigne nombres aceptados por la IUPAC a los siguientes cicloalcanos:

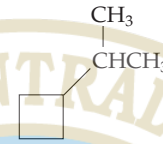
a)



b)



c)



PROBLEMA 23.11 Dibuje las estructuras que corresponden a los nombres de la IUPAC. Use polígonos para representar los anillos.

a) 1,1-dimetilciclobutano **b)** 1-*ter*-butil-2-metilciclopentano

c) 1,3,5-trimetilcicloheptano

23.7 REACCIONES DE LOS ALCANOS

Los alcanos tienen una reactividad química relativamente baja; son inertes a los ácidos, las bases y la mayoría de otros reactivos comunes en el laboratorio. Sin embargo, sí reaccionan con oxígeno y con los halógenos, aunque en condiciones especiales. La reacción química de los alcanos con oxígeno se efectúa durante su combustión en un motor o en un horno cuando el alcano se quema como combustible. Se forman dióxido de carbono y agua como productos, y se desprende una gran cantidad de energía en forma de calor. Por ejemplo, el metano, que es el principal componente del gas natural, reacciona con oxígeno y libera 890 kJ por mol de metano quemado:

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -890\ \text{kJ}$$

El propano (el gas LP que se usa en hogares y campamentos), la gasolina (una mezcla de alcanos con C_5 a C_{11}), la querosina (una mezcla de alcanos con C_{11} a C_{14}) y otros alcanos se queman de manera similar.



◀ En este pozo petrolero se está quemando el gas metano.

La reacción de los alcanos con Cl_2 o Br_2 se efectúa cuando se irradia una mezcla de los dos reactivos con luz ultravioleta, que se representa por $h\nu$. Dependiendo de las cantidades relativas de los dos reactivos y del tiempo que se asigne a la reacción, se produce una sustitución consecutiva de los átomos de hidrógeno del alcano por átomos de halógeno, dando lugar a una mezcla de productos halogenados. Por ejemplo, el metano reacciona

con el cloro y produce una mezcla de clorometano (CH_3Cl), diclorometano o cloruro de metileno (CH_2Cl_2), triclorometano o cloroformo ($CHCl_3$) y tetraclorometano o tetracloruro de carbono (CCl_4).

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl$$
$$CH_3Cl \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl_2 + HCl$$
$$CH_2Cl_2 \xrightarrow{Cl_2} CHCl_3 + HCl$$
$$CHCl_3 \xrightarrow{Cl_2} CCl_4 + HCl$$

PROBLEMA 23.12 Dibuje todos los productos de sustitución monoclorados ($C_5H_{11}Cl$) que espere obtener con la reacción del 2-metilbutano con Cl_2.

23.8 FAMILIAS DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS: GRUPOS FUNCIONALES

Por experiencia, se sabe que los compuestos orgánicos se pueden clasificar en familias de acuerdo con sus propiedades estructurales, y que con frecuencia es predecible el comportamiento químico de los miembros de determinada familia. Las propiedades estructurales que hacen posible clasificar los compuestos se llaman *grupos funcionales*. Un **grupo funcional** es un átomo o grupo de átomos en una molécula con un comportamiento químico característico que participa en la misma clase de reacciones en cada molécula donde se encuentre. Por ejemplo, veamos el grupo funcional doble enlace carbono-carbono. El etileno (C_2H_4) es el compuesto más simple con un doble enlace; participa en reacciones que se parecen mucho a las del menteno ($C_{10}H_{18}$), que es una molécula más grande y más compleja. Ambos —el etileno y el menteno— reaccionan, por ejemplo, con Br_2 y dan lugar a productos en los que se ha agregado un átomo de Br a cada uno de los dos carbonos del doble enlace (figura 23.1).

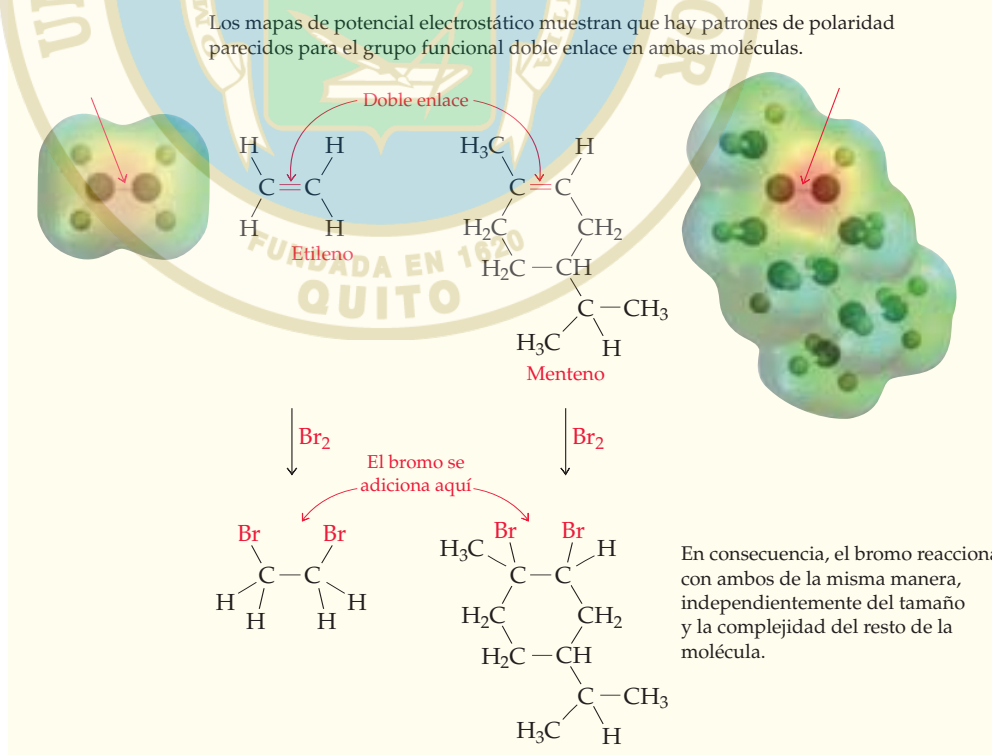
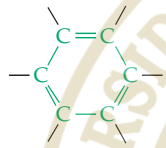
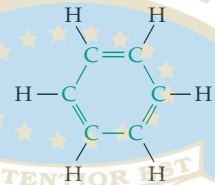
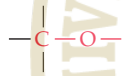
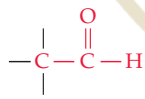
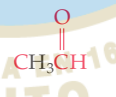
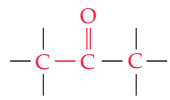
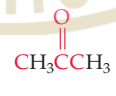
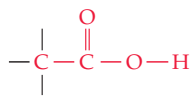
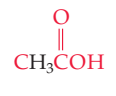
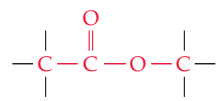
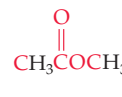
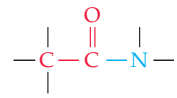
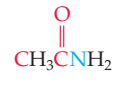


FIGURA 23.1
Reacciones del etileno y del menteno con bromo.

El ejemplo que muestra la figura 23.1 es típico: las propiedades químicas de una molécula orgánica, independientemente de su tamaño y complejidad, están determinadas en gran parte por los grupos funcionales que contiene. La tabla 23.2 menciona algunos de los grupos funcionales más comunes y presenta ejemplos de su abundancia.

TABLA 23.2 Algunas familias importantes de moléculas orgánicas

Nombre de la familia	Estructura del grupo funcional	Ejemplo sencillo	Nombre	Terminación del nombre
Alcano	(sólo contiene enlaces sencillos C—H y C—C)	CH_3CH_3	Etano	*-ano*
Alqueno		$H_2C{=}CH_2$	Eteno (etileno)	*-eno*
Alquino			Etino (acetileno)	*-ino*
Areno (aromático)			Benceno	Ninguna
Alcohol		CH_3OH	Metanol	*-ol*
Éter		CH_3OCH_3	Éter dimetílico	*Éter ...*
Amina		CH_3NH_2	Metilamina	*-amina*
Aldehído			Etanal (acetaldehído)	*-al*
Cetona			Propanona (acetona)	*-ona*
Ácido carboxílico			Ácido etanoico (ácido acético)	*-ácido ...-oico*
Éster			Etanoato de metilo (acetato de metilo)	*-oato*
Amida			Etanamida (acetamida)	*-amida*

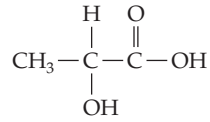
Los enlaces cuyas conexiones no se especifican se suponen unidos a los átomos de carbono, o de hidrógeno, en el resto de la molécula.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR ET SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

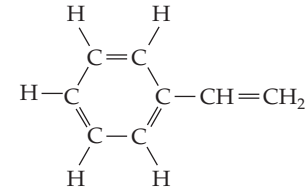
Algunos grupos funcionales, como los alquenos, alquinos y anillos aromáticos sólo tienen dobles o triples enlaces carbono-carbono; otros presentan enlaces sencillos con átomos de oxígeno, nitrógeno o halógeno; otros más tienen dobles enlaces carbono-oxígeno.

PROBLEMA 23.13 Identifique los grupos funcionales en las siguientes moléculas:

a) Ácido láctico, de la leche agria



b) Estireno, con el que se obtiene el poliestireno



PROBLEMA 23.14 Proponga estructuras de moléculas que se ajusten a las siguientes descripciones:

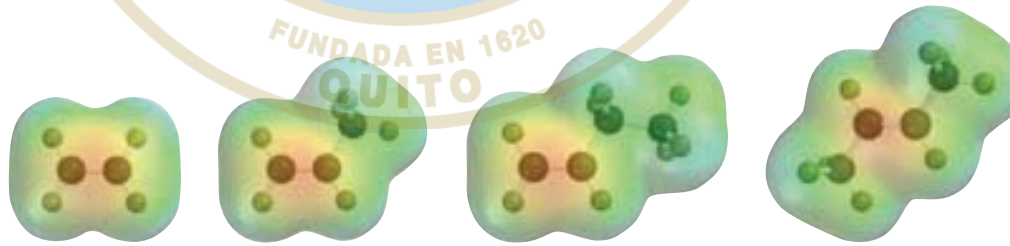
a) C_2H_4O, contiene un grupo funcional aldehído

b) $C_3H_6O_2$, contiene un grupo funcional ácido carboxílico

23.9 ALQUENOS Y ALQUINOS

A diferencia de los alcanos, que sólo poseen enlaces sencillos, los alquenos y los alquinos tienen varios enlaces. Los **alquenos** son hidrocarburos con un doble enlace carbono-carbono (C=C), en tanto que los **alquinos** son hidrocarburos con un triple enlace carbono-carbono (C−C). Los dos grupos de compuestos son **no saturados**, lo que significa que tienen menos hidrógeno por átomo de carbono que los alcanos relacionados, con la cantidad máxima de átomos de hidrógeno, por lo que se les llama **saturados**. El etileno ($H_2C{=}CH_2$), por ejemplo, es no saturado, con la fórmula C_2H_4, mientras que el etano (CH_3CH_3) es saturado y su fórmula es C_2H_6.

Los alquenos se nombran contando la cadena más larga de átomos de carbono que contiene el doble enlace y agregando el sufijo *-eno*. En consecuencia, el etileno es el alqueno más simple; le siguen el propeno, el buteno, el penteno, el hexeno, y así sucesivamente. Observe que el etileno se debería llamar *eteno*, pero se ha usado el nombre etileno durante tanto tiempo que ya es universalmente aceptado. De igual modo, se utiliza *propileno* en vez de propeno.



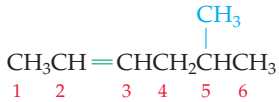
$H_2C{=}CH_2$
Etileno
(eteno)

$H_2C{=}CHCH_3$
Propileno
(propeno)

$H_2C{=}CHCH_2CH_3$
1-buteno

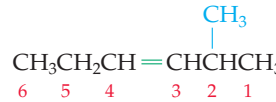
$CH_3CH{=}CHCH_3$
2-buteno

Los posibles isómeros para el buteno y los alquenos superiores dependen de la posición del doble enlace en la cadena; esa posición habrá de especificarse con un prefijo numérico. La numeración comienza en el extremo de la cadena más cercano al doble enlace, aunque sólo se menciona el primero de los carbonos del doble enlace. Si en la cadena hay un sustituyente, se indican su identidad y su posición en la cadena. Si el doble enlace equidista de ambos extremos de la cadena, la numeración inicia en el extremo más cercano a algún sustituyente.



5-metil-2-hexeno

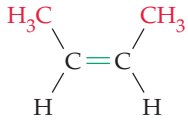
(numerado para que el doble enlace tenga número menor)



2-metil-3-hexeno

(numerado para asignar el número menor al sustituyente, cuando el doble enlace es equidistante a ambos extremos)

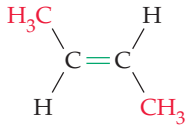
Además de los isómeros de alqueno que existen debido a la posición del doble enlace, también puede haber isómeros por la *geometría* del doble enlace. Por ejemplo, hay dos isómeros geométricos o **isómeros cis-trans**, del 2-buteno, que difieren en su geometría respecto del doble enlace. El isómero cis tiene dos grupos $-CH_3$ en el mismo lado del doble enlace, mientras que en el isómero trans sus dos grupos $-CH_3$ están en lados opuestos. Igual que otras clases de isómeros descritos, los isómeros cis y trans individuales de un alqueno son sustancias diferentes, con distintas propiedades físicas y comportamiento químico (aunque con frecuencia éste último es similar). Por ejemplo el *cis*-2-buteno hierve a 4 °C, mientras que el *trans*-2-buteno lo hace a 0.9 °C.



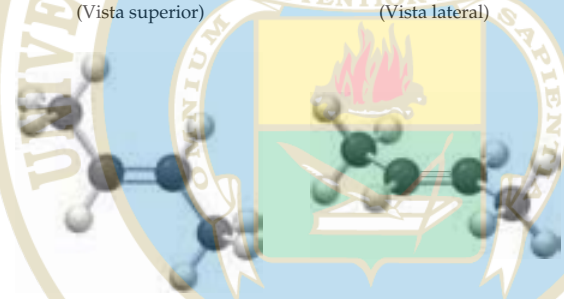
cis-2-buteno
(grupos metilo
del mismo lado)



(Vista superior) (Vista lateral)

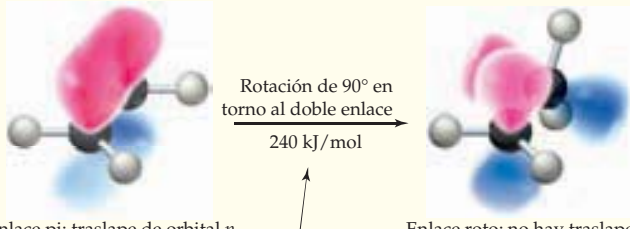


trans-2-buteno
(grupos metilo
en lados opuestos)



(Vista superior) (Vista lateral)

El isomerismo cis-trans en los alquenos se debe a que la estructura electrónica del doble enlace carbono-carbono hace que la rotación del enlace sea energéticamente desfavorable a las temperaturas normales. Si la hubiera, rompería la parte pi del doble enlace al romper el traslape lateral de los dos orbitales *p* paralelos (figura 23.2). De hecho, se necesita una energía de 240 kJ/mol para provocar la rotación del enlace.



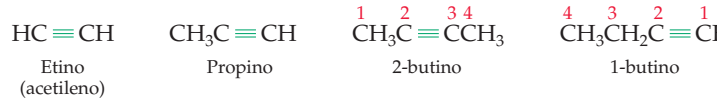
Enlace pi: traslape de orbital *p*

Enlace roto; no hay traslape *p*

Se requiere gran energía, porque se destruye el traslape de orbitales *p*. Los isómeros cis-trans de alquenos son estables y no se intercambian a causa de esta barrera a la rotación.

FIGURA 23.2
Rotación respecto de un doble enlace carbono-carbono.

Los alquinos se parecen a los alcanos en muchos aspectos, y su nombre se forma usando el sufijo *-ino*. El alquino más simple, el HC≡CH, se llama acetileno con más frecuencia que de la forma sistemática, *etino*.



Como pasa con los alcanos, el butino y los alquinos superiores tienen isómeros que dependen de la posición del triple enlace en la cadena. Sin embargo, a diferencia de lo que sucede con los alquenos, no hay isómeros cis-trans para los alquinos, por su geometría lineal.

EJEMPLO RESUELTO 23.6

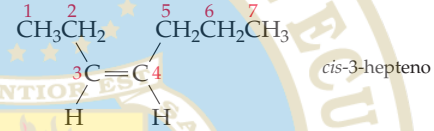
DIBUJO DE ESTRUCTURAS A PARTIR DEL NOMBRE

Dibuje la estructura del *cis*-3-hepteno.

ESTRATEGIA

El nombre 3-hepteno indica que la molécula tiene siete carbonos (*hept-*) y un doble enlace entre los carbonos 3 y 4. El prefijo *cis-* indica que los dos grupos alquilo unidos a los carbonos del doble enlace están en el mismo lado de éste.

SOLUCIÓN



PROBLEMA 23.15 Escriba los nombres de acuerdo con la IUPAC de los siguientes alquenos y alquinos:



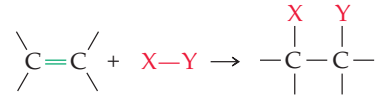
PROBLEMA 23.16 Dibuje las estructuras que corresponden a los siguientes nombres de acuerdo con la IUPAC:

a) 2,2-dimetil-3-hexeno **b)** 4-isopropil-2-heptino

c) *trans*-3-hepteno

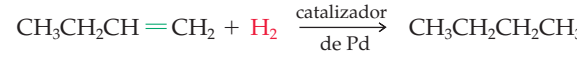
23.10 REACCIONES DE ALQUENOS Y ALQUINOS

Las transformaciones más importantes de los alquenos y los alquinos son las **reacciones de adición**. Un reactivo que se pueda escribir en general en la forma X—Y se agrega al enlace múltiple del reactivo no saturado y da lugar a un producto saturado. Los alquenos y los alquinos reaccionan en forma parecida, pero sólo describiremos los alquenos, por ser más comunes.

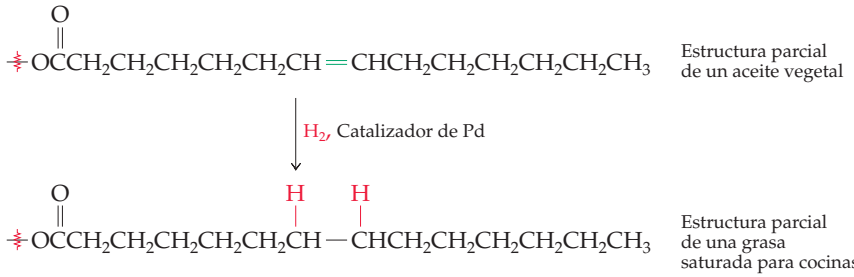


Una reacción de adición

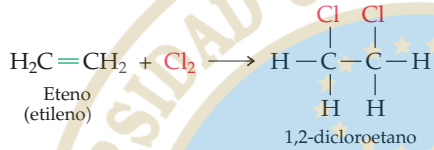
Adición de hidrógeno Los alquenos reaccionan con hidrógeno gaseoso en presencia de un catalizador de platino o paladio para producir el alcano correspondiente. Por ejemplo,



Esta adición de hidrógeno a un alqueno, que con frecuencia se conoce como **hidrogenación**, se aplica en la industria para convertir aceites vegetales no saturados en las grasas saturadas que se emplean en la margarina y las grasas para cocinar.

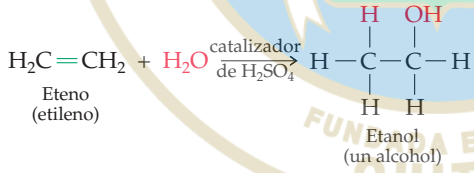


Adición de Cl_2 y Br_2 Los alquenos reaccionan con los halógenos Cl_2 y Br_2 para formar los productos de adición alcanos dihalogenados; el proceso se conoce como halogenación. Por ejemplo,



Cada año se producen unas 13 millones de toneladas de 1,2-dicloroetano en Estados Unidos mediante la reacción de etileno con cloro. El proceso es el primer paso en la obtención de los plásticos de PVC [poli(cloruro de vinilo)].

Adición de agua Los alquenos no reaccionan con agua pura, pero en presencia de un ácido fuerte como catalizador (por ejemplo, el ácido sulfúrico), se efectúa una reacción de **hidratación** y se forma un *alcohol*. Un —H del agua se adiciona a un carbono y un —OH al otro. Por ejemplo, en Estados Unidos se producen unos 110 millones de galones de etanol mediante la adición de agua catalizada por ácido al etileno:



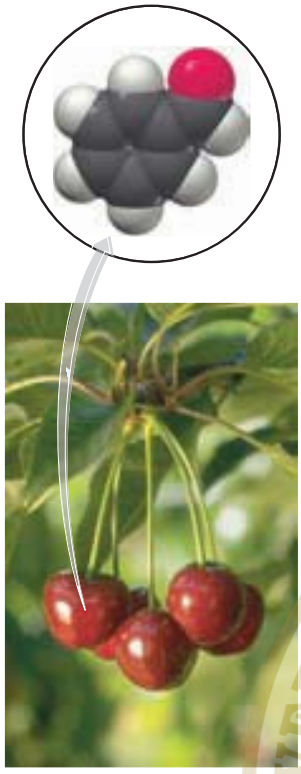
PROBLEMA 23.17 Indique los productos de la reacción de 2-buteno con las siguientes sustancias:

a) H_2, catalizador de Pd **b)** Br_2 **c)** H_2O, H_2SO_4 catalizador

PROBLEMA 23.18 La reacción del 2-penteno con H_2O en presencia de H_2SO_4 produce una mezcla de dos alcoholes. Dibuje sus estructuras.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 23.19 Dibuje la estructura del alcohol que se espera obtener con una reacción catalizada con ácido del siguiente alqueno cíclico con agua:

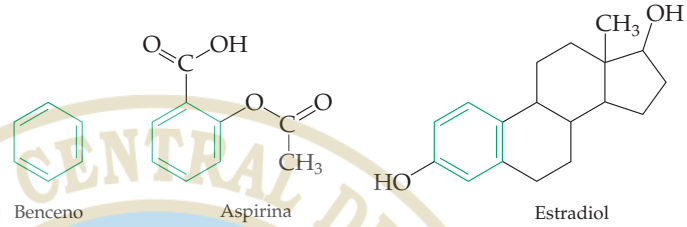




▲ El benzaldehído, un pariente estructural cercano al benceno, es el compuesto aromático responsable del olor de las cerezas.

23.11 COMPUESTOS AROMÁTICOS Y SUS REACCIONES

En los primeros tiempos de la química orgánica se usaba la palabra *aromático* para describir sustancias perfumadas que se encuentran en frutas, árboles y otras fuentes naturales. Sin embargo, pronto se supo que las sustancias consideradas aromáticas se comportaban en forma químicamente distinta a la de la mayoría de los demás compuestos orgánicos. En la actualidad el término **aromático** se refiere a la clase de compuestos que contienen un anillo de seis miembros con tres dobles enlaces. El benceno es el compuesto aromático más simple, pero la aspirina, la hormona sexual esteroide estradiol y muchos otros compuestos orgánicos importantes también contienen anillos aromáticos.



Benceno Aspirina Estradiol

El benceno es una molécula plana y simétrica que a menudo se representa como un anillo de seis miembros, con tres dobles enlaces. Sin embargo, el problema con esa representación es que ocasiona una falsa impresión de la reactividad química del benceno. Como el benceno parece tener tres dobles enlaces, sería de esperar que reaccionara con H_2, Br_2 y H_2O para dar lugar a los mismos tipos de productos de adición que los alquenos. De hecho, lo que sucede con el benceno y otros compuestos aromáticos es que son mucho menos reactivos que los alquenos y, normalmente, no producen reacciones de adición.

La carencia relativa de reactividad del benceno es una consecuencia de su estructura electrónica. Como se ve en la representación de orbitales de la figura 23.3b, cada uno de los seis carbonos del benceno tiene una hibridación sp^2 y posee un orbital p perpendicular al anillo. Cuando se traslapan esos orbitales p para que surjan enlaces pi, hay dos posibilidades, las cuales se aprecian en la figura 23.3c.



a) Mapa de un potencial electrostático.

b) Representación de orbitales.

c) Dos estructuras de resonancia equivalentes que difieren sólo en las posiciones de los dobles enlaces.

FIGURA 23.3
Algunas representaciones del benceno.

Recuerde...

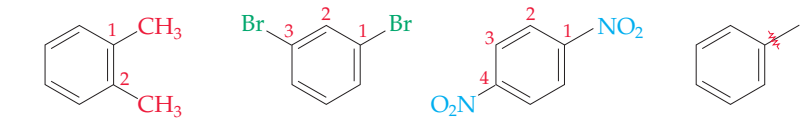
Las **distintas formas de resonancia** de una sustancia sólo difieren en la colocación de los electrones enlazantes y no enlazantes. Las conexiones entre átomos y las posiciones relativas de los átomos permanecen igual.

(Sección 7.7)

Ninguna de las dos estructuras equivalentes de la figura 23.3c es correcta por sí misma. Más bien, cada una representa una **forma de resonancia** de la estructura real del benceno, que es un híbrido de resonancia de las dos formas. (Para repasar la resonancia, vuelva a leer la sección 7.7.) El benceno es estable porque sus seis electrones de enlace pi están repartidos por igual en torno a todo el anillo. No se confinan a dobles enlaces específicos, por lo que el benceno no reacciona para dar lugar a productos de adición.

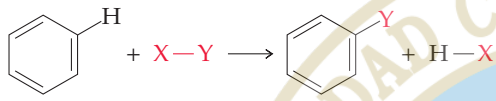
Los compuestos aromáticos sustituidos se nombran usando el sufijo *-benceno*. Así, el C_6H_5Br es bromobenceno, el $C_6H_5CH_3$ es metilbenceno (que también se conoce como

tolueno), el $C_6H_5NO_2$ es nitrobenceno, etcétera. Los nombres de los compuestos aromáticos disustituidos se nombran usando uno de los prefijos *orto-*, *meta-* o *para-*. Un benceno *orto-* u *o*-disustituido tiene sus dos sustituyentes en las posiciones 1,2 en el anillo; un benceno *meta-* o *m*-disustituido tiene sus dos sustituyentes en las posiciones 1,3; y un benceno *para-* o *p*-disustituido tiene los sustituyentes en una posición 1,4. Cuando el anillo mismo de benceno es un *sustituyente*, se usa el nombre *fenilo*.



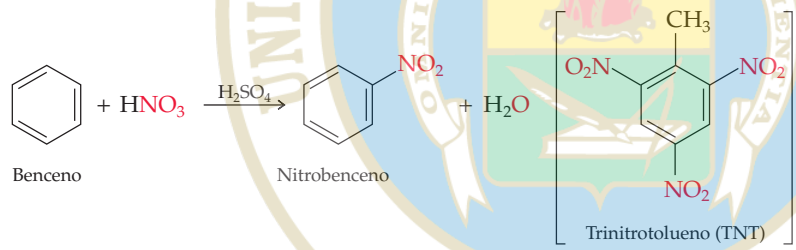
orto-dimetilbenceno *meta*-dibromobenceno *para*-dinitrobenceno Un grupo fenilo

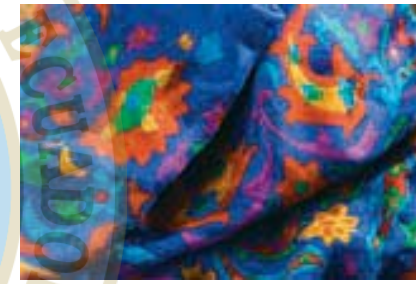
A diferencia de los alquenos, cuyas reacciones son de adición, normalmente los compuestos tienen **reacciones de sustitución**. Es decir, un grupo Y sustituye uno de los átomos de hidrógeno del anillo aromático sin cambiar al anillo mismo. No importa cuál de los seis hidrógenos del benceno sea sustituido, porque los seis son equivalentes.



Reacción de sustitución

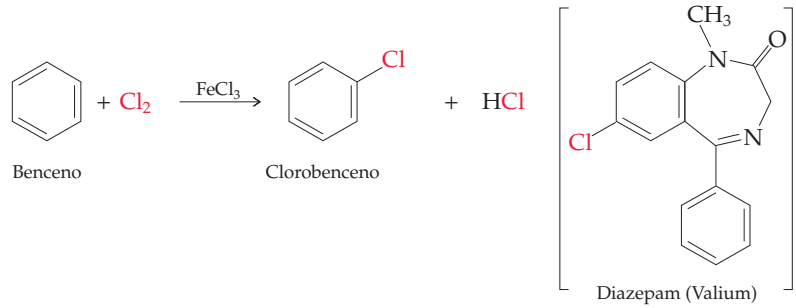
Nitración La sustitución de un hidrógeno del anillo por un grupo nitro ($-NO_2$) se efectúa cuando el benceno reacciona con ácido nítrico en presencia de ácido sulfúrico como catalizador. La nitración de los anillos aromáticos es un paso clave en la síntesis de explosivos como el TNT (trinitrotolueno) y de muchas sustancias farmacéuticas. El nitrobenceno mismo es una materia prima en la preparación de muchos de los tintes de colores tan brillantes que se utilizan en las prendas de vestir.





▲ Los colorantes que se usan para dar los brillantes colores a las telas se preparan con un proceso que comienza con una reacción aromática de nitración.

Halogenación La sustitución de un hidrógeno del anillo por bromo o cloro se efectúa cuando el benceno reacciona con Br_2 o Cl_2 en presencia de $FeBr_3$ o $FeCl_3$ como catalizador. La cloración de un anillo aromático es uno de los pasos en la síntesis de numerosos medicamentos, como el diazepam, un ansiolítico que se vende como Valium.



PROBLEMA 23.20 Dibuje las estructuras correspondientes a los siguientes nombres:

a) *o*-dibromobenceno **b)** *p*-cloronitrobenceno

c) *m*-dietilbenceno

PROBLEMA 23.21 Escriba los productos de la reacción entre los siguientes reactivos y el *p*-dimetilbenceno (llamado también *p*-xileno).

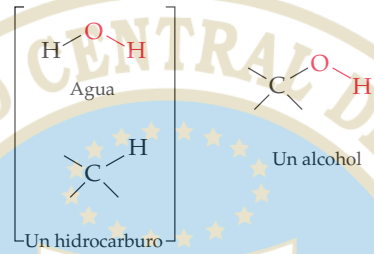
a) Br_2, $FeBr_3$ **b)** HNO_3, H_2SO_4

PROBLEMA 23.22 La reacción de sustitución del $Br_2/FeBr_3$ con tolueno (metilbenceno) puede generar una mezcla de tres productos. Dibuje la estructura de cada uno.

23.12 ALCOHOLES, ÉTERES Y AMINAS

Alcoholes

Alcoholes Se puede considerar que los alcoholes son derivados del agua, en donde uno de los hidrógenos se sustituye por un grupo funcional orgánico, o bien, derivados de los alcanos, en los que uno de los hidrógenos se sustituye por un grupo hidroxilo (−OH).



Por ejemplo: CH_3CH_2OH

Etanol

Al igual que el agua, los alcoholes forman puentes de hidrógeno (sección 10.2) que afectan muchas de sus propiedades físicas y químicas. En general, los alcoholes hierven a mayores temperaturas que los alcanos de tamaño similar, y los alcoholes simples con frecuencia son solubles en agua por su capacidad para formar puentes de hidrógeno con el disolvente (figura 23.4).

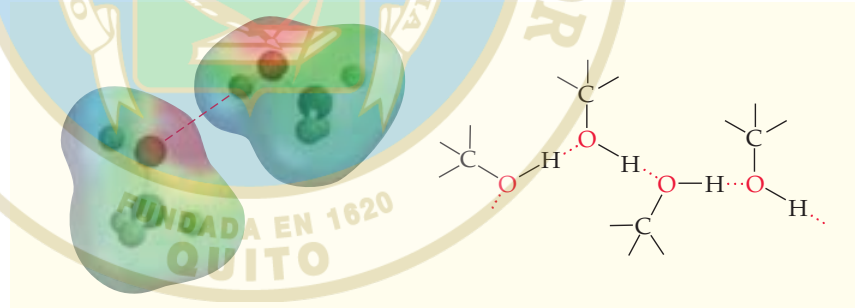
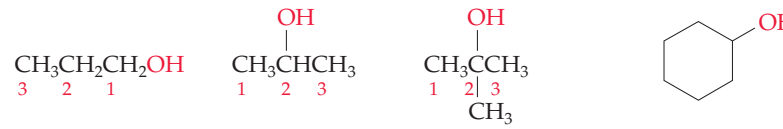


FIGURA 23.4
Los alcoholes, como el agua, forman puentes de hidrógeno intermoleculares. El resultado es que los alcoholes tienen un punto de ebullición relativamente alto y con frecuencia son solubles en agua.

Para dar nombre a los alcoholes se identifica el punto de unión del grupo –OH con la cadena de hidrocarburo y se usa el sufijo *-ol* para reemplazar a la *-o* terminal del nombre del alcano. La numeración de la cadena se inicia en el extremo más cercano al grupo –OH. Por ejemplo,



1-propanol 2-propanol 2-metil-2-propanol Ciclohexanol

De todos los compuestos orgánicos, los alcoholes son las sustancias químicas más comunes e importantes. El metanol (CH_3OH), el miembro más sencillo de la familia, se llamaba *alcohol de madera* porque se preparaba calentando madera en ausencia de aire.

En Estados Unidos se fabrican aproximadamente 4 920 millones de litros de metanol cada año mediante la reducción catalítica del monóxido de carbono con hidrógeno gaseoso:

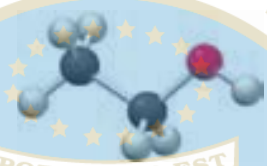
$$CO + 2\,H_2 \xrightarrow[\text{Catalizador de } ZnO/Cr_2O_3]{400\ ^\circ C} CH_3OH$$



Aunque es tóxico para los humanos, además de causar ceguera en pequeñas dosis (15 mL) y la muerte en mayores cantidades (100 a 200 mL), el metanol es una materia prima industrial importante para preparar formaldehído (CH_2O), ácido acético (CH_3CO_2H) y otras sustancias.

El etanol (CH_3CH_2OH) es una de las sustancias químicas puras que se conocen desde la antigüedad. Se produce por fermentación de granos y azúcares desde hace al menos 8000 años en el Medio Oriente, pero quizá desde hace 9000 años en China. A veces se le llama *alcohol de caña* y este alcohol está presente en todos los vinos (del 10 al 13%), en las cervezas (del 3 a 5%) y licores destilados (del 35 al 90%). La fermentación se efectúa agregando levadura a una disolución acuosa de azúcar y permitiendo que las enzimas de la levadura descompongan a los carbohidratos en etanol y CO_2:

$$\underset{\text{Glucosa}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{Levadura}} 2\,CO_2 + 2\,\underset{\text{Etanol}}{CH_3CH_2OH}$$

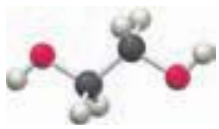


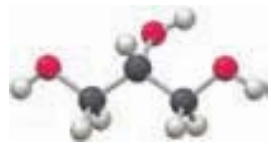
El 2-propanol [$(CH_3)_2CHOH$], comúnmente llamado alcohol isopropílico o alcohol de frotar, se usa principalmente como disolvente. En la industria se prepara por adición de agua al propeno:

$$\underset{\substack{\text{Propeno}\\(\text{propileno})}}{CH_3CH{=}CH_2} + H_2O \xrightarrow[\text{de ácido}]{\text{Catalizador}} \underset{\text{2-propanol}}{CH_3\overset{\overset{OH}{|}}{C}HCH_3}$$



Hay otros alcoholes importantes, como el 1,2-etanodiol (etilenglicol), el 1,2,3-propanotriol (glicerina) y el compuesto aromático fenol. El etilenglicol es el principal componente de los anticongelantes para automóviles, el glicerol es un humectante en muchos alimentos y cosméticos, y el fenol se utiliza en la preparación de nylon, adhesivos epóxicos y plásticos termofijos.





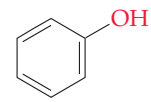


$HOCH_2CH_2OH$

1,2-etanodiol
(etilenglicol)

$HOCH_2\overset{\overset{OH}{|}}{C}HCH_2OH$

1,2,3-propanotriol
(glicerina)



Fenol

Éteres

Se puede considerar que los **éteres** son derivados del agua en los que sus dos hidrógenos están sustituidos por grupos funcionales. Químicamente son muy inertes y se usan con frecuencia como disolventes en una reacción. El éter dietílico es el miembro más común de la familia de los éteres; se utilizó durante muchos años como anestésico en cirugía, pero ahora se ha sustituido por alternativas más seguras y no inflamables (véase la sección Interludio del capítulo 9 sobre anestésicos inhalados).

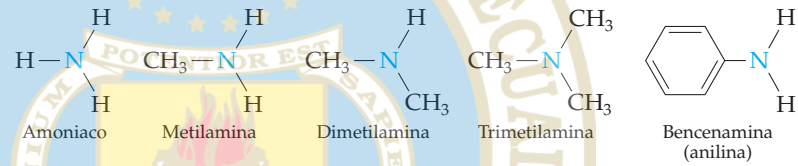
$CH_3CH_2OCH_2CH_3$

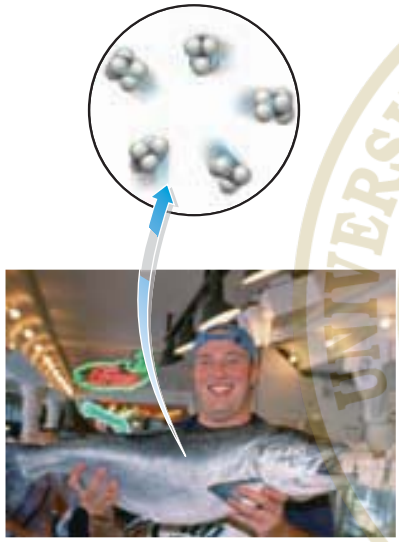
Éter dietílico



Aminas

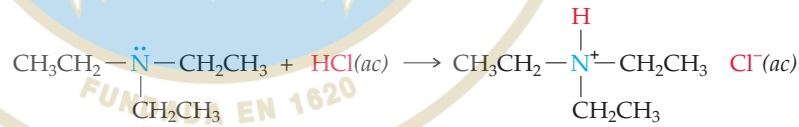
Las **aminas** son derivados orgánicos del amoniaco, en forma similar a como los alcoholes y los éteres son derivados orgánicos del agua. Esto es, uno o más de los hidrógenos en el amoniaco se sustituye en las aminas por un grupo funcional. Como se ve en los siguientes ejemplos, se usa el sufijo *-amina* en el nombre de tales compuestos:





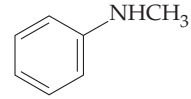
▲ El aroma característico del pescado fresco se debe a la metilamina, CH_3NH_2.

Al igual que el amoniaco, las aminas son bases, ya que pueden usar el par no compartido de electrones en el nitrógeno para aceptar H^+ de un ácido, dando sales de amonio (sección 14.12). Como son iónicas, las sales de amonio son mucho más solubles en agua que las aminas neutras. Así, una amina insoluble en agua, como la trietilamina, se disuelve fácilmente cuando se convierte en su sal de amonio por reacción con HCl.



Este aumento en la solubilidad en agua, al convertirse una amina en su sal protonada, produce enormes consecuencias prácticas en la administración de medicamentos. Muchas medicinas importantes, que contienen aminas como la morfina (un analgésico) y la tetraciclina (un antibiótico), son insolubles en los fluidos corporales, por lo que son difíciles de administrar en el sitio adecuado del organismo. Si esos medicamentos se convierten en sus sales de amonio, aumenta su solubilidad en agua hasta el punto en que es posible su administración a través del torrente sanguíneo.

PROBLEMA 23.23 Escriba las estructuras de las sales de amonio producidas por reacción de las siguientes aminas con HCl:

a) 

b) $CH_3CH_2CH_2NH_2$

23.13 | ALDEHÍDOS Y CETONAS

Vea de nuevo los grupos funcionales de la tabla 23.2; notará que muchos de ellos tienen un doble enlace carbono-oxígeno (C=O), llamado **grupo carbonilo**. Los compuestos de este grupo están por todas partes: carbohidratos, grasas, proteínas y ácidos nucleicos; todos ellos contienen grupos carbonilo, igual que la mayoría de los compuestos farmacéuticos y muchos de los polímeros sintéticos que se emplean en telas y sirven para otras aplicaciones.

Como se ve en los mapas de potencial electrostático de la figura 23.5, el enlace C=O de los compuestos carbonílicos es polar, porque el átomo electronegativo de oxígeno atrae electrones del átomo de carbono. Sin embargo, algunos de los compuestos carbonílicos son más polares que otros, según lo que haya unido al átomo de carbono con el carbonilo.

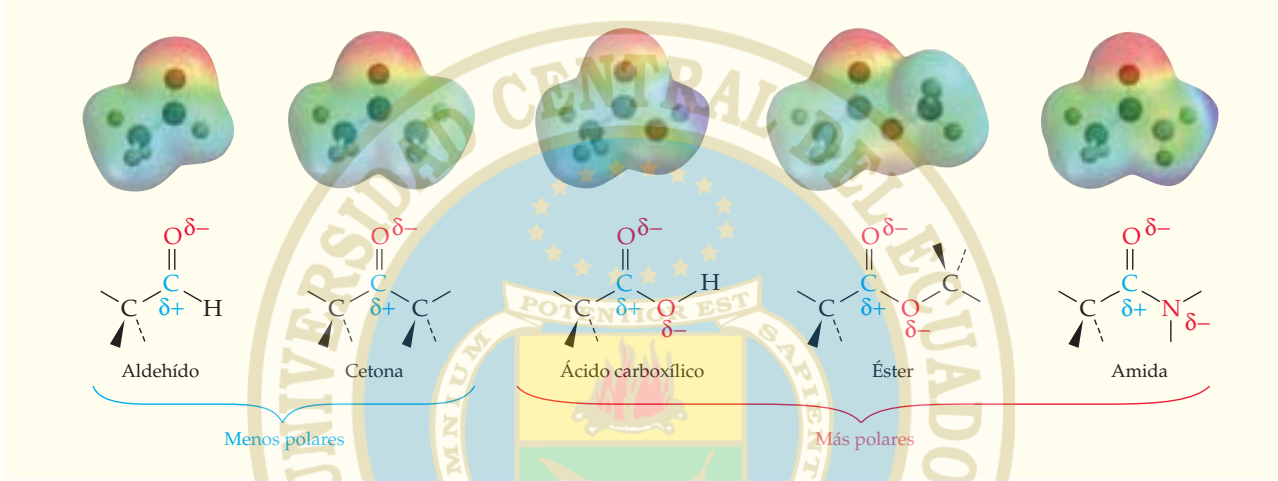
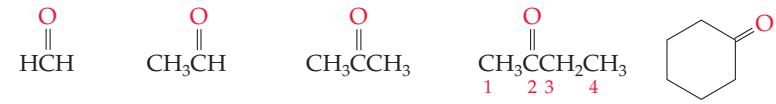


FIGURA 23.5
Los compuestos carbonílicos se pueden clasificar en dos categorías. Los aldehídos y las cetonas son menos polares, mientras que los ácidos carboxílicos, los ésteres y las amidas son más polares.

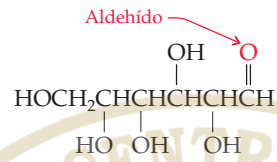
Es útil clasificar a los compuestos carbonílicos en dos categorías con base en la naturaleza de los grupos unidos al C=O y en las consecuencias químicas que resultan. En una categoría están los *aldehídos* y las *cetonas*. En la otra, los *ácidos carboxílicos*, los *ésteres* y las *amidas*. En los aldehídos y las cetonas, el carbono carbonílico está unido con átomos (de H y C) que no son fuertemente electronegativos, por lo que no aportan más polaridad a la molécula. Sin embargo, en los ácidos carboxílicos, los ésteres y las amidas, el carbono carbonílico está unido con un átomo (O o N) que es muy electronegativo, ocasionando en tales compuestos aún mayor polaridad, así como mayor reactividad química (figura 23.5).

Los **aldehídos**, los cuales tienen un átomo de hidrógeno unido al grupo carbonilo, y las **cetonas**, con dos átomos de carbono unidos al grupo carbonilo, se usan en química y biología; por ejemplo, una disolución acuosa de formaldehído (su nombre adecuado es *metanal*) tiene el nombre de formol o *formalina*, que es un esterilizante y conservador biológico. El formaldehído también se utiliza en la industria química como materia prima en la fabricación de los plásticos baquelita y melamina; como componente de los adhesivos que sirven para pegar madera terciada, y como parte de la espuma aislante que se instala en las casas. Note que el formaldehído difiere de otros aldehídos por sus dos hidrógenos unidos al grupo carbonilo. La acetona (su nombre adecuado es *propanona*) es quizás el disolvente orgánico más usado de todos. Con seguridad usted habrá visto latas de acetona que se venden en las tiendas de pinturas para trabajos de limpieza general. Para dar nombre a estos grupos de compuestos se usa el sufijo *-al* para los aldehídos y el sufijo *-ona* para las cetonas.

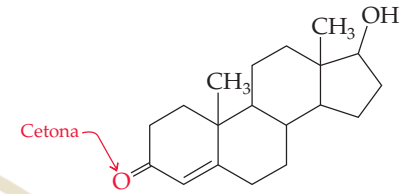


Formaldehído (metanal) | Acetaldehído (etanal) | Acetona (propanona) | 2-butanona | Ciclohexanona

También hay grupos funcionales aldehído y cetona en muchos compuestos de gran importancia biológica. La glucosa y la mayoría de los demás azúcares contienen grupos aldehído, por ejemplo. La testosterona y muchas otras hormonas esteroides contienen grupos cetona (o "grupos ceto").

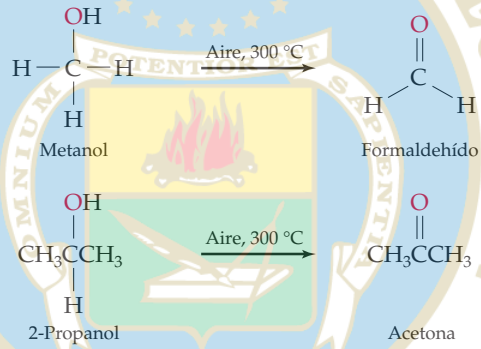


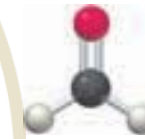
Glucosa, un pentahidroxihexanal

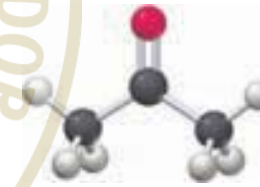


Testosterona, una hormona esteroide

La preparación industrial de aldehídos y cetonas simples normalmente implica una reacción de oxidación del alcohol relacionado. Así, el formaldehído se prepara por oxidación del metanol, y la acetona por oxidación del 2-propanol.

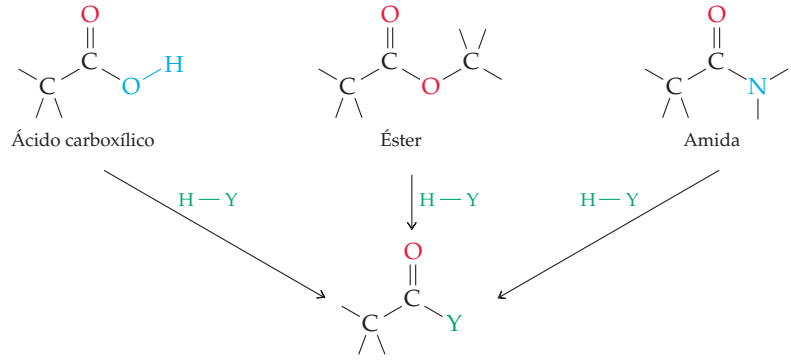






23.14 ÁCIDOS CARBOXÍLICOS, ÉSTERES Y AMIDAS

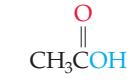
Los ácidos carboxílicos, los ésteres y las amidas tienen sus grupos carbonilo unidos a un átomo fuertemente electronegativo (O o N). Las tres familias tienen reacciones de sustitución del grupo carbonilo en las que un grupo, que representaremos como −Y, sustituye el grupo −OH, −OC o −N del carbonilo que reacciona.

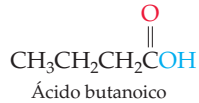


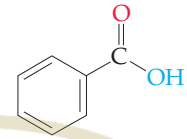
Reacción de sustitución de grupo carbonilo

Ácidos carboxílicos

Los **ácidos carboxílicos**, que contienen el grupo funcional $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$ están muy difundidos en los reinos vegetal y animal. Por ejemplo, el ácido acético (ácido etanoico) es el principal componente orgánico del vinagre, y el ácido butanoico es el causante del olor de la mantequilla rancia. Además, los ácidos carboxílicos de cadena larga, como el ácido esteárico, son componentes de todas las grasas animales y los aceites vegetales. Aunque muchos ácidos carboxílicos poseen nombres comunes o triviales (ácido *acético*, en vez de ácido *etanoico*, por ejemplo), los nombres sistemáticos se derivan anteponiendo la palabra ácido y terminando el nombre con *-oico*.

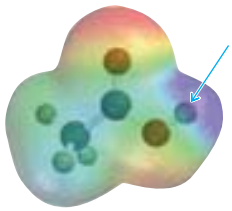

Ácido acético
(ácido etanoico)

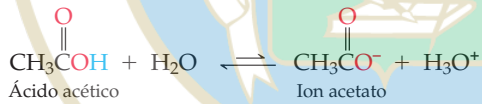

Ácido butanoico

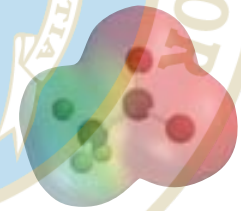

Ácido benzoico


Ácido esteárico
(ácido octadecanoico)

Como indica su nombre, los ácidos carboxílicos son *ácidos*: se disocian ligeramente en disolución acuosa formando H_3O^+ y un **anión carboxilato**. Los ácidos carboxílicos son mucho más débiles que los ácidos inorgánicos, como el HCl o el H_2SO_4. Por ejemplo, la K_a del ácido acético es de 1.75×10^{-5} ($pK_a = 4.76$), lo que indica que sólo el 1% de las moléculas de ácido acético se disocian en una disolución acuosa 1.0 M. Observe en el siguiente mapa electrostático del ácido acético que el hidrógeno ácido del −OH está polarizado positivamente (azul).




Ácido acético — Ion acetato



Una de las transformaciones químicas más importantes de los ácidos carboxílicos es su reacción con un alcohol, catalizada con un ácido, para formar un éster. Por ejemplo, el ácido acético reacciona con etanol en presencia de H_2SO_4 y da lugar a acetato de etilo, un disolvente muy usado. La reacción es una típica sustitución del grupo carbonilo, donde el $-OCH_2CH_3$ del alcohol sustituye al −OH del ácido.

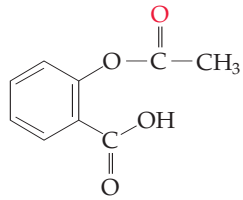


Ácido acético — Etanol — Acetato de etilo

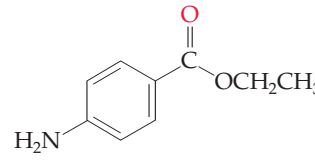
Ésteres

Los **ésteres**, que contienen al grupo funcional $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-C$ tienen muchos usos en medicina, en la industria y en los sistemas vivos. Varios medicamentos importantes como la aspirina y el anestésico local benzocaína, son ésteres. En la industria se usan poliésteres como el Dacrón y el Mylar para fabricar fibras y películas sintéticas. En la naturaleza hay muchos ésteres simples, que son los causantes de las fragancias de frutas y flores.

Como ejemplo están el acetato de pentilo, contenido en los plátanos, y el acetato de octilo, en las naranjas.

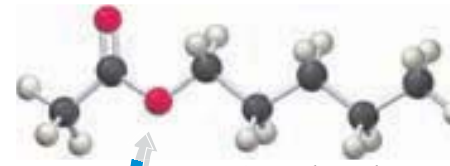


Aspirina



Benzocaína





Acetato de pentilo



▶ El olor de estos plátanos se debe al acetato de pentilo, un éster simple.

La reacción más importante de los ésteres es su conversión en ácidos carboxílicos por sustitución en el grupo carbonilo. En el laboratorio y en el organismo, los ésteres reaccionan con agua (*hidrólisis*); se rompe la molécula del éster formando una de ácido carboxílico y una de alcohol. El efecto neto es una sustitución de −OC por −OH. Aunque esta reacción es lenta en agua pura, se cataliza con ácidos y bases. La hidrólisis de ésteres catalizada con una base se llama con frecuencia *saponificación*, de la palabra latina *sapo*, que significa "jabón". De hecho, el jabón es una mezcla de sales de sodio de ácidos carboxílicos de cadena larga que se produce mediante la hidrólisis de los ésteres naturales en las grasas animales con NaOH acuoso.



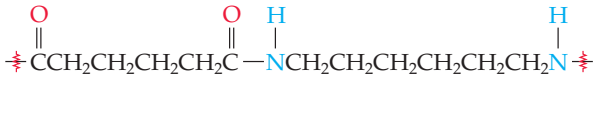
Acetato de etilo — Ácido acético — Etanol

Como los ésteres se derivan de ácidos carboxílicos y alcoholes, para formar su nombre primero se identifica la parte relacionada con el alcohol y después la relacionada con el ácido, y se agrega la terminación *-ato*. Por ejemplo, el acetato de etilo es el éster derivado del etanol y el ácido acético.

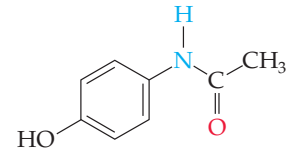
Amidas

Las **amidas** son compuestos con el grupo funcional $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-N$. Sin amidas no habría vida. Como veremos en el siguiente capítulo, el enlace de amida ("enlace peptídico") entre el nitrógeno y un carbono de grupo carbonilo es el vínculo fundamental que sirve a los

organismos para formar a las proteínas. Además, algunos polímeros sintéticos, como el nylon, contienen grupos amida; y medicamentos importantes, como el acetaminofén, un sustituto de la aspirina presente en los medicamentos Tylenol y Excedrin, son amidas.



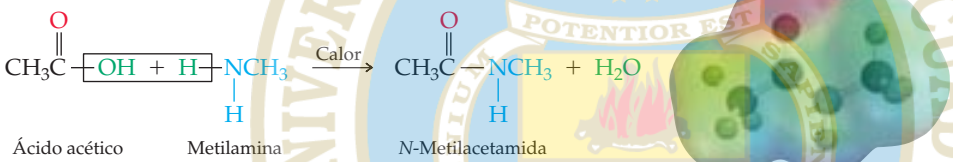
Unidad repetitiva del nylon 66



Acetaminofén

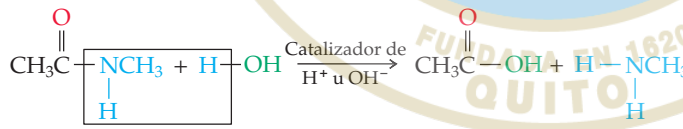
A diferencia de las aminas, que también contienen nitrógeno (sección 23.12), las amidas son neutras, no básicas. Las amidas no reaccionan como aceptores de protones y no dan origen a sales de amonio cuando se tratan con ácido. El grupo carbonilo vecino hace que el par no compartido de electrones del nitrógeno quede firmemente sujeto, con lo que se evita que los electrones se unan al H^+.

Aunque normalmente se usan mejores métodos, algunas veces las amidas se pueden preparar mediante la reacción de un ácido carboxílico con amoniaco o una amina, así como los ésteres se preparan mediante la reacción de un ácido carboxílico con un alcohol. En ambos casos, el agua es un subproducto y la parte −OH del ácido carboxílico se sustituye. Los nombres de las amidas se forman mencionando el grupo *N*-alquilo de la parte de la amina (*N*, porque el grupo está unido con el nitrógeno) y después la parte del ácido carboxílico, con la terminación *-amida*.



Ácido acético — Metilamina — *N*-Metilacetamida (una amida)

Las amidas tienen reacciones de hidrólisis catalizadas por ácido o base con agua, al igual que sucede con los ésteres. Así como un éster produce un ácido carboxílico y un alcohol, una amida produce un ácido carboxílico y una amina (o amoniaco). El efecto neto es una sustitución de −N por −OH. La hidrólisis de las amidas es el proceso clave que se lleva a cabo en el estómago durante la digestión de las proteínas.



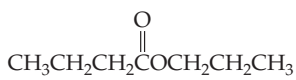
N-metilacetamida — Ácido acético — Metilamina

EJEMPLO RESUELTO 23.7

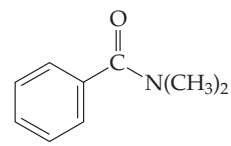
NOMENCLATURA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

Indique los nombres sistemáticos de los siguientes compuestos:

a)



b)



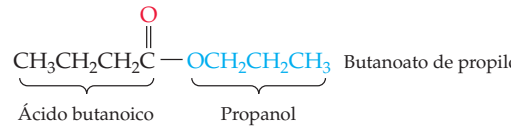
ESTRATEGIA

Primero, identifique la parte derivada de alcohol o de la amina y después asígnele el nombre.

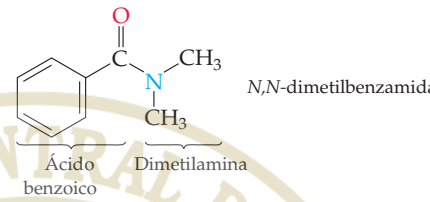
continúa en la siguiente página

SOLUCIÓN

a) Este éster se deriva del alcohol propílico y el ácido butanoico. Su nombre es butanoato de propilo.



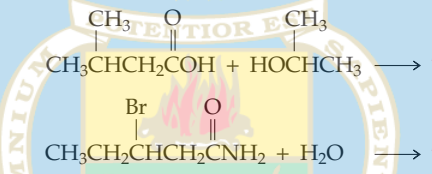
b) Esta amida se deriva de la dimetilamina y del ácido benzoico. Su nombre es *N*,*N*-dimetilbenzamida.



EJEMPLO RESUELTO 23.8

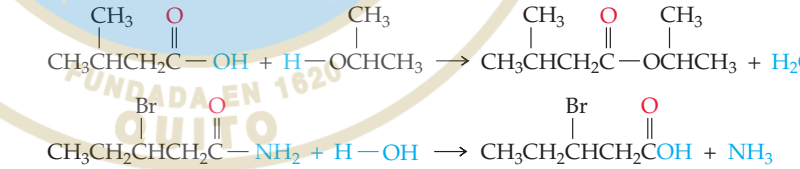
PREDICCIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIONES ORGÁNICAS

Escriba los productos de las siguientes reacciones:



ESTRATEGIA

La reacción de un ácido carboxílico con un alcohol forma un éster y agua; la reacción de una amida con agua produce un ácido carboxílico y una amina (o amoniaco). Escriba los reactivos para indicar cómo se elimina el agua y después conecte los fragmentos restantes para completar la reacción de sustitución.

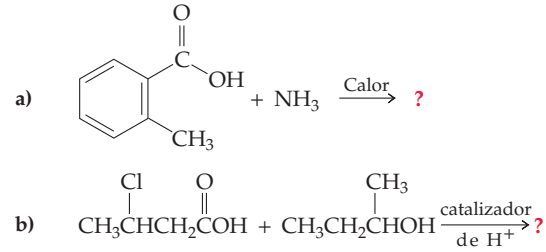


PROBLEMA 23.24 Dibuje las estructuras correspondientes para los siguientes nombres:

a) Ácido 4-metilpentanoico **b)** Benzoato de isopropilo

c) *N*-etilpropanamida

PROBLEMA 23.25 Escriba los productos de las siguientes reacciones:



PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 23.26 Dibuje la estructura del éster que se obtendría con la reacción del ácido carboxílico con 2-propanol catalizada con ácido:



23.15 | POLÍMEROS SINTÉTICOS

Los **polímeros** son moléculas grandes formadas por enlaces que se repiten entre muchas moléculas pequeñas llamadas **monómeros**. Como veremos en el siguiente capítulo, los polímeros biológicos existen en la naturaleza. La celulosa y el almidón son polímeros formados por pequeños azúcares monómeros; las proteínas son polímeros formados por aminoácidos monómeros, y los ácidos nucleicos son polímeros formados por monómeros nucleótidos. La idea básica es la misma, pero los polímeros sintéticos son mucho menos complejos que los biopolímeros, porque las unidades monoméricas de partida suelen ser menores y más simples.

Muchos alquenos simples, llamados **monómeros vinílicos**, tienen reacciones de formación de polímero (*polimerización*). El etileno da origen al polietileno; el propileno (propeno), al polipropileno; el estireno, al poliestireno, etcétera. Las moléculas de polímero que resultan llegan a poseer desde algunos cientos hasta muchos miles de unidades de monómero incorporadas en una cadena larga. Algunos polímeros importantes en la industria se mencionan en la tabla 23.3.

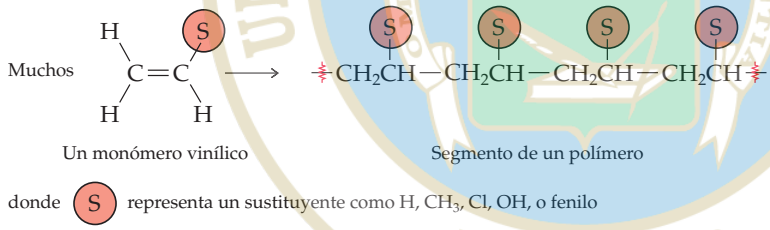


TABLA 23.3 Algunos polímeros de alquenos y sus usos

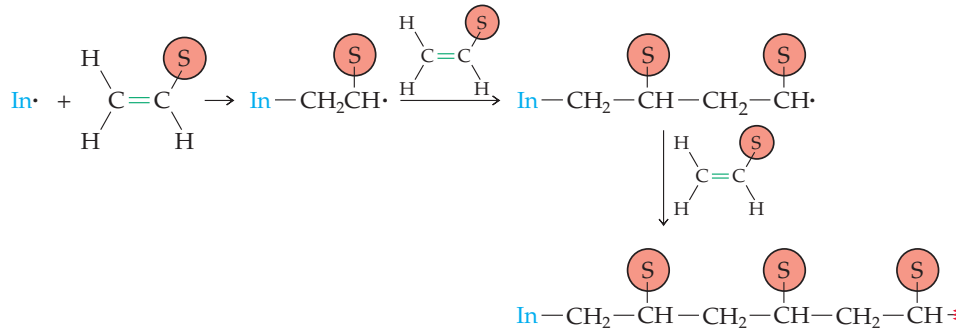
Nombre del monómero	Estructura	Nombre del polímero	Usos
Etileno	$H_2C{=}CH_2$	Polietileno	Empaques, botellas
Propileno	$H_2C{=}CH{-}CH_3$	Polipropileno	Botellas, cuerdas, recipientes, tubos para medicina
Cloruro de vinilo	$H_2C{=}CH{-}Cl$	Poli(cloruro de vinilo)	Aislantes, tubos de plástico
Estireno	$H_2C{=}CH{-}C_6H_5$	Poliestireno	Espumas y plásticos moldeados
Acrilonitrilo	$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}N$	Orlón, acrilán	Fibras, alfombras para exteriores

El proceso fundamental de la polimerización de un alqueno es una adición al doble enlace, parecida a las que se describen en la sección 23.10. Primero se adiciona un material llamado *iniciador*, In-, al doble enlace de un alqueno y se forma un compuesto

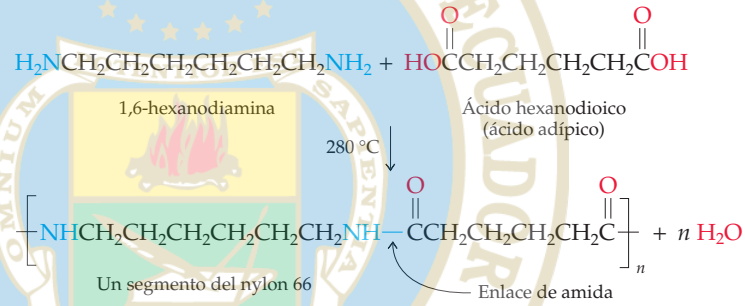


▲ Estos ejemplos clásicos de un ornamento de jardín suburbano son de polipropileno, un polímero de un alqueno.

intermedio, que a la vez se agrega a una segunda molécula de alqueno para dar lugar a otro compuesto intermedio, y así sucesivamente.



Hay un proceso diferente de polimerización cuando reaccionan moléculas con dos grupos funcionales. Por ejemplo, hemos visto que un ácido carboxílico reacciona con una amina y da origen a una amida (sección 23.14). Si una molécula con dos grupos de ácido carboxílico reacciona con una molécula que tiene dos grupos amino, en una reacción inicial se unen las dos moléculas y en más reacciones se unen a más y más moléculas hasta que resulta una cadena gigante de poliamida. El nylon 66, uno de los polímeros más importantes de ese tipo, se prepara calentando ácido adípico (ácido hexanodioico) con 1,6-hexanodiamina a 280 °C.



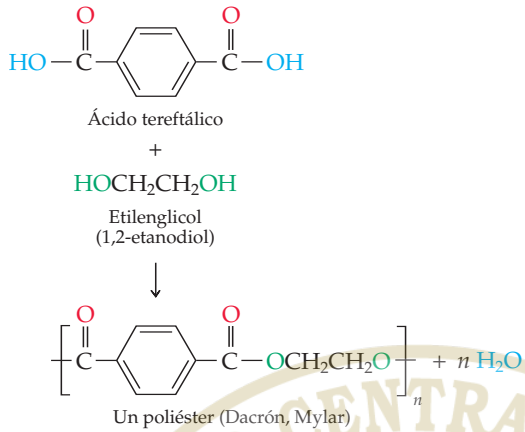
El nylon tiene muchos usos en ingeniería y en la industria textil. Su alta resistencia al impacto y a la abrasión hace del nylon un material excelente para cojinetes y engranajes. Su alta resistencia a la tensión lo hace adecuado para preparar fibras para varias aplicaciones, desde ropa hasta cuerdas de escalamiento y alfombras.

Así como los diácidos y las diaminas reaccionan para formar las poliamidas, los diácidos y los dialcoholes reaccionan y originan poliésteres. El poliéster de mayor importancia industrial, que se prepara mediante la reacción de ácido tereftálico (ácido 1,4-bencendicar-



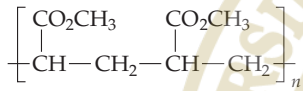
▶ Las cuerdas para escaladores son de perlón, una de las muchas variedades del nylon.

boxílico) con etilenglicol (1,2-etanodiol), se usa con el nombre comercial de Dacrón, para fibras textiles, y con el nombre Mylar, para película plástica y cintas para grabadoras.

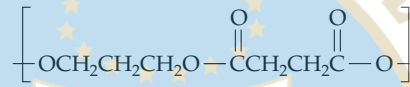


PROBLEMA 23.27 Indique el nombre de las unidades monómeras que se usaron para obtener los siguientes polímeros:

a)



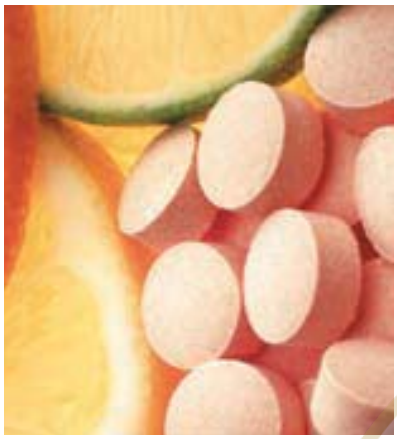
b)



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Interludio

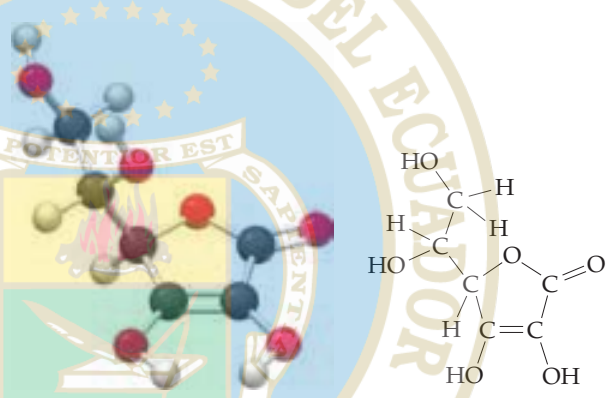
¿Natural o sintético?



▲ Ya sea que provenga del laboratorio o de los alimentos, la vitamina C es la misma.

Antes del desarrollo de la industria química, a finales del siglo XIX y principios del siglo XX, sólo se disponía de sustancias obtenidas de fuentes naturales para el tratamiento de enfermedades, el teñido de telas, el aseo personal, los perfumes, etcétera. Desde el siglo XVII se han usado extractos de la amapola, por ejemplo, para aliviar el dolor. El valioso tinte llamado *púrpura de Tiro*, obtenido de un molusco en el Medio Oriente, se conoce desde la antigüedad. Los aceites destilados de bergamota, laurel, rosas y lavanda se han empleado durante siglos para preparar perfumes.

Muchos de los llamados *productos naturales* se usaron sin conocer primero su composición química. Conforme se desarrolló la química orgánica, los químicos aprendieron cómo obtener las estructuras de los compuestos en los productos naturales. Por ejemplo, desde hace siglos se conocían las propiedades curativas de las limas y otros cítricos, pero la estructura química de la vitamina C, que es el ingrediente activo, no se determinó sino hasta 1933. Actualmente hay un interés renovado en los remedios populares y se está haciendo un esfuerzo por identificar los compuestos químicos de importancia medicinal que se encuentran en las plantas.



Vitamina C
(ácido ascórbico)

Una vez conocida una estructura, los químicos orgánicos se dan a la tarea de sintetizar el compuesto químico en el laboratorio. Si las materias primas son baratas y el proceso de síntesis es lo bastante simple, puede ser más económico fabricar un compuesto que aislarlo de plantas o bacterias. En el caso de la vitamina C, se logró su síntesis completa en 1933, por lo que hoy es mucho menos costoso sintetizarla a partir de la glucosa que extraerla de los cítricos u otras fuentes naturales. En el mundo se sintetizan más de 40 millones de kilogramos cada año.

Pero, ¿la vitamina C "sintética" es tan buena como la "natural"? Algunas personas sólo consumen vitaminas procedentes de fuentes naturales, suponiendo que lo natural es lo mejor. Aunque es probable que sea mejor comer una naranja que tomar una tableta, la diferencia estriba en las muchas otras sustancias presentes en la naranja. La vitamina C presente en ambas fuentes es exactamente la misma, así como el NaCl producido al hacer reaccionar sodio con cloro en el laboratorio es exactamente igual al NaCl que se encuentra en los mares. Los compuestos naturales y sintéticos son idénticos en todos sus aspectos; ninguno es mejor que el otro.

PROBLEMA 23.28 Identifique los grupos funcionales presentes en la vitamina C.

RESUMEN

La **química orgánica** es el estudio de los compuestos del carbono. Los más de 30 millones de compuestos orgánicos conocidos se pueden organizar en familias de acuerdo con los grupos funcionales que contienen. Un **grupo funcional** es un átomo o grupo de átomos dentro de una molécula con un comportamiento químico característico que participa en las mismas clases de reacciones en cada una de las moléculas de las que forma parte.

Los compuestos más simples son los **alcanos**, que sólo contienen carbono e hidrógeno (**hidrocarburos**) y enlaces sencillos. Las **cadenas de alcanos lineales**, con todos sus carbonos unidos forman una fila, mientras los **alcanos ramificados** tienen una o varias uniones de átomos ramificadas en su cadena; los **cicloalcanos** poseen un anillo constituido por átomos de carbono. El isomerismo es posible en los alcanos con cuatro carbonos o más. Los alcanos lineales reciben su nombre con el sistema IUPAC, agregando la terminación *-ano* de esa familia al número griego que indica cuántos átomos de carbono contienen. Los alcanos ramificados se nombran identificando primero la cadena continua más larga de átomos de carbono y después indicando qué **grupos alquilo** hay como ramas que salen de la cadena principal. Los alcanos son bastante inertes desde el punto de vista químico, aunque se queman en presencia de oxígeno y sufren **reacciones de sustitución** con el cloro.

Los **alquenos** son hidrocarburos que contienen un doble enlace carbono-carbono, y los **alquinos** son hidrocarburos que contienen un triple enlace carbono-carbono. Los **isómeros cis-trans** son posibles para los alquenos sustituidos, debido a la falta de rotación en torno al doble enlace carbono-carbono. El isómero cis tiene dos sustituyentes en el mismo lado del doble enlace, mientras que el isómero trans posee dos sustituyentes en lados opuestos. Las transformaciones más importantes de los alquenos y los alquinos son las reacciones de adición, en las que una sustancia se adiciona al enlace múltiple para dar lugar a un producto saturado.

Los compuestos aromáticos se representan con frecuencia con un anillo de seis miembros con tres dobles enlaces alternados. Esos compuestos suelen tener **reacciones de sustitución** en las que un grupo sustituye a uno de los hidrógenos del anillo aromático. Los **alcoholes** y los **éteres** pueden concebirse como derivados del agua, en la que uno o ambos hidrógenos se reemplazan por un sustituyente orgánico. De igual modo, las **aminas** son derivados del amoniaco, donde uno o más de los hidrógenos del amoniaco son reemplazados por un sustituyente orgánico. Las aminas son bases que pueden protonarse con ácidos para formar sales de amonio.

Los compuestos que contienen un **grupo carbonilo**, C=O, se pueden dividir en dos categorías. En los **aldehídos** y las **cetonas**, el carbono del grupo carbonilo está unido a átomos (de H y C) que no atraen fuertemente a los electrones. En los **ácidos carboxílicos**, los **ésteres** y las **amidas**, el carbono del grupo carbonilo está unido a un átomo electronegativo (O o N) que sí atrae fuertemente a los electrones. Como resultado, estas tres familias de compuestos participan en **reacciones de sustitución del grupo carbonilo**, en las que un grupo −Y sustituye al grupo −OH, −OC o −N del carbonilo que reacciona.

Los **polímeros** son moléculas grandes que se forman cuando muchos **monómeros** pequeños se unen entre sí. Los polímeros de alqueno, como el polietileno, resultan de la polimerización de alquenos simples. El nylon y los poliésteres resultan de la reacción secuencial de dos moléculas bifuncionales.

TÉRMINOS CLAVE

ácido carboxílico *963*
alcano *939*
alcano lineal *940*
alcano ramificado *940*
alcohol *958*
aldehído *961*
alqueno *952*
alquino *952*
amida *964*
amina *960*
anión carboxilato *963*
aromático *956*
cetona *961*
cicloalcano *947*
éster *963*
estructura condensada *941*
éter *960*
grupo alquilo *945*
grupo carbonilo *961*
grupo funcional *950*
halogenación *955*
hidratación *955*
hidrocarburo *939*
hidrogenación *955*
isómeros cis-trans *953*
monómero *967*
monómero vinílico *967*
no saturado *952*
polímero *967*
química orgánica *937*
reacción de adición *954*
reacción de sustitución *957*
saturado *952*

PROBLEMAS DE CONCEPTOS CLAVE

Los problemas 23.1 a 23.28 aparecen en el capítulo.

23.29 Convierta el siguiente modelo en una estructura condensada y dibuje las estructuras de los dos compuestos isoméricos.



23.30 Convierta cada uno de los siguientes modelos en una fórmula condensada:



a)



b)

23.31 Convierta cada uno de los siguientes modelos en una estructura química:



a)

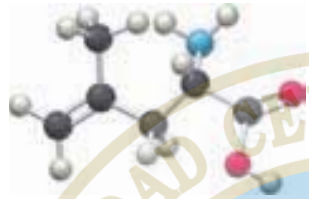


b)

23.32 Indique los grupos funcionales que hay en cada uno de los siguientes compuestos:



a)



b)

23.33 Asigne nombres sistemáticos a los siguientes compuestos:

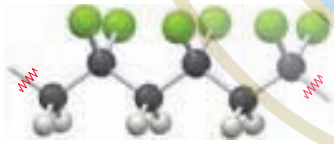


a)



b)

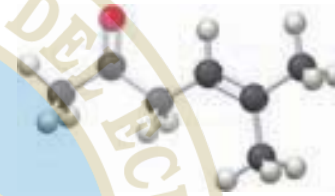
23.34 La siguiente estructura representa un segmento de un polímero de alqueno. Identifique el monómero con el que se obtuvo el polímero.



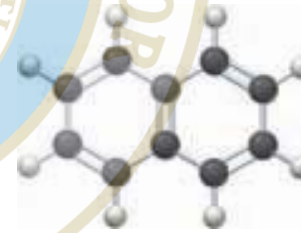
23.35 Identifique el ácido carboxílico y el alcohol con los que se preparó el siguiente éster:



23.36 Dibuje dos isómeros del siguiente compuesto:



23.37 Dibuje tres formas de resonancia del naftaleno, indicando las posiciones de los dobles enlaces.



PROBLEMAS POR SECCIONES

Grupos funcionales e isómeros (secciones 23.2 y 23.8)

23.38 ¿Cuáles son los grupos funcionales y por qué son importantes?

23.39 Describa la estructura del grupo funcional en cada una de las siguientes familias:
- **a)** Alqueno **b)** Alcohol
- **c)** Éster **d)** Amina

23.40 Proponga estructuras para las moléculas que correspondan a las siguientes descripciones:
- **a)** Una cetona con la fórmula $C_5H_{10}O$
- **b)** Un éster con la fórmula $C_6H_{12}O_2$
- **c)** Un compuesto con la fórmula $C_2H_5NO_2$, que sea al mismo tiempo amina y ácido carboxílico

23.41 Escriba estructuras para cada una de las siguientes fórmulas moleculares. Podrá usar anillos y/o enlaces múltiples en algunos casos.
a) C_2H_7N **b)** C_4H_8 **c)** C_2H_4O **d)** CH_2O_2

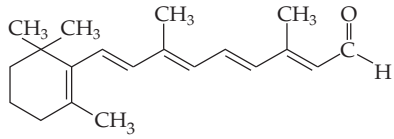
23.42 Hay tres isómeros con la fórmula C_3H_8O. Dibuje sus estructuras.

23.43 Escriba todos los isómeros que pueda que se ajusten a las siguientes descripciones:
- **a)** Alcoholes con la fórmula $C_4H_{10}O$
- **b)** Aminas con la fórmula C_3H_9N
- **c)** Cetonas con la fórmula $C_5H_{10}O$
- **d)** Aldehídos con la fórmula $C_5H_{10}O$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SALUS OMNIUM SANCTITAS
FUNDADA EN 1620
QUITO

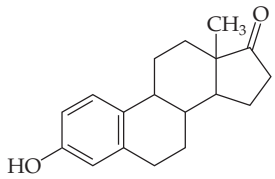
23.44 Identifique los grupos funcionales en las siguientes moléculas:

a)



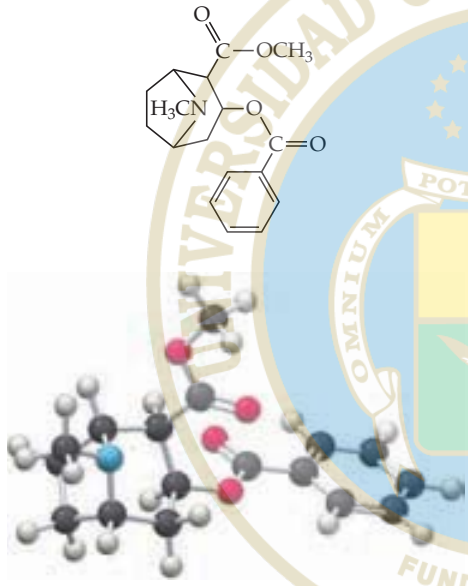
Retinal (vitamina A)

b)



Estrona, una hormona sexual femenina

23.45 Identifique los grupos funcionales de la cocaína.



Cocaína

Alcanos (secciones 23.2 a 23.6)

23.46 ¿Qué diferencia hay entre un alcano lineal y uno ramificado?

23.47 ¿Qué diferencia hay entre un alcano y un grupo alquilo?

23.48 ¿Qué clase de orbitales híbridos usa el carbono para formar alcanos?

23.49 ¿Por qué se dice que los alcanos son saturados?

23.50 Si alguien dijera que preparó un compuesto con la fórmula C_3H_9, la mayoría de los químicos serían escépticos. ¿Por qué?

23.51 ¿Qué error hay en cada una de las siguientes estructuras?

a) $CH_3{=}CHCH_2CH_2OH$

b) $CH_3CH_2CH{=}\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$

c) $CH_3CH_2C{\equiv}CH_2CH_3$

23.52 ¿Cuáles son los nombres IUPAC de los siguientes alcanos?

a) $CH_3CH_2CH_2CH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}CH(CH_2CH_3)_2$

b) $CH_3CH_2CH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}CH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}CH_3$

c) $CH_3\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}CH_2CH_2CH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}CH_3$

d) $CH_3CH_2CH_2\underset{\underset{CH_2CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_2CH_2CH_2CH_3}{|}}{C}}CH_3$

23.53 El siguiente compuesto, conocido comúnmente como isooctano, es la sustancia de referencia para determinar el octanaje de las gasolinas. ¿Cuál es el nombre IUPAC del isooctano?

$$CH_3CH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}CH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}CH_3$$



Isooctano

23.54 Escriba estructuras condensadas para cada uno de los siguientes compuestos:

a) 3-etilhexano

b) 2,2,3-trimetilpentano

c) 3-etil-3,4-dimetilheptano

d) 5-isopropil-2-metiloctano

23.55 Dibuje las estructuras que corresponden a los siguientes nombres sistemáticos de acuerdo con la IUPAC:

a) Ciclooctano

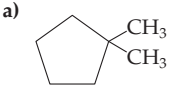
b) 1,1-dimetilciclopentano

c) 1,2,3,4-tetrametilciclobutano

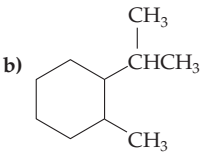
d) 4-etil-1,1-dimetilciclohexano

23.56 Indique los nombres IUPAC para cada uno de los siguientes cicloalcanos:

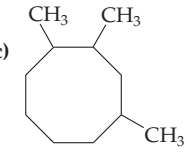
a)



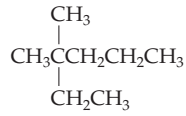
b)

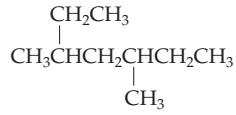


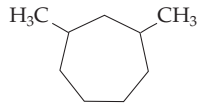
c)



23.57 Los siguientes nombres son incorrectos. ¿Cuál es el error en cada uno y cuáles son los nombres correctos?

a) 
4-etil-4-metilpentano

b) 
5-etil-3-metilhexano

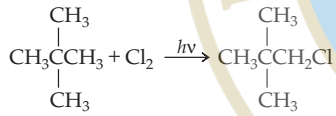
c) 
1,4-dimetilciclooctano

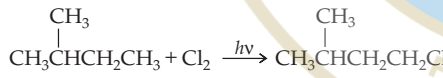
23.58 Indique los nombres sistemáticos IUPAC de los cinco isómeros que tienen la fórmula C_6H_{14}.

23.59 Dibuje las estructuras y asigne nombres sistemáticos IUPAC a los nueve isómeros del C_7H_{16}.

23.60 Escriba las fórmulas de todos los productos monoclorados que se obtendrían con una reacción de sustitución entre las siguientes sustancias y Cl_2:
a) Hexano
b) 3-metilpentano
c) Metilciclohexano

23.61 ¿Cuál de las siguientes reacciones probablemente tenga mayor rendimiento? Explique por qué.

a) 

b) 

Alquenos, alquinos y compuestos aromáticos (secciones 23.9 a 23.11)

23.62 ¿Qué clase de orbitales híbridos usa el carbono para formar lo siguiente?
a) Dobles enlaces **b)** Triples enlaces
c) Anillos aromáticos

23.63 ¿Por qué se dice que los alquenos, los alquinos y los compuestos aromáticos son no saturados?

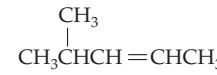
23.64 No todos los compuestos que huelen rico se llaman "aromáticos" y no todos los compuestos llamados "aromáticos" huelen rico. Explique por qué.

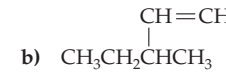
23.65 ¿Qué significa el término *reacción de adición*?

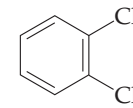
23.66 Escriba fórmulas estructurales para los compuestos que cumplan con las siguientes descripciones:
a) Un alqueno con cinco carbonos
b) Un alquino con cuatro carbonos
c) Un compuesto aromático sustituido de ocho carbonos

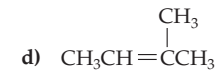
23.67 ¿Cuántos dienos (compuestos con dos dobles enlaces) tienen la fórmula C_5H_8? Dibuje las estructuras de todos los que pueda.

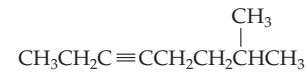
23.68 Asigne nombres sistemáticos IUPAC a los siguientes compuestos:

a) 

b) 

c) 

d) 

e) 

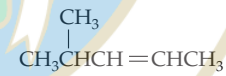
23.69 Dibuje estructuras que correspondan a los siguientes nombres sistemáticos:
a) *cis*-2-hexeno
b) 2-metil-3-hexeno
c) 2-metil-1,3-butadieno

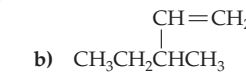
23.70 Sin tener en cuenta los isómeros cis-trans, hay cinco alquenos con la fórmula C_5H_{10}. Dibuje tantas estructuras como pueda e indique sus nombres según la IUPAC. ¿Cuáles pueden existir como isómeros cis-trans?

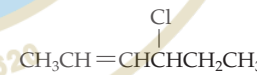
23.71 Hay tres alquinos con la fórmula C_5H_8. Dibuje sus estructuras y escriba sus nombres.

23.72 ¿Cuáles de los siguientes compuestos pueden tener isómeros cis-trans?
a) 1-hexeno
b) 2-hexeno
c) 3-hexeno

23.73 ¿Cuáles de los siguientes compuestos pueden tener isómeros cis-trans?

a) 

b) 

c) 

23.74 Dibuje las estructuras de los siguientes compuestos, indicando la geometría cis-trans del doble enlace, si es necesario:
a) *cis*-3-hepteno
b) *cis*-4-metil-2-penteno
c) *trans*-2,5-dimetil-3-hexeno

23.75 Los siguientes nombres son incorrectos de acuerdo con las reglas IUPAC. Dibuje las estructuras que representan y escriba los nombres correctos.
a) 2-metil-4-hexeno
b) 5,5-dimetil-3-hexino
c) 2-butil-1-propeno
d) 1,5-dietilbenceno

23.76 ¿Por qué es posible el isomerismo cis-trans en los alquenos, pero no en alcanos ni en alquinos?

23.77 ¿Por qué cree usted que los cicloalquenos de anillo pequeño, como el ciclohexeno, no tienen isómeros cis-trans?

23.78 Escriba las ecuaciones para la reacción de 2,3-dimetil-2-buteno con cada uno de los siguientes reactivos:
- **a)** H_2 y Pd como catalizador
- **b)** Br_2
- **c)** H_2O y H_2SO_4 como catalizador

23.79 Escriba ecuaciones para la reacción del 2-metil-2-buteno con los reactivos del problema 23.78.

23.80 Escriba ecuaciones para la reacción del *p*-diclorobenceno con los siguientes reactivos:
- **a)** Br_2 y $FeBr_3$ como catalizador
- **b)** HNO_3 y H_2SO_4 como catalizador
- **c)** Cl_2 y $FeCl_3$ como catalizador

23.81 El benceno y otros compuestos aromáticos normalmente no reaccionan con hidrógeno en presencia de un catalizador de paladio. Sin embargo, si se usan presiones muy altas (200 atm) y altas temperaturas, el benceno agregará tres moléculas de H_2 para formar un producto de adición. ¿Cuál es una estructura probable para el producto?

Alcoholes, aminas y compuestos carbonílicos (secciones 23.12 a 23.14)

23.82 Dibuje las estructuras correspondientes para los siguientes nombres:
- **a)** 2,4-dimetil-2-pentanol
- **b)** 2,2-dimetilciclohexanol
- **c)** 5,5-dietil-1-heptanol
- **d)** 3-etil-3-hexanol

23.83 Dibuje las estructuras que correspondan a los siguientes nombres:
- **a)** Propilamina
- **b)** Dietilamina
- **c)** *N*-metilpropilamina

23.84 Suponga que tiene muestras de quinina (una amina) y de mentol (un alcohol). ¿Qué prueba química sencilla podría usted hacer para decir cuál es cuál?

23.85 Suponga que le dan muestras de ácido pentanoico y de butanoato de metilo, que tienen la fórmula $C_5H_{10}O_2$. Describa cómo podría diferenciarlas.

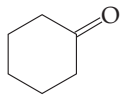
23.86 ¿Cuál es la diferencia estructural entre un aldehído y una cetona?

23.87 ¿En qué difieren los aldehídos y las cetonas de los ácidos carboxílicos, los ésteres y las amidas?

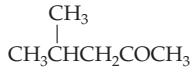
23.88 ¿Cómo se suelen preparar las cetonas y los aldehídos de importancia industrial?

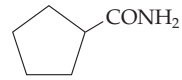
23.89 ¿Qué tipo general de reacción les sucede a los ácidos carboxílicos, los ésteres y las amidas?

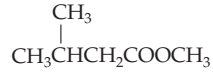
23.90 Identifique las clases de grupos carbonilo (aldehído, amida, éster o cetona) en las siguientes moléculas:

a) 

b) $CH_3CH_2CH_2CHO$

c) 

d) 

e) 

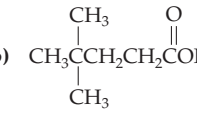
23.91 Dibuje e indique el nombre de los compuestos que correspondan a las siguientes descripciones:
- **a)** Tres amidas diferentes con la fórmula $C_5H_{11}NO$
- **b)** Tres ésteres distintos con la fórmula $C_6H_{12}O_2$

23.92 Escriba la ecuación de la disociación del ácido benzoico en agua. Si la K_a del ácido benzoico es 6.5×10^{-5}, ¿cuál es su porcentaje de disociación en una disolución 1.0 M?

23.93 Suponga que usted tiene una muestra de ácido acético ($pK_a = 4.75$) disuelta en agua.
- **a)** Dibuje la estructura de la especie principal presente en la disolución acuosa.
- **b)** Ahora suponga que a la disolución de ácido acético se agrega HCl acuoso hasta llegar a un pH = 2. Dibuje la estructura de las principales especies que están presentes.
- **c)** Por último, suponga que se agrega NaOH acuoso a la disolución de ácido acético hasta llegar al pH 12. Dibuje la estructura de la principal especie presente.

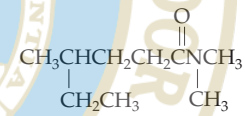
23.94 Indique los nombres IUPAC de los siguientes compuestos:

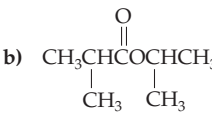
a) 

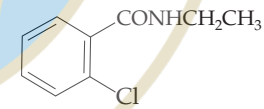
b) 

c) 

23.95 Indique los nombres IUPAC de los siguientes compuestos:

a) 

b) 

c) 

23.96 Dibuje las estructuras que corresponden a los siguientes nombres sistemáticos:
- **a)** Pentanoato de metilo
- **b)** 2-metilbutanoato de isopropilo
- **c)** Acetato de ciclohexilo

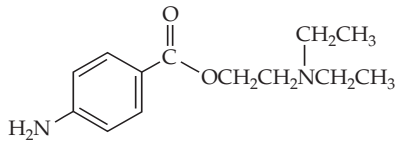
23.97 Dibuje las estructuras que correspondan a los siguientes nombres IUPAC:
- **a)** 3-metilpentanamida
- **b)** *N*-fenilacetamida
- **c)** *N*-etil-*N*-metilbenzamida

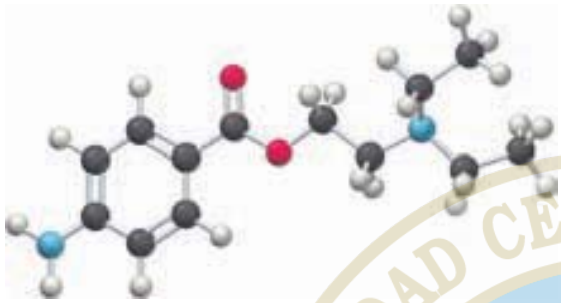
23.98 Escriba ecuaciones que indiquen cómo se prepararía cada uno de los ésteres del problema 23.96 a partir de los alcoholes y los ácidos carboxílicos adecuados.

23.99 Escriba ecuaciones que muestren cómo preparar cada una de las amidas del problema 23.97 a partir de las aminas y los ácidos carboxílicos adecuados.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR · FUNDADA EN 1826 · QUITO

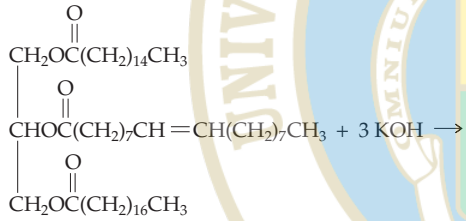
23.100 La novocaína, un anestésico local, tiene la siguiente estructura. Identifique los grupos funcionales que tiene la novocaína, luego muestre las estructuras del alcohol y el ácido carboxílico que usted usaría para prepararla.





Novocaína

23.101 El jabón ordinario es una mezcla de sales de sodio o potasio de ácidos carboxílicos de cadena larga que se obtiene por saponificación de grasas animales. Dibuje las estructuras de las moléculas de jabón que se producen en la siguiente reacción:



Un lípido

Polímeros (sección 23.15)

23.102 ¿Qué diferencia hay entre un monómero y un polímero?

23.103 ¿Qué diferencia hay entre un polímero como el polietileno y uno como el nylon?

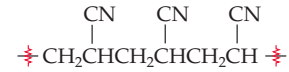
23.104 Muestre la estructura del cloruro de polivinilo (PVC) dibujando algunas de sus unidades repetitivas. El cloruro de vinilo es $H_2C{=}CHCl$.

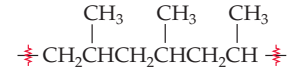
23.105 Muestre las estructuras de los polímeros que se obtendrían a partir de los siguientes monómeros:

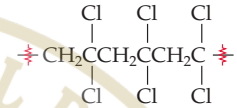
a) Con $F_2C{=}CF_2$ se prepara el teflón

b) Con $H_2C{=}CHCO_2CH_3$ se obtiene la lucita.

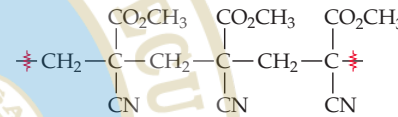
23.106 Muestre las unidades de monómero que se usarían para preparar los siguientes alquenos poliméricos:

a) 

b) 

c) 

23.107 ¿Qué unidad de monómero se usa para preparar el policianoacrilato de metilo, cuyo nombre comercial es Kola Loka?



Policianoacrilato de metilo

23.108 El kevlar, un polímero del nylon que se prepara mediante la reacción del ácido 1,4-bencenodicarboxílico (ácido tereftálico) con *p*-diaminobenceno, es tan resistente que se usa para fabricar chalecos antibalas. Dibuje la estructura de un segmento de kevlar.

23.109 Dibuje la estructura del poliéster que se forma con la reacción de etilenglicol ($HOCH_2CH_2OH$) con ácido butanodioico ($HO_2CCH_2CH_2CO_2H$).

PROBLEMAS DEL CAPÍTULO

23.110 Dibuje las fórmulas estructurales de los siguientes compuestos:

a) 2-metilheptano

b) 4-etil-2-metilhexano

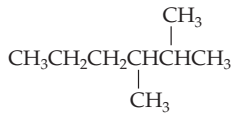
c) 4-etil-3,4-dimetiloctano

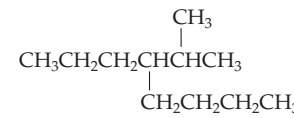
d) 2,4,4-trimetilheptano

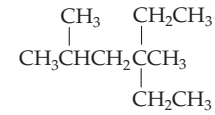
e) 1,1-dimetilciclopentano

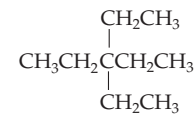
f) 4-isopropil-3-metilheptano

23.111 Indique los nombres sistemáticos IUPAC de los siguientes alcanos:

a) 

b) 

c) 

d) 

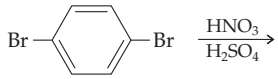
UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR OMNIUM SCIENTIOR EST SAPIENTIAE FUNDADA EN 1620 QUITO

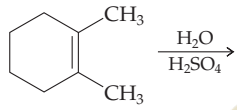
23.112 Suponga que hay dos frascos sin etiqueta, uno con ciclohexano y uno con ciclohexeno. ¿Cómo podría decir cuál es cuál mediante reacciones químicas?

23.113 Suponga que hay dos frascos sin etiqueta, uno con ciclohexeno y uno con benceno. ¿Cómo se podría saber cuál es cuál mediante reacciones químicas?

23.114 Indique los productos de las siguientes reacciones:

a) $CH_3CH_2CH{=}CHCHCH_3$ (con CH_3 ramificado) $\xrightarrow[\text{Catalizador de Pd}]{H_2}$

b)  $\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$

c)  $\xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O}$

23.115 Muestre la estructura del polímero nylon que se obtiene calentando el ácido 6-aminohexanoico.

$$H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH \xrightarrow{\text{Calor}}$$

Ácido 6-aminohexanoico

PROBLEMAS DE CONCEPTOS MÚLTIPLES

23.116 El ácido fumárico es una sustancia orgánica que se usa mucho como aditivo de alimentos. Su composición elemental es 41.4% de C, 3.5% de H y 55.1% de O. Una disolución que se preparó disolviendo 0.1500 g de ácido fumárico en agua y diluyendo a un volumen de 100.0 mL produjo una presión osmótica de 240.3 mm Hg a 298 K. Al titular una muestra de 0.573 g, se necesitaron 94.1 mL de NaOH 0.105 M para llegar al punto de equivalencia. El ácido fumárico reacciona con 1 mol de HCl y forma un producto de adición; con un mol de H_2 forma un producto de reducción.

a) ¿Cuál es la fórmula empírica del ácido fumárico?

b) ¿Cuál es la masa molecular del ácido fumárico?

c) Dibuje tres estructuras posibles del ácido fumárico.

d) Si el ácido fumárico contiene un doble enlace trans, ¿cuál de sus estructuras es la correcta?

23.117 Cuando se usaron 0.0552 g de un líquido desconocido que sólo contenía C, H y O, en un análisis por combustión, se formaron 0.1213 g de CO_2 y 0.0661 g de H_2O.

a) Calcule una fórmula del compuesto y escriba una ecuación balanceada para la reacción de combustión.

b) La fórmula que usted calculó, ¿es empírica o molecular? Explique por qué.

c) Dibuje tres estructuras posibles para el compuesto e identifique los grupos funcionales en cada una.

d) La reacción del compuesto con CrO_3 produce acetona. ¿Cuál de las tres estructuras que dibujó en el inciso c) es probablemente la correcta?

e) La combustión de 5.000 g del compuesto desprende 166.9 kJ de calor. Vea los valores de $\Delta H°_f$ del $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ en el apéndice B, luego calcule $\Delta H°_f$ del compuesto.

23.118 La reacción de propanoato de metilo ($CH_3CH_2CO_2CH_3$) con amoniaco forma metanol y un segundo producto con la fórmula C_3H_7NO.

a) Proponga una estructura y asigne un nombre al segundo producto.

b) Dibuje dos estructuras de resonancia para el producto.

c) Describa la geometría en torno a los tres átomos de carbono y el átomo de nitrógeno en el producto de acuerdo con la teoría de la repulsión de pares de electrones de la capa de valencia.

d) Experimentalmente, se ve que el átomo de nitrógeno en el producto es trigonal plano con un ángulo de enlace de 120°. ¿Cómo se compara este resultado con su descripción? Trace una figura de orbitales *p* del producto y explique la geometría encontrada experimentalmente.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

CAPÍTULO

24

Bioquímica



▲ Somos lo que comemos.

Si la meta última de la química es comprender el mundo que nos rodea a nivel molecular, un conocimiento de la **bioquímica**, la química de los organismos vivos, es una parte fundamental de esa meta. En este capítulo daremos un vistazo a la energía bioquímica para saber de dónde viene y cómo la usan los organismos. Después presentaremos las clases principales de biomoléculas: proteínas, carbohidratos, lípidos y ácidos nucleicos.

CONTENIDO

24.1 Energía bioquímica
24.2 Aminoácidos y péptidos
24.3 Aminoácidos y enantiomería molecular
24.4 Proteínas
24.5 Niveles en la estructura de las proteínas
24.6 Carbohidratos
24.7 Enantiomería de los carbohidratos
24.8 Estructuras cíclicas de los monosacáridos
24.9 Algunos disacáridos y polisacáridos comunes
24.10 Lípidos
24.11 Ácidos nucleicos
24.12 Apareamiento de bases en el ADN: El modelo de Watson-Crick
24.13 Los ácidos nucleicos y la herencia
Interludio: Dactiloscopia de ADN

24.1 | ENERGÍA BIOQUÍMICA

Todos los organismos vivos efectúan trabajo mecánico. Los microorganismos fagocitan a los alimentos, las plantas se orientan hacia el Sol y los animales van de allá para acá. También los organismos realizan trabajo químico al sintetizar las biomoléculas que necesitan para almacenar energía, crecer y repararse. Hasta las células individuales hacen trabajo cuando las moléculas y iones se mueven a través de las membranas celulares.

En los animales, la energía que extraen de los alimentos y se libera en las exquisitamente interconectadas reacciones del *metabolismo* es la que permite efectuar trabajo. Los animales se activan por la oxidación de las biomoléculas que contienen principalmente carbono, hidrógeno y oxígeno. Los productos de esta oxidación biológica son dióxido de carbono, agua y energía, igual que cuando se quema un combustible orgánico, como metano con oxígeno en un horno.

$$\text{C, H, O (moléculas de alimento)} + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O + \text{Energía}$$

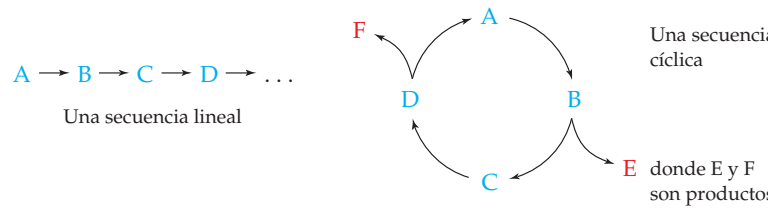
La energía que usa la gran mayoría de los organismos vivos proviene, en última instancia, del Sol, a través de la fotosíntesis en las plantas, cuando la luz solar se convierte en energía potencial almacenada principalmente en forma de carbohidratos. Los animales vegetarianos usan algo de esa energía para vivir y almacenan el resto, esencialmente en forma de grasas. Otros animales, incluyendo los humanos, comen plantas y otros animales, y usan la energía química que almacenaron esos organismos.

La suma de las numerosas reacciones orgánicas que se efectúan en las células se llama **metabolismo**. Esas reacciones se efectúan en largas secuencias, que pueden ser lineales o cíclicas. En una secuencia lineal, el producto de una reacción sirve como materia prima de la siguiente. En una secuencia cíclica, una serie



▲ La energía utilizada por la mayoría de los organismos vivos proviene, en última instancia, del Sol. Las plantas utilizan la energía solar para la fotosíntesis de la glucosa a partir del CO_2, y luego los animales consumen esas plantas.

de reacciones regenera el primer reactivo, y se obtienen varios productos a lo largo del ciclo.



Las secuencias de reacción en donde se descomponen las moléculas tienen el nombre colectivo de **catabolismo**, mientras que aquellas en las que se unen componentes y se ensamblan se llaman **anabolismo**. En general, en las reacciones catabólicas se desprende energía que se usa para activar a los organismos vivos, mientras que las reacciones anabólicas absorben energía en general. El panorama amplio del catabolismo y la producción de energía se puede dividir en las cuatro etapas ilustradas en la figura 24.1.

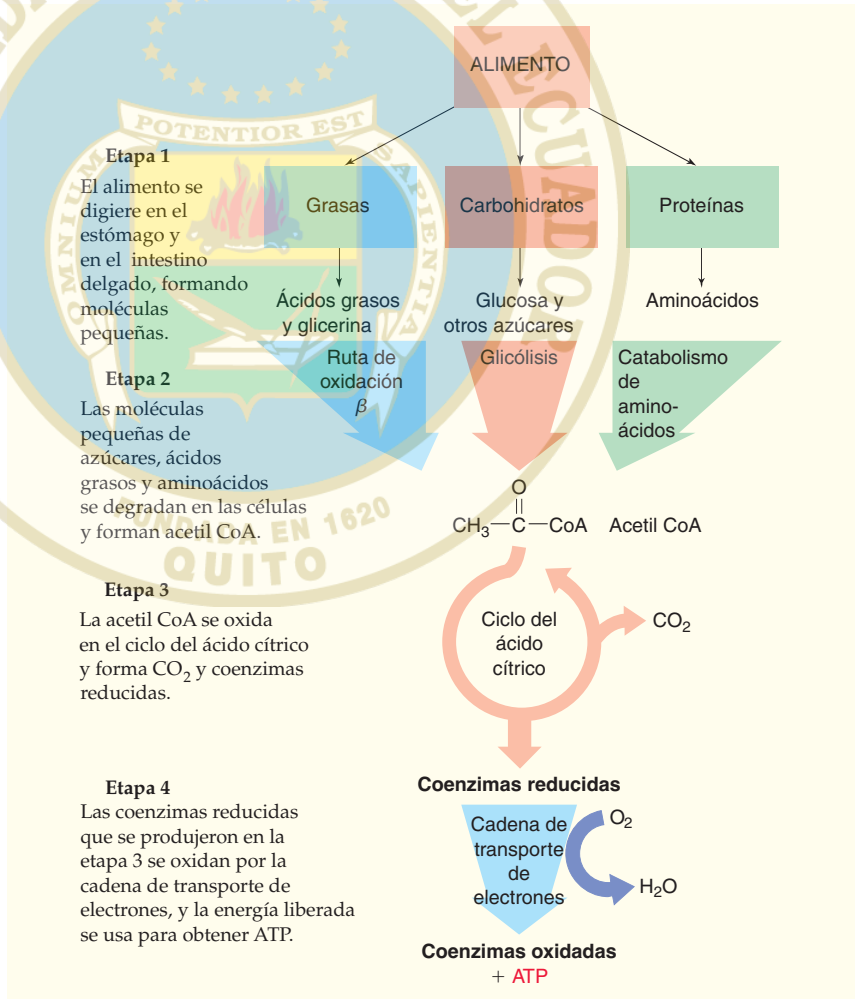
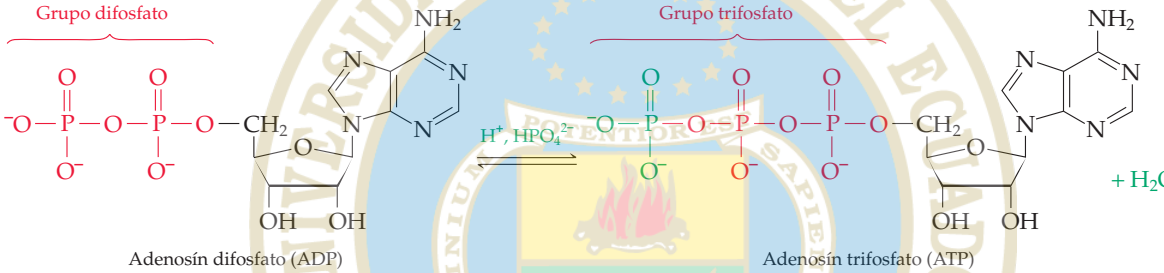


FIGURA 24.1
Panorama de las rutas del catabolismo en las cuatro etapas de degradación de alimentos y la producción de energía bioquímica.

La primera etapa del catabolismo es la *digestión*, que se efectúa en el estómago y en el intestino delgado cuando el alimento se descompone formando moléculas pequeñas, como azúcares simples, *ácidos carboxílicos* de cadena larga llamados *ácidos grasos* y aminoácidos. En la etapa 2 estas moléculas pequeñas se siguen degradando en las células para formar grupos acetilo, con dos carbonos ($CH_3\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-$) unidos a una molécula grande portadora llamada *coenzima A*. El compuesto resultante, llamado *acetil coenzima A* (*acetil CoA*), es un intermediario en la descomposición de todos los tipos principales de moléculas que constituyen los alimentos.

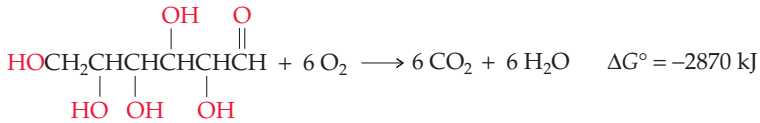
Los grupos acetilo se oxidan en la tercera etapa del catabolismo, el *ciclo del ácido cítrico*, y forman dióxido de carbono y agua. En esta etapa se libera una gran cantidad de energía que se usa en la etapa 4, la *cadena de transporte de electrones*, para formar moléculas de adenosín trifosfato (ATP). El ATP es el producto final del catabolismo alimenticio y desempeña un papel fundamental en la producción de energía biológica. Como la molécula básica que impulsa muchas reacciones metabólicas, la de ATP se ha llamado "divisa (o moneda) de energía de la célula viva". Las reacciones catabólicas "se pagan" en ATP, al sintetizarlo a partir de adenosín difosfato (ADP) más el ion hidrógeno fosfato, HPO_4^{2-}. Las reacciones anabólicas "gastan" ATP transfiriendo un grupo fosfato a otras moléculas para regenerar el ADP. Todo el proceso de producción de energía gira en torno a la interconversión ATP $\rightleftharpoons$ ADP.



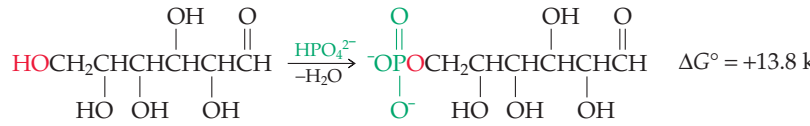
Como la función metabólica primaria del ATP es impulsar reacciones, en bioquímica se le llama con frecuencia "molécula de alta energía" o "almacén de energía." Esas palabras no quieren decir que el ATP sea diferente de otros compuestos; sólo indican que el ATP libera una gran cantidad de energía al reaccionar con otros compuestos para romper sus enlaces P–O–P (de *anhídrido fosfórico*) y transferir un grupo fosfato.

¿Qué hace el organismo con el ATP? Recuerde, de las secciones 8.14 y 16.7, que una reacción química es favorable o espontánea si el cambio de energía libre, ΔG, es negativo para ese proceso. Por el contrario, una reacción es desfavorable si el cambio de energía libre es positivo. El cambio de energía libre depende de dos factores: la liberación o absorción de calor, ΔH, y el aumento o disminución de entropía, ΔS, determinado por la ecuación $\Delta G = \Delta H \times T\Delta S$.

Las reacciones en los organismos vivos no son distintas de las reacciones en los matraces del laboratorio: ambas se apegan a las mismas leyes y ambas tienen las mismas necesidades de energía. Para que se efectúe espontáneamente cualquier reacción bioquímica, ΔG debe ser negativo. Por ejemplo, en la oxidación de 1 mol de glucosa, la fuente principal de energía en los animales, tiene $\Delta G° = -2870$ kJ.



También pueden efectuarse reacciones en las que el cambio de energía libre sea positivo, pero tales reacciones no pueden ser espontáneas. Un ejemplo es la conversión de glucosa a glucosa 6-fosfato, un paso importante en la descomposición de los carbohidratos de la dieta.



Glucosa Glucosa 6-fosfato

Lo que sucede para que ocurra una reacción energéticamente desfavorable es que se "acople" a una reacción energéticamente favorable, de manera que todo el cambio de energía libre en las dos reacciones juntas sea favorable. Para comprender lo que eso significa, imagine que la conversión del reactivo **A** en el producto **C** en la reacción 1 no sucede en grado apreciable porque es energéticamente desfavorable, con $\Delta G > 0$.

$$1)\quad \mathbf{A} + b \rightleftharpoons \mathbf{C} + d \qquad \Delta G > 0$$

También imagine que el subproducto *d* en la reacción 1) puede reaccionar con la sustancia *e* y formar *f* y *g* en una segunda reacción muy favorable, con $\Delta G \ll 0$.

$$2)\quad d + e \rightleftharpoons f + g \qquad \Delta G \ll 0$$

Al juntar las dos reacciones, se observa que comparten o se acoplan a través del compuesto intermediario común *d*. Cuando se forma aunque sea una cantidad pequeña de *d* en la reacción 1, se consume por completo en la reacción 2 y obliga a que la reacción 1 lo siga produciendo hasta que todo el reactivo **A** se termine. Esto es, las dos reacciones sumadas tienen un $\Delta G < 0$ favorable, y se dice que la reacción favorable 2 "impulsa" la reacción desfavorable 1. De ese modo es posible la transformación de **A** en **C**.

$$\begin{aligned} 1)\quad & \mathbf{A} + b \rightleftharpoons \mathbf{C} + \cancel{d} && \Delta G > 0 \\ 2)\quad & \cancel{d} + e \rightleftharpoons f + g && \Delta G \ll 0 \\ \text{Neta:}\quad & \mathbf{A} + b + e \rightleftharpoons \mathbf{C} + f + g && \Delta G < 0 \end{aligned}$$

Un ejemplo de reacciones acopladas es el de la formación de glucosa 6-fosfato a partir de la glucosa. La glucosa no reacciona directamente con el ion $HOPO_3^{2-}$, porque el proceso es energéticamente desfavorable, con $\Delta G° = +13.8$ kJ. Sin embargo, la glucosa sí tiene una reacción energéticamente favorable con ATP para formar glucosa 6-fosfato más ADP, con $\Delta G° = -30.5$ kJ. Al acoplar las dos reacciones, el proceso general se vuelve favorable en aproximadamente 16.7 kJ/mol. Esto es, el ATP impulsa la reacción de fosforilación de la glucosa.

$$\begin{aligned} & \text{Glucosa} + \cancel{HOPO_3^{2-}} \longrightarrow \text{Glucosa 6-fosfato} + \cancel{H_2O} && \Delta G° = +13.8 \text{ kJ/mol} \\ & \text{ATP} + \cancel{H_2O} \longrightarrow \text{ADP} + \cancel{HOPO_3^{2-}} + H^+ && \Delta G° = -30.5 \text{ kJ/mol} \\ \text{Neta:}\quad & \text{Glucosa} + \text{ATP} \longrightarrow \text{Glucosa 6-fosfato} + \text{ADP} + H^+ && \Delta G° = -16.7 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Es esta capacidad para impulsar reacciones que de otro modo serían desfavorables lo que hace que el ATP sea tan útil. De hecho, la mayoría de las miles de reacciones que se efectúan en el organismo cada minuto están acopladas de alguna forma con el ATP. No es exageración decir que la transferencia de un grupo fosfato del ATP es la reacción química más importante que hace posible la vida.

PROBLEMA 24.1 Uno de los pasos en el metabolismo de las grasas es la reacción de la glicerina (o glicerol) [$HOCH_2$–CH(OH)–CH_2OH] con ATP para formar glicerol-1-fosfato. Dibuje la estructura del glicerol-1-fosfato.

24.2 AMINOÁCIDOS Y PÉPTIDOS

El término *proteína*, derivado de *proteios* que significa "primario" en griego, describe muy bien un grupo de moléculas biológicas de importancia básica para todos los organismos vivos. Aproximadamente un 50% del peso corporal seco es proteína, y casi todas las reacciones que suceden en el organismo están catalizadas por proteínas. De hecho, un cuerpo humano contiene más de *100,000* clases diferentes de proteínas.

Las proteínas tienen muchas funciones biológicas. Algunas, como la queratina de la piel, el cabello y las uñas, tienen funciones estructurales. Otras, como la insulina que controla el metabolismo de la glucosa, funcionan como hormonas, los mensajeros químicos que coordinan las actividades de distintas células en un organismo. Y otras proteínas más, como la ADN polimerasa, son **enzimas**, los catalizadores biológicos que activan las reacciones químicas. Como se dijo antes, en la sección Interludio del capítulo 12, las enzimas son muy específicas en su acción, y con frecuencia sólo catalizan una sola reacción de un solo sustrato químico.

Desde el punto de vista químico, las proteínas son polímeros biológicos formados por muchas moléculas de aminoácido unidas entre sí para formar una cadena larga. Como indica su nombre, los aminoácidos contienen dos grupos funcionales: un grupo amino básico ($-NH_2$) y un grupo ácido ($-CO_2H$). La alanina es uno de los ejemplos más sencillos.



Alanina, un aminoácido

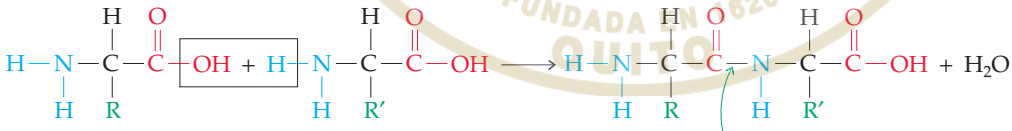

▲ Las plumas de las aves están hechas principalmente de la proteína *queratina*.

Recuerde...

Una **amida** es un compuesto con el grupo funcional $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{|}{N}-$ y se puede preparar mediante la reacción de un ácido carboxílico ($-CO_2H$) y una amina ($-NH_2$).

(Sección 23.14)

Dos o más aminoácidos se pueden unir y formar **enlaces amida** (sección 23.14) llamados **enlaces peptídicos**. Un *dipéptido* es el resultado de la unión de dos aminoácidos a través de un enlace peptídico entre el grupo $-NH_2$ de uno y el grupo $-CO_2H$ del otro. De igual modo, un *tripéptido* es el resultado de la unión de tres aminoácidos con dos enlaces peptídicos, y así sucesivamente. Las cadenas cortas, hasta de 100 aminoácidos, se llaman **polipéptidos**, mientras que el término *proteína* se reserva a las cadenas más largas.



α-aminoácidos: los grupos representados por R y R′ indican distintas cadenas laterales de aminoácidos

Los distintos aminoácidos que se encuentran normalmente en las proteínas son 20, como se ve en la figura 24.2. Cada aminoácido se identifica con una clave abreviada de tres letras, como Ala (alanina), Gly (glicina), Pro (prolina), etcétera. Los 20 se llaman **alfa- (α-) aminoácidos**, porque en cada uno el grupo amino está unido al átomo de carbono *alfa* (vecino) del grupo ácido carboxílico. Diecinueve de los 20 tienen un grupo amino $-NH_2$, y uno, la prolina, tiene un grupo amino –NH– que es parte de un anillo.

Los 20 aminoácidos sólo difieren en la naturaleza del grupo unido al carbono α. Ese grupo se llama *cadena lateral*, y en general se puede representar por la letra R. (En un contexto más amplio, el símbolo R se usa en química orgánica para indicar un fragmento orgánico de estructura no especificada.) Nuestros organismos pueden sintetizar sólo 11

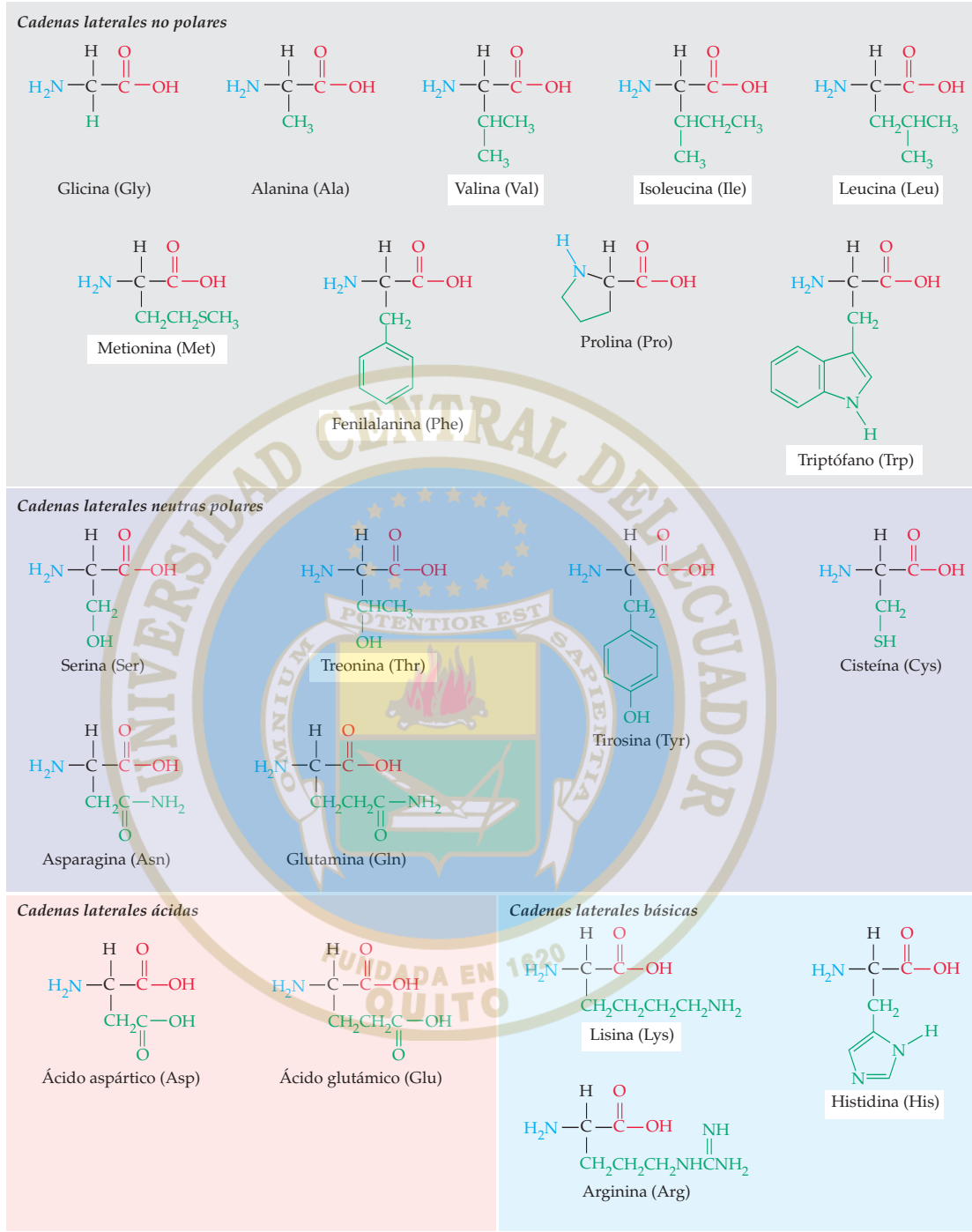
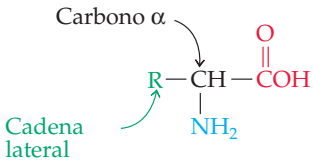
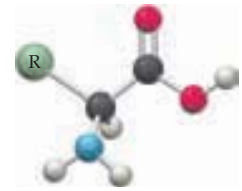


FIGURA 24.2
Estructuras de los 20 α-aminoácidos que forman las proteínas. Quince de los 20 tienen cadenas laterales neutras, dos tienen cadenas laterales ácidas, y tres tienen cadenas laterales básicas. Los nombres de los 9 aminoácidos esenciales están resaltados.

de los 20 aminoácidos. Los nueve restantes, resaltados en la figura 24.2, se llaman *aminoácidos* esenciales, porque se deben obtener de la dieta.





Estructura generalizada de un α-aminoácido

Los 20 aminoácidos comunes se clasifican en *neutros*, *básicos* o *ácidos*, dependiendo de la estructura de sus cadenas laterales. Quince de los 20 tienen cadenas laterales neutras. Dos (el ácido aspártico y el ácido glutámico) tienen un grupo ácido carboxílico adicional en sus cadenas laterales y se consideran aminoácidos ácidos. Tres (lisina, arginina e histidina) tienen una función amina adicional en sus cadenas laterales y se consideran aminoácidos básicos. Los 15 aminoácidos neutros se pueden subdividir en los que tienen cadenas laterales no polares y los que tienen grupos funcionales polares, como amida o hidroxilo. Las cadenas laterales no polares se describen con frecuencia como *hidrofóbicas* (tienen repulsión por al agua) porque no son atraídas por el agua, mientras que las cadenas laterales polares se consideran *hidrofílicas* (amantes del agua) porque son atraídas hacia ésta.

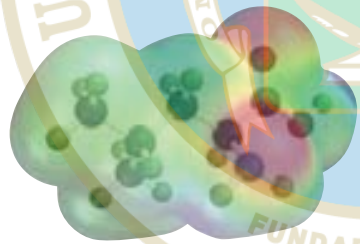


▲ El maíz tiene un contenido especialmente bajo de lisina, uno de los aminoácidos esenciales.

EJEMPLO RESUELTO DE CONCEPTO CLAVE 24.1

INTERPRETACIÓN DE UN MAPA DE POTENCIAL ELECTROSTÁTICO

Identifique el siguiente aminoácido e indique, de acuerdo con el mapa de potencial electrostático, si su cadena lateral es ácida, básica, neutra no polar o neutra polar.



ESTRATEGIA

Identifique al aminoácido viendo la figura 24.2 e indique su polaridad buscando regiones abundantes en electrones (rojas) o escasas en electrones (azules) en la cadena lateral.

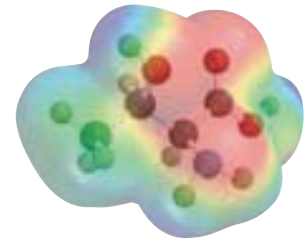
SOLUCIÓN

El aminoácido es leucina. Es no polar porque contiene solamente una cadena lateral hidrocarbonada, es decir, no contiene grupos ni abundantes ni escasos en electrones.

PROBLEMA 24.2 ¿Cuáles aminoácidos comunes contienen un anillo aromático (bencenoide)? ¿Cuáles contienen azufre? ¿Cuáles son alcoholes? ¿Cuáles tienen cadenas laterales de grupo alquilo?

PROBLEMA 24.3 Dibuje la alanina usando la representación de cuñas y líneas de rayas que indiquen la geometría tetraédrica de su carbono α.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 24.4 Indique cuál es el siguiente aminoácido y, de acuerdo con el mapa de potencial electrostático, indique si su cadena lateral es ácida, básica, neutra no polar o neutra polar.



24.3 AMINOÁCIDOS Y ENANTIOMERÍA MOLECULAR

En la sección 20.9 vimos que ciertas moléculas carecen de un plano de simetría, por lo que son *quirales*. Cuando se pone frente a un espejo, una molécula quiral no es idéntica a su imagen reflejada. En vez de ello, la molécula y su imagen especular tienen una relación de mano derecha a mano izquierda. Compare, por ejemplo, la alanina y el propano (figura 24.3). Una molécula de alanina es quiral; no tiene plano de simetría y puede existir en dos formas: una "derecha" llamada D-alanina (de *dextro*, "derecho" en latín) y una forma "izquierda" llamada L-alanina (de *levo*, "izquierdo" en latín). Sin embargo, el propano es aquiral. Tiene un plano de simetría que pasa por los tres carbonos, por lo que sólo existe en una sola forma.

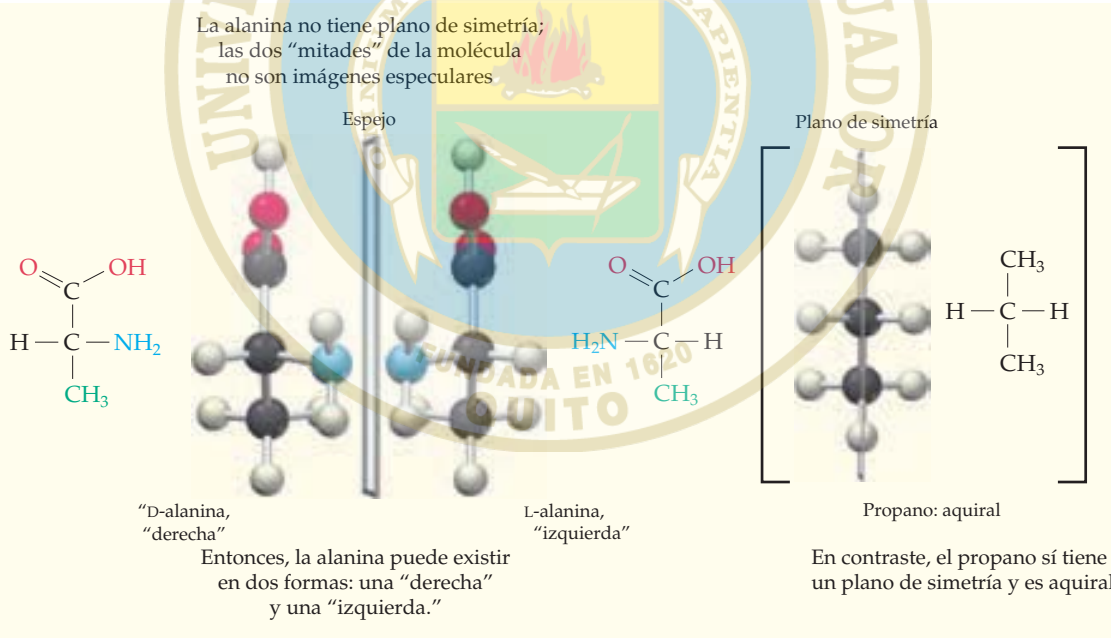
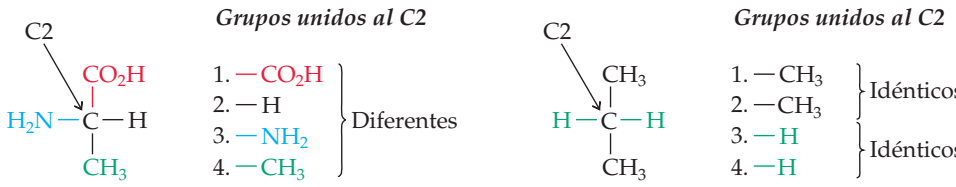


FIGURA 24.3
Estructura de la alanina (ácido 2-aminopropanoico).

¿Por qué algunas moléculas orgánicas son quirales y otras no? La respuesta tiene que ver con su estructura tridimensional. Hemos visto que el carbono forma cuatro enlaces que se orientan hacia los cuatro vértices de un tetraedro regular. Siempre que un átomo de carbono está unido a cuatro átomos o grupos de átomos *diferentes* se produce la quiralidad. Sin embargo, si un carbono está unido con dos o más grupos iguales, no es posible la

quiralidad. Por ejemplo, en la alanina el carbono 2 está unido con cuatro grupos diferentes: un grupo $–CO_2$, un átomo –H, un grupo $–NH_2$ y un grupo $–CH_3$. Por ello la alanina es quiral. Sin embargo, en el propano cada uno de los carbonos está unido con cuando menos dos grupos, los átomos de H, que son idénticos. Entonces, el propano es aquiral.



Alanina: quiral

Propano: aquiral

Como se mencionó en la sección 20.9, las dos imágenes especulares de una molécula quiral se llaman *enantiómeros*. La relación de las imágenes especulares de los enantiómeros de una molécula con cuatro grupos diferentes en un átomo de carbono quiral se ve en la figura 24.4.

De los 20 aminoácidos comunes, 19 son quirales porque tienen cuatro grupos diferentes unidos a sus carbonos α: –H, $–NH_2$, $–CO_2H$ y −R (la cadena lateral). Sólo la glicina, $H_2NCH_2CO_2H$, es aquiral. Aun cuando los α-aminoácidos naturales quirales pueden existir como pares de enantiómeros, las proteínas sólo contienen L-aminoácidos. Cuando se dibuja con el grupo $–CO_2H$ en la parte superior y el grupo R de cadena lateral en la parte inferior, un L-aminoácido tiene su grupo $–NH_2$ saliendo del plano del papel, en el lado izquierdo de la estructura (representación de cuñas y líneas de rayas):



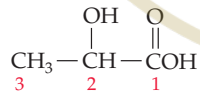


FIGURA 24.4
Una molécula con un átomo de carbono unido a cuatro grupos diferentes es quiral, y no es idéntica a su imagen especular. Por lo tanto, existe en dos formas enantiómeras.

EJEMPLO RESUELTO 24.2

IDENTIFICACIÓN DE MOLÉCULAS QUIRALES

El ácido láctico se puede aislar de la leche agria. ¿El ácido láctico es quiral?



Ácido láctico

ESTRATEGIA

Para ver si el ácido láctico es quiral, elabore una lista de los grupos unidos a cada carbono y vea si alguno está unido a cuatro grupos diferentes.

SOLUCIÓN

Grupos en el carbono 1	Grupos en el carbono 2	Grupos en el carbono 3
1. –OH	1. $–CO_2H$	1. $–CH(OH)CO_2H$
2. =O	2. –OH	2. –H
3. $–CH(OH)CH_3$	3. –H	3. –H
	4. $–CH_3$	4. –H

De los tres carbonos, el carbono 2 tiene unidos cuatro grupos diferentes, por lo que el ácido láctico es quiral.

PROBLEMA 24.5 ¿Cuáles de los siguientes objetos son quirales?

a) Un guante **b)** Una pelota de béisbol **c)** Un tornillo **d)** Un clavo

PROBLEMA 24.6 El 2-aminopropano es una molécula aquiral, pero el 2-aminobutano es quiral. Explique por qué.

PROBLEMA 24.7 ¿Cuáles de las siguientes moléculas son quirales

a) 3-cloropentano

b) 2-cloropentano

c) $CH_3CHCH_2CHCH_2CH_3$ (con CH_3 y CH_3 como ramificaciones)

PROBLEMA 24.8 Dos de los 20 aminoácidos comunes tienen dos átomos de carbono quirales en su estructura. Indique cuáles son.

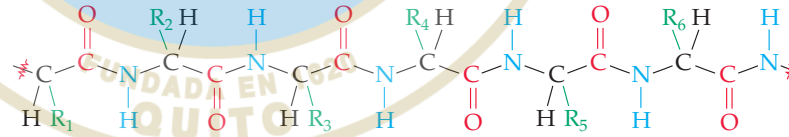
PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 24.9 Dos de las tres siguientes moléculas son idénticas, y una es enantiómera de las otras dos. ¿Cuál es la enantiómera?



a) b) c)

24.4 PROTEÍNAS

Las proteínas son aminoácidos poliméricos en donde los aminoácidos individuales, que con frecuencia se llaman *residuos*, están unidos entre sí por enlaces peptídicos (enlace amida). La cadena de enlaces amida que se repite y a la que se unen las cadenas laterales se llama el *esqueleto*.



Un segmento del esqueleto de una proteína. Los grupos R de cadena lateral de los aminoácidos individuales son sustituyentes en el esqueleto.

Como los aminoácidos pueden armarse en cualquier orden dependiendo de qué grupo $–CO_2H$ esté unido con qué grupo $–NH_2$, el número posible de péptidos isómeros aumenta rápidamente a medida que aumenta la cantidad de residuos de aminoácido. Hay seis maneras en que se pueden unir tres aminoácidos diferentes, y hay más de 40,000 formas en las que se pueden unir los ocho aminoácidos presentes en la angiotensina II, la hormona reguladora de la presión sanguínea (figura 24.5), y una cantidad abrumadora de maneras en las que se pueden ordenar los *1800* aminoácidos en la miosina, el componente principal de las fibras musculares.

Independientemente de la longitud de la cadena, todas las proteínas no cíclicas tienen un **aminoácido N-terminal**, con un grupo $–NH_2$ libre en un extremo, y un **aminoácido C-terminal**, con un grupo $–CO_2H$ libre en el otro extremo. Por convención, una proteína se escribe con el residuo N-terminal a la izquierda y el residuo C-terminal a la derecha, y su nombre se indica con las abreviaturas de tres letras de la lista en la figura 24.2. Así, la angiotensina II (figura 24.5) se abrevia Asp-Arg-Val-Tyr-Ile-His-Pro-Phe.

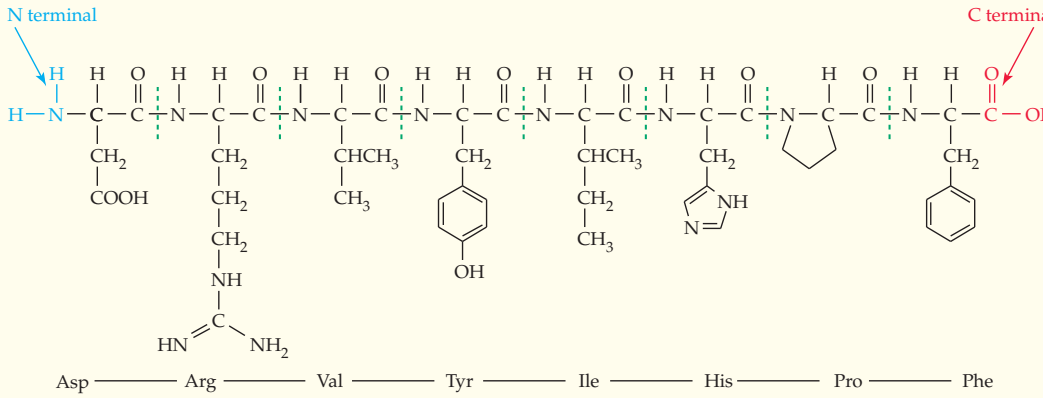


FIGURA 24.5
Estructura de la angiotensina II, un octapéptido del plasma sanguíneo que regula la presión sanguínea.

Según su forma tridimensional, las proteínas se clasifican como *fibrosas* o *globulares*. Las proteínas fibrosas, como el colágeno y las queratinas, consisten en cadenas de polipéptidos ordenadas lado a lado en largos filamentos. Como esas proteínas son resistentes e insolubles en agua, forman materiales estructurales como piel, tendones, cabello, ligamentos y músculos. En contraste, las proteínas globulares normalmente están enredadas con formas compactas casi esféricas, como en la pepsina, una enzima digestiva (figura 24.6). La mayoría de las más o menos 2000 enzimas conocidas en el interior de las células son proteínas globulares.

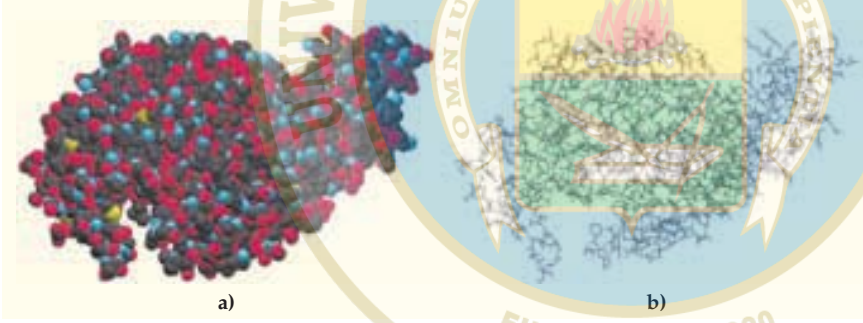


FIGURA 24.6
Modelos de la enzima pepsina generados en computadora. La pepsina es una proteína globular típica; se representa en formatos **a)** tridimensional y **b)** de alambres.

Otra forma de clasificar las proteínas es según su función biológica. Como se ve en la tabla 24.1, las proteínas tienen una notable diversidad de funciones.

TABLA 24.1 Algunas funciones biológicas de las proteínas

Tipo	Función	Ejemplo
Enzimas	Catalizar procesos biológicos	Pepsina
Hormonas	Regular los procesos en el organismo	Insulina
Proteínas de almacenamiento	Almacenar nutrientes	Ferritina
Proteínas de transporte	Transportar oxígeno y otras sustancias por el organismo	Hemoglobina
Proteínas estructurales	Formar la estructura de un organismo	Colágeno
Proteínas de protección	Ayudar a combatir la infección	Anticuerpos
Proteínas contráctiles	Formar músculos	Actina, miosina
Proteínas tóxicas	Servir a la planta o al animal como defensa	Venenos de víboras

EJEMPLO RESUELTO 24.3

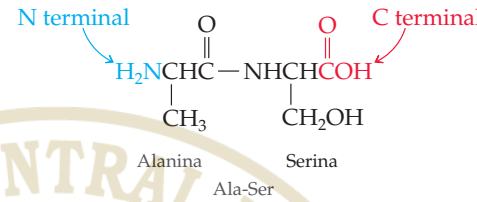
DIBUJO DE LA ESTRUCTURA DE UN DIPÉPTIDO

Dibuje la estructura del dipéptido Ala-Ser.

ESTRATEGIA

Primero, localice los nombres y las estructuras de los dos aminoácidos, Ala (alanina) y Ser (serina). Como la alanina es N-terminal y la serina es C-terminal, el dipéptido Ala-Ser debe tener un enlace peptídico entre el $-CO_2H$ de la alanina y el $-NH_2$ de la serina.

SOLUCIÓN



PROBLEMA 24.10 Use notación abreviada de tres letras para dar nombre a los dos dipéptidos isómeros que pueden formarse a partir de valina y cisteína. Dibuje ambas estructuras.

PROBLEMA 24.11 Indique el nombre de los seis dipéptidos que contienen valina, tirosina y glicina.

24.5 NIVELES EN LA ESTRUCTURA DE LAS PROTEÍNAS

Muchas proteínas son tan grandes, con masas moleculares hasta de medio millón de uma, que la palabra *estructura* adquiere un significado más amplio cuando se aplica a esas inmensas moléculas que cuando sólo se aplica a moléculas orgánicas simples. De hecho, al describir las proteínas en química se habla de cuatro niveles de estructura. La **estructura primaria** de una proteína indica la secuencia en la que se unen entre sí los distintos aminoácidos. La **estructura secundaria** se refiere a la forma en la que se orientan los segmentos de la cadena de proteína y forman un patrón regular. La estructura terciaria describe la forma en que está agrupada, enrollada y doblada toda la cadena de proteína para tener una forma tridimensional específica, y la **estructura cuaternaria** indica la manera en que se pueden agregar varias cadenas de proteína y formar una unidad mayor.

Estructura primaria

La estructura primaria es el más fundamental de los cuatro niveles estructurales, porque es la secuencia de aminoácidos en la proteína que determina su forma y función general. Tan importante es la estructura primaria para las funciones, que el cambio de sólo un aminoácido entre varios cientos puede alterar en forma drástica las propiedades biológicas. Por ejemplo, la anemia falciforme es una enfermedad que se debe a un defecto genético en la hemoglobina, donde la valina está cambiada por ácido glutámico sólo en una posición de una cadena de 146 aminoácidos.

Estructura secundaria

Al revisar la estructura primaria de una proteína como la angiotensina II en la figura 24.5, puede quedar la idea de que la molécula es larga y filamentosa. Sin embargo, la mayoría de las proteínas se doblan de tal modo que los segmentos de su cadena se orientan y forman patrones regulares, llamados *estructuras secundarias*. Hay dos clases frecuentes de patrones: la *hélice alfa* y la *lámina plegada beta*.

La queratina es una proteína fibrosa que se encuentra en la lana, el cabello, las uñas y las plumas; se enrolla formando una espiral helicoidal, en forma muy semejante al cordón de un teléfono (figura 24.7). Esta estructura secundaria, llamada **hélice alfa (α)**, se encuentra estabilizada por la formación de **puentes de hidrógeno** (sección 10.2) entre el grupo N–H de un aminoácido y el grupo C=O de otro aminoácido a cuatro residuos de distancia. Cada vuelta de la hélice contiene 3.6 residuos de aminoácido, con una distancia entre vueltas de 0.54 nm.

Recuerde...

Un **puente de hidrógeno** es una fuerte atracción dipolo-dipolo, entre un átomo de hidrógeno unido a un átomo muy electronegativo (O, N o F) y un par de electrones no compartido de otro átomo electronegativo.

(Sección 10.2)

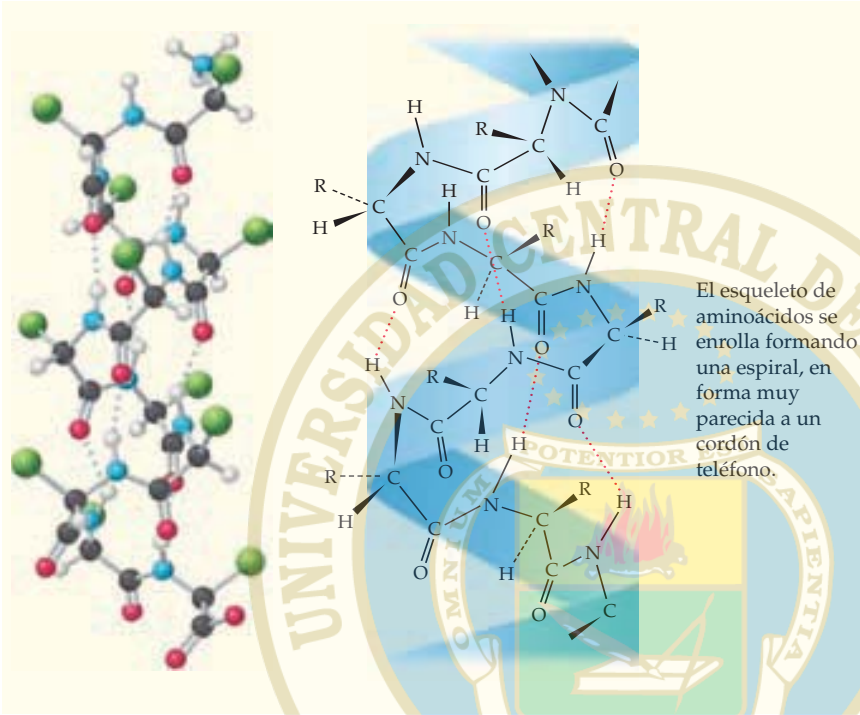


FIGURA 24.7
Estructura secundaria hélice α de la queratina.



▲ La lana de las ovejas está hecha primordialmente de queratina con una estructura secundaria hélice α.

La fibroína, la proteína fibrosa contenida en la seda, tiene una estructura secundaria llamada **lámina plegada beta (β)**, donde una cadena de polipéptido se dobla hacia atrás sobre sí misma después de tener un doblez de horquilla. Las dos secciones de la cadena, a cada lado del doblez, se alinean en un arreglo paralelo unido por puentes de hidrógeno (figura 24.8). Aunque no es tan común como la hélice α, con frecuencia se encuentran pequeñas regiones de lámina plegada en las proteínas.



◀ La seda está hecha de fibroína, una proteína fibrosa con estructura secundaria de lámina plegada.

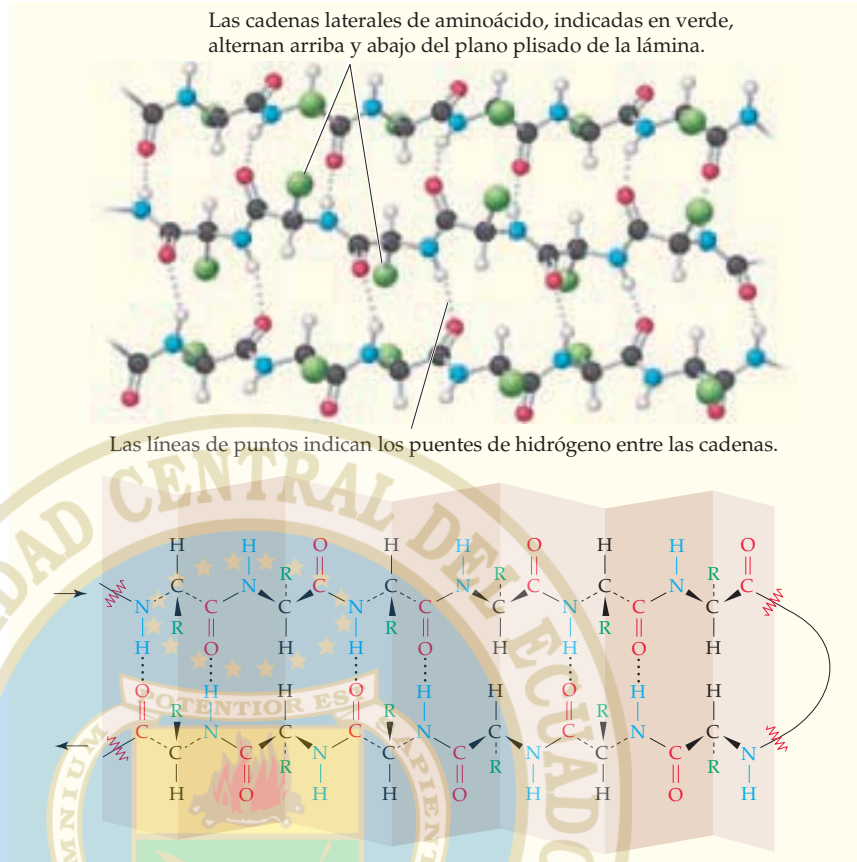


FIGURA 24.8
La estructura secundaria de lámina plegada β, de la fibroína de la seda.

Estructura terciaria de las proteínas

Las estructuras secundarias de las proteínas se deben principalmente a los puentes de hidrógeno entre los enlaces amida a lo largo del esqueleto de la proteína; pero hay mayores niveles de estructura que se deben principalmente a las interacciones de cadenas laterales de aminoácidos en la proteína. Por ejemplo, la mioglobina es una proteína globular que se encuentra en el sistema músculo-esquelético de los mamíferos marinos, donde se almacena el oxígeno necesario para sostener a estos animales durante sus largas inmersiones. La mioglobina tiene una sola cadena de 153 residuos de aminoácido, y forma ocho segmentos rectos, cada uno de los cuales adopta una estructura secundaria helicoidal α. Estas secciones helicoidales se pliegan a su vez para formar una estructura terciaria compacta, casi esférica (figura 24.9).

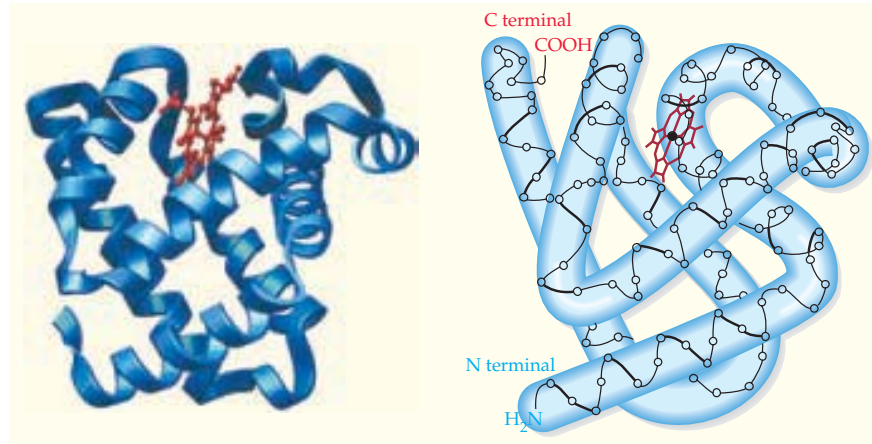
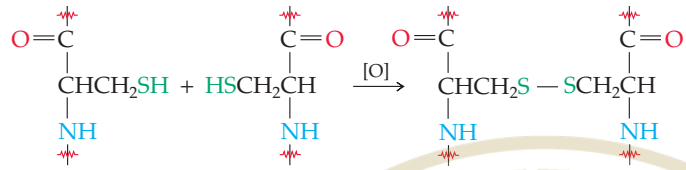


FIGURA 24.9
Estructura secundaria y terciaria de la mioglobina, una proteína globular que se encuentra en los músculos de los mamíferos marinos.

La fuerza más importante que estabiliza la estructura terciaria de una proteína se debe a las interacciones hidrofóbicas de las cadenas laterales hidrocarbonadas en los aminoácidos. Los aminoácidos que tienen cadenas laterales neutras y no polares tienen una gran tendencia a congregarse en el interior hidrocarbonado de una molécula de proteína, alejándose del medio acuoso. Los aminoácidos que tienen cadenas laterales polares, en contraste, se encuentran con frecuencia en el exterior de la proteína, donde el agua los puede solvatar. También tienen importancia los *puentes de disulfuro* en la estabilización de la estructura terciaria de una proteína (son enlaces S–S que se forman entre residuos cercanos de cisteína), los *puentes salinos* (atracciones iónicas entre sitios con carga positiva y negativa en la proteína) y puentes de hidrógeno entre aminoácidos cercanos.



Dos residuos de cisteína — Un puente de disulfuro

24.6 CARBOHIDRATOS

Los **carbohidratos** se encuentran en todos los organismos vivos. El almidón en los alimentos y la celulosa en las plantas son carbohidratos casi puros. Los carbohidratos modificados forman parte del recubrimiento que rodea a todas las células de los seres vivos, y otros carbohidratos se encuentran en el ADN que pasa la información genética de una generación a la siguiente.

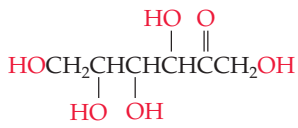
La palabra *carbohidrato* se usó para describir a la glucosa, cuya fórmula es $C_6H_{12}O_6$, y alguna vez se creyó que era un "hidrato de carbono", $C_6(H_2O)_6$. Pronto se abandonó esta idea, pero persistió la palabra, que hoy se usa para referirse a una amplia clase de aldehídos y cetonas polihidroxilados. Por ejemplo, la glucosa es un aldehído con seis carbonos y cinco grupos hidroxilo.



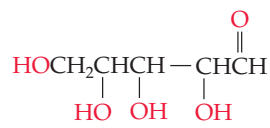
Glucosa: un pentahidroxi aldehído

Los carbohidratos se dividen en *simples* y *complejos*. Los azúcares simples, o **monosacáridos**, son sustancias como la glucosa y la fructosa, que no se pueden descomponer en moléculas menores por hidrólisis con un ácido acuoso. Los carbohidratos complejos, o **polisacáridos**, son compuestos como la celulosa y el almidón, formados por muchos azúcares simples unidos entre sí. Los polisacáridos se rompen mediante hidrólisis y producen muchas moléculas de azúcares simples.

Los monosacáridos se subdividen en aldosas o cetosas. Una *aldosa* contiene un grupo carbonilo **aldehído**; una cetosa contiene un grupo carbonilo **cetona** (sección 23.13). El sufijo *-osa* indica que se trata de un azúcar, y el número de átomos en el azúcar se indica usando alguno de los prefijos *tri-*, *tetr-*, *pent-* o *hex-*. Así, la glucosa es una aldohexosa (un azúcar aldehído con seis carbonos), la fructosa es una cetohexosa (un azúcar cetona con seis carbonos) y la ribosa es una aldopentosa (un azúcar aldehído con cinco carbonos). Los azúcares que se encuentran más frecuentemente son aldopentosas, o bien, aldohexosas.



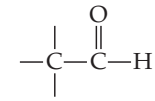
Fructosa, una cetohexosa



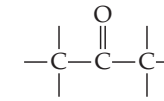
Ribosa, una aldopentosa

Recuerde...

Un **aldehído** tiene un grupo funcional carbonilo unido a un hidrógeno, y una cetona tiene un grupo funcional carbonilo unido a dos átomos de carbono. (Sección 23.13)

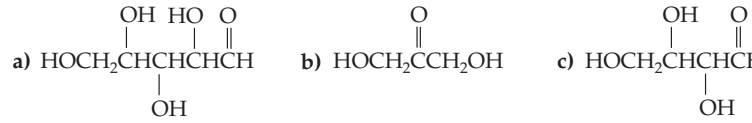


Aldehído



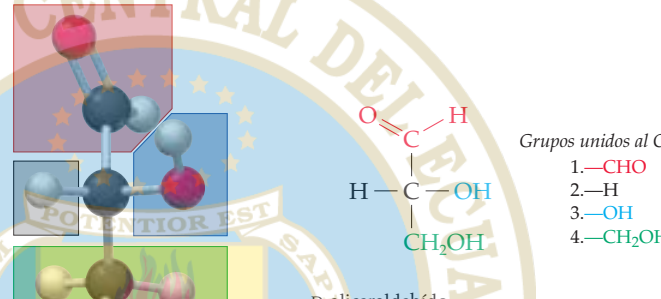
Cetona

PROBLEMA 24.12 Clasifique cada uno de los siguientes monosacáridos:

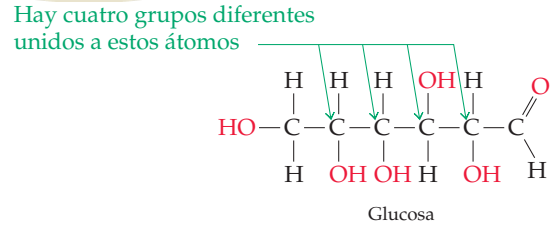


24.7 ENANTIOMERÍA DE LOS CARBOHIDRATOS

En la sección 24.3 se indicó que los compuestos son quirales si tienen un átomo de carbono unido a cuatro átomos o grupos de átomos diferentes. Esos compuestos carecen de un plano de simetría y pueden existir como pares de enantiómeros en forma D o "derecha" y en forma L o "izquierda." Por ejemplo, el gliceraldehído es una triosa simple, y es quiral porque tiene cuatro grupos diferentes unidos al C_2: –CHO, –H, –OH y $–CH_2OH$. De los dos enantiómeros sólo el D-gliceraldehído se encuentra en la naturaleza:



El gliceraldehído sólo tiene un átomo de carbono quiral y puede existir en forma de dos enantiómeros, pero los azúcares más grandes tienen dos, tres, cuatro o más carbonos quirales. En general, un compuesto con *n* átomos de carbono quirales tiene un máximo de 2^n formas isoméricas posibles. Por ejemplo, la glucosa tiene cuatro átomos de carbono quirales, por lo que son posibles $2^4 = 16$ isómeros que difieren en los arreglos espaciales de los sustituyentes unidos a los átomos de carbono quirales.



Glucosa

PROBLEMA 24.13 Dibuje las representaciones tetraédricas de los dos enantiómeros del gliceraldehído, usando cuñas, rayas o líneas normales para representar la tridimensionalidad.

PROBLEMA 24.14 La ribosa tiene tres átomos de carbono quirales. ¿Cuál es el máximo número de sus isómeros?

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 24.15 Clasifique el siguiente monosacárido e identifique cada carbono quiral presente en su estructura.



24.8 ESTRUCTURAS CÍCLICAS DE LOS MONOSACÁRIDOS

La glucosa y otros monosacáridos se representan, con frecuencia y por comodidad, como estructuras de cadena abierta. Sin embargo, en realidad se encuentran principalmente como moléculas cíclicas en las que un grupo –OH cerca de la parte inferior de la cadena se adiciona al grupo carbonilo cercano a la parte superior para formar un anillo. En la glucosa misma, la formación del anillo se lleva a cabo entre el grupo –OH en C5 y el grupo C=O en el C1 (figura 24.10).

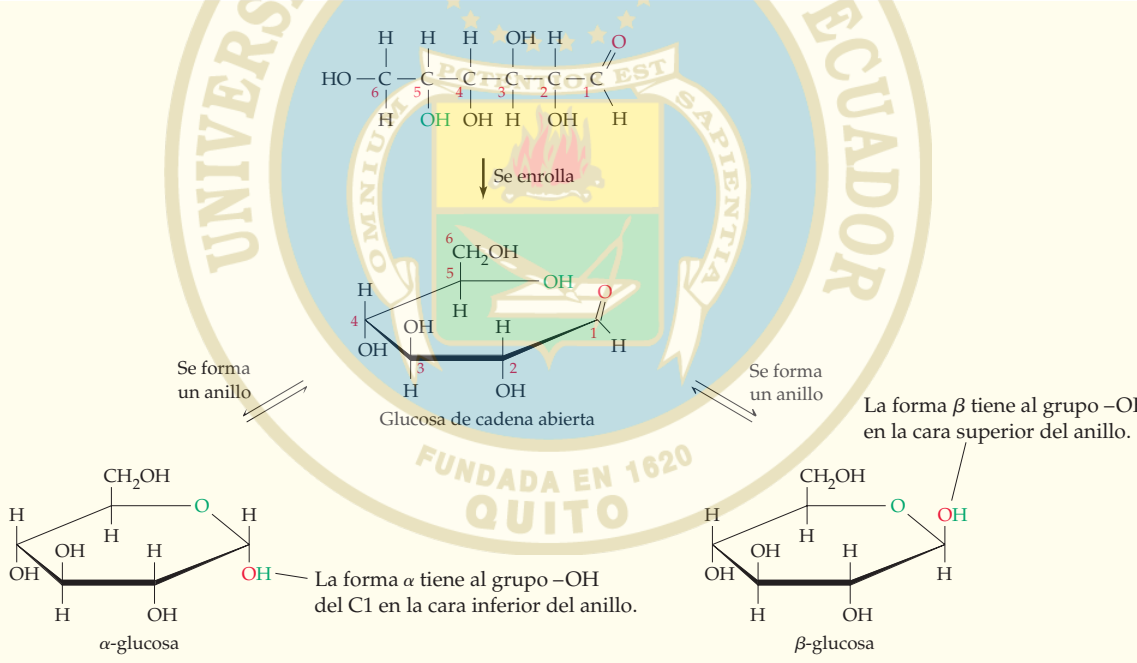


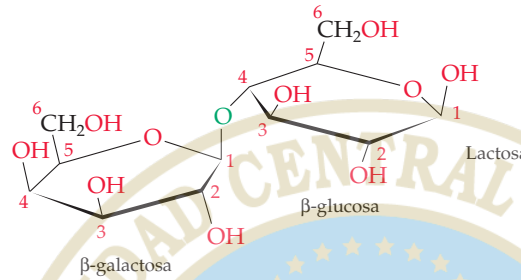
FIGURA 24.10
Las formas cíclicas α y β de la D-glucosa que resultan de la formación de anillos entre el grupo –OH en C5 y el grupo C=O en C1.

Observe que la formación de anillos puede originar dos formas cíclicas de glucosa, las cuales dependen de si el recién formado grupo –OH en C1 está en la cara inferior o superior del anillo. La glucosa cristalina conocida que se consigue embotellada es en su totalidad la forma cíclica α, en la que el grupo –OH del C1 está en la cara inferior del anillo. Sin embargo, en una disolución acuosa en equilibrio, las tres formas están presentes en las siguientes proporciones: 0.02% de la forma de cadena abierta, 36% de la forma α y 64% de la forma β.

24.9 ALGUNOS DISACÁRIDOS Y POLISACÁRIDOS COMUNES

Lactosa

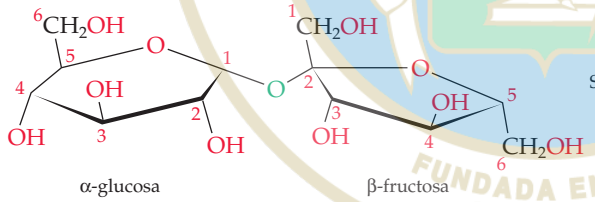
La lactosa, o *azúcar de leche*, es el principal carbohidrato presente en la leche de los mamíferos. La leche humana, por ejemplo, tiene un 7% de lactosa. Desde el punto de vista estructural, la lactosa es un disacárido cuya hidrólisis con un ácido acuoso produce una molécula de glucosa y una de otro monosacárido llamado galactosa. Los dos azúcares están unidos por lo que se llama *enlace 1→4*, a través de un puente con un átomo de oxígeno entre el C1 de la β-galactosa y el C4 de la β-glucosa.

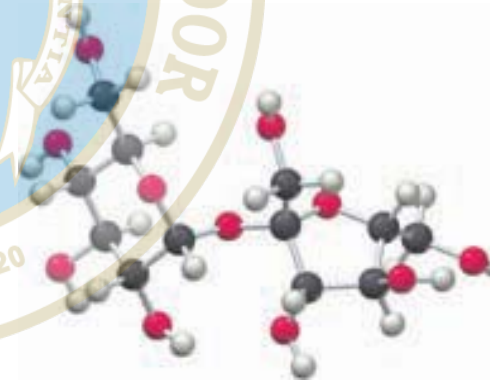




Sacarosa

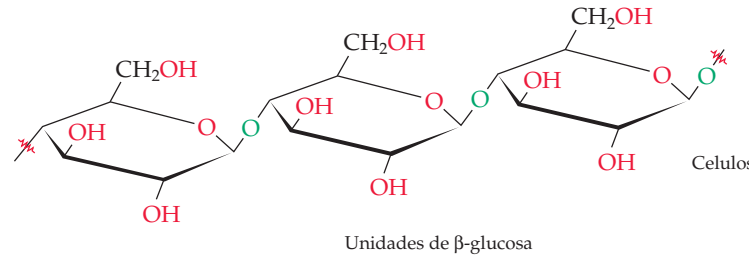
La sacarosa, o azúcar de mesa, es probablemente la sustancia orgánica pura más común en el mundo. Aunque muchas plantas contienen sacarosa, las fuentes más comunes son la remolacha azucarera (con 20% en masa) y la caña de azúcar (15% en masa). La hidrólisis de la sacarosa forma una molécula de glucosa y una de fructosa. La mezcla de glucosa y fructosa 1:1 que resulta se llama con frecuencia *azúcar invertido* y se vende como aditivo alimenticio.





Celulosa y almidón

La celulosa es la sustancia fibrosa que forma el material estructural en pastos, hojas y tallos, y está formada por varios miles de moléculas de β-glucosa unidas por enlaces 1→4 para formar un inmenso polisacárido.



El almidón, como la celulosa, también es un polímero de la glucosa. Sin embargo, a diferencia de la celulosa, el almidón es comestible. En realidad, el almidón en vegetales como frijoles, arroz y papas es una parte esencial de la dieta humana. Desde el punto de vista estructural, el almidón se diferencia de la celulosa por contener unidades de α-glucosa, en vez de β-glucosa. El almidón tiene también mayor complejidad estructural que la celulosa y es de dos tipos: *amilosa* y *amilopectina*. La amilosa, que forma el 20% del almidón, está compuesta por varios cientos a 1000 unidades de α-glucosa unidas por enlaces 1→4, formando una larga cadena (figura 24.11a). La amilopectina, que forma el 80% del almidón, es mucho más larga que la amilosa (hasta 100,000 unidades de glucosa por molécula) y tiene ramas aproximadamente a cada 25 unidades a lo largo de su cadena. Una molécula de glucosa en un nodo usa dos de sus grupos hidroxilo (los que están en C4 y en C6) para formar enlaces con otros dos azúcares (figura 24.11b).

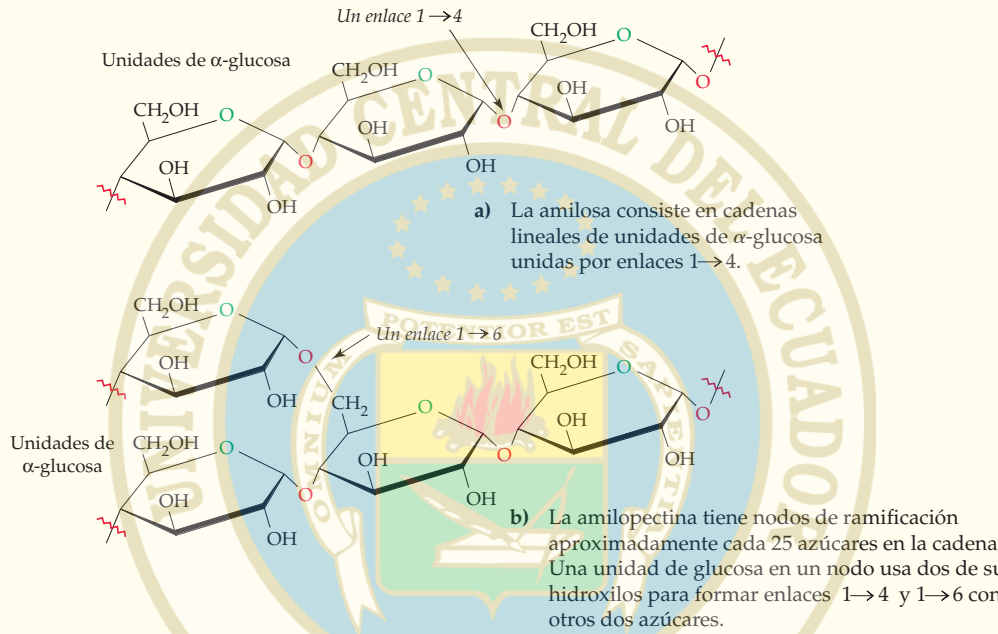


FIGURA 24.11
Polímeros de glucosa en el almidón.

Las moléculas de almidón son digeridas en el estómago por enzimas llamadas α-glicosidasas, que rompen la cadena de polisacáridos y liberan las moléculas individuales de glucosa. Como es normal en las reacciones catalizadas por enzimas, las α-glicosidasas tienen acción muy específica. Sólo hidrolizan los enlaces entre las unidades α, dejando intactas las uniones entre unidades β. Así, el almidón se digiere con facilidad, pero la celulosa no.

Glucógeno

El glucógeno, llamado a veces *almidón animal*, tiene el mismo papel de almacén de alimentos en los animales que el almidón tiene en las plantas. Después de comer almidón y de que el organismo lo descompone en unidades simples de glucosa, algo de la glucosa se usa de inmediato como combustible, y algo se almacena en forma de glucógeno para su posterior uso. Estructuralmente el glucógeno es similar a la amilopectina, por ser un largo polímero de unidades de α-glucosa con puntos de ramificación en su cadena. Sin embargo, el glucógeno tiene muchas más ramificaciones que la amilopectina y es mucho más largo: más de 1 millón de unidades de glucosa por molécula de glucógeno.



▲ El glucógeno suministra la energía almacenada que permite a estos maratonistas llegar a la meta.

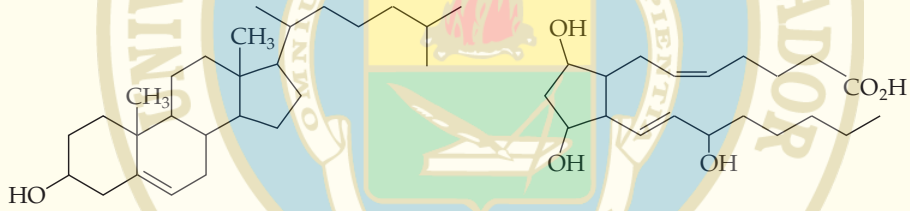
24.10 | LÍPIDOS

Los lípidos son menos conocidos que las proteínas y los carbohidratos por la mayoría de la gente, pero son igualmente esenciales para la vida. Los lípidos tienen muchos papeles de gran importancia biológica, como ser fuente de combustible, servir como cubierta protectora de muchas plantas e insectos, y funcionar como principales componentes de las membranas que rodean a cada célula viva.

Desde el punto de vista químico, un **lípido** es una molécula orgánica natural que se disuelve en un disolvente orgánico no polar cuando una muestra de tejido vegetal o animal se macera o muele. Como se definen por su solubilidad (una propiedad física), y no por su estructura química, no es de sorprender que haya muchas clases de lípidos (figura 24.12). Observe que todos los lípidos de la figura 24.14 contienen grandes porciones hidrocarbonadas, lo cual explica sus propiedades de solubilidad.



Una grasa animal o aceite vegetal



Colesterol, un esteroide

$PGF_{2\alpha}$, una prostaglandina

FIGURA 24.12
Estructuras de algunos lípidos representativos, aislados de tejidos vegetales y animales por extracción con disolventes orgánicos no polares. Todos ellos tienen porciones hidrocarbonadas.

Grasas y aceites

Las grasas animales y los aceites vegetales son los lípidos más abundantes en la naturaleza. Su apariencia física es diferente, porque las grasas animales como la mantequilla y la manteca son sólidos, mientras que los aceites vegetales, como el de oliva y el de cártamo, son líquidos; sin embargo, sus estructuras son parecidas. Todas las grasas y los aceites son **triacilgliceroles** o *triglicéridos*; son ésteres del glicesol (1,2,3-propanotriol) con tres ácidos carboxílicos de cadena larga llamados **ácidos grasos**. En general, los ácidos grasos no son ramificados y tienen un número par de átomos de carbono, en el intervalo de 12 a 22.

Como se ve en la estructura del triacilglicerol de la figura 24.12, los tres ácidos grasos de determinada molécula no necesitan ser iguales. Además, la grasa o el aceite obtenidos de determinada fuente es una mezcla compleja de muchos triacilgliceroles diferentes. La tabla 24.2 muestra las estructuras de algunos ácidos grasos comunes, y la tabla 24.3 es una lista de la composición de varias grasas y aceites. Observe que los aceites vegetales son principalmente insaturados, pero las grasas animales contienen un alto porcentaje de ácidos grasos saturados.

TABLA 24.2 Estructuras de algunos ácidos grasos comunes

Nombre	Número de carbonos	Núm. de dobles enlaces	Estructura	Punto de fusión (°C)
Saturados				
Mirístico	14	0	$CH_3(CH_2)_{12}CO_2H$	54
Palmítico	16	0	$CH_3(CH_2)_{14}CO_2H$	63
Esteárico	18	0	$CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$	69
Insaturados				
Oleico	18	1	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CO_2H$	13
Linoleico	18	2	$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7CO_2H$	−5
Linolénico	18	3	$CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7CO_2H$	−11

TABLA 24.3 Composición aproximada de algunas grasas y aceites comunes

	Ácidos grasos saturados (%)			Ácidos grasos insaturados (%)	
Procedencia	C_{14} Mirístico	C_{16} Palmítico	C_{18} Esteárico	C_{18} Oleico	C_{18} Linoleico
Grasa animal					
Mantequilla	10	25	10	25	5
Grasa humana	3	25	8	46	10
Grasa de ballena	8	12	3	35	10
Aceite vegetal					
Maíz	1	10	4	35	45
Oliva	1	5	5	80	7
Cacahuate	—	7	5	60	20

En la naturaleza se encuentran unos 40 ácidos grasos diferentes. El ácido palmítico (C_{16}) y el ácido esteárico (C_{18}) son los ácidos saturados más abundantes; los ácidos oleico y linoleico (ambos con C_{18}) son los insaturados más abundantes. El ácido oleico es monoinsaturado porque sólo tiene un doble enlace, pero los ácidos linoleico y linolénico son *ácidos grasos poliinsaturados*, porque tienen más de un doble enlace carbono-carbono. Aunque todavía no están claras las causas, parece que una dieta rica en grasas saturadas causa mayores concentraciones de colesterol en la sangre, con mayor riesgo de un ataque al corazón, que una dieta rica en grasas insaturadas.

Los datos de la tabla 24.3 muestran que los ácidos grasos insaturados tienen, en general, menores puntos de fusión que sus contrapartes saturadas, una tendencia que también es cierta para los triglicéridos. Como los aceites vegetales tienen mayor proporción de ácidos grasos insaturados que las grasas animales, tienen menores puntos de fusión y se presentan como líquidos y no como sólidos. Este comportamiento se debe a que los dobles enlaces carbono-carbono en los aceites vegetales insaturados se doblan y se pliegan entre las cadenas hidrocarbonadas, y hacen difícil que las cadenas se acomoden entre sí formando cristales.

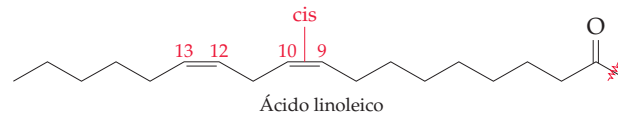
Los dobles enlaces carbono-carbono de los aceites vegetales se pueden **hidrogenar** para formar grasas saturadas de la misma manera en la que cualquier alqueno puede reaccionar con hidrógeno para formar un alcano (sección 23.10). Al controlar con cuidado el grado de hidrogenación, el producto final puede tener la consistencia que se desee. Por ejemplo, la margarina se prepara de manera que sólo se hidrogenan las dos terceras partes de los dobles enlaces presentes en el aceite vegetal inicial.

Recuerde...

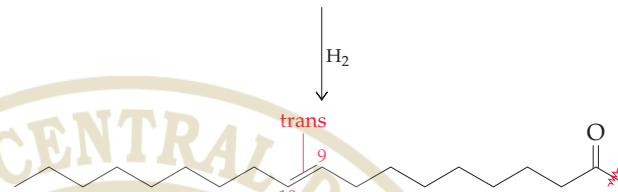
En la **hidrogenación** de un alqueno se agrega H_2 al enlace C=C insaturado y se obtiene el producto saturado. (Sección 23.10)



Un problema con esta hidrogenación de aceites vegetales es que, recientemente, se ha descubierto que el catalizador que se usa en la reacción también causa la isomerización del 10 al 15% de los dobles enlaces remanentes en el producto del estado cis al trans. Se ha encontrado que la ingestión de esas grasas trans en la dieta aumenta la concentración del colesterol en la sangre y causa un mayor riesgo de enfermedades cardiacas. Un ejemplo de la isomerización es la transformación del ácido linoleico en ácido elaídico.



Ácido linoleico



Ácido elaídico

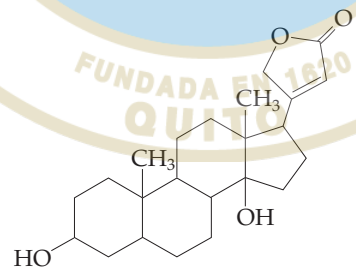
PROBLEMA 24.16 Muestre la estructura del trioleato de glicerilo, una molécula grasa cuyos componentes son glicerina y tres unidades de ácido oleico.

Esteroides

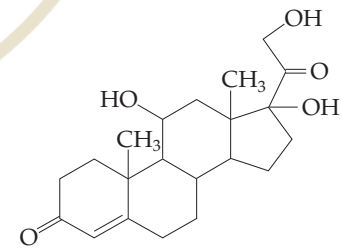
Un **esteroide** es un lípido cuya estructura se basa en el sistema tetracíclico (de cuatro anillos) que veremos en los siguientes ejemplos. Tres de los anillos tienen seis miembros y el cuarto tiene cinco miembros. Los esteroides tienen muchos y diversos papeles en los reinos vegetal y animal. Algunos esteroides, como la digitoxigenina (aislada de la planta *Digitalis purpurea*), se usan en medicina como estimulantes cardiacos. Otros, como la hidrocortisona, son hormonas, y otros más tienen diversas funciones fisiológicas.



▲ La planta conocida como "guante de zorro púrpura" es una planta común en los jardines que contiene el estimulante cardiaco esteroidal digitoxigenina.



Digitoxigenina



Hidrocortisona

El colesterol, un alcohol insaturado cuya estructura se representa en la figura 24.12, es el esteroide animal más abundante. Se ha estimado que una persona de 60 kg (130 lb) tiene un total aproximado de 175 g de colesterol distribuido en su organismo. Gran parte de ese colesterol está unido con enlaces de éster a ácidos grasos, pero algo se encuentra como alcohol libre. Por ejemplo, los cálculos biliares son colesterol casi puro.

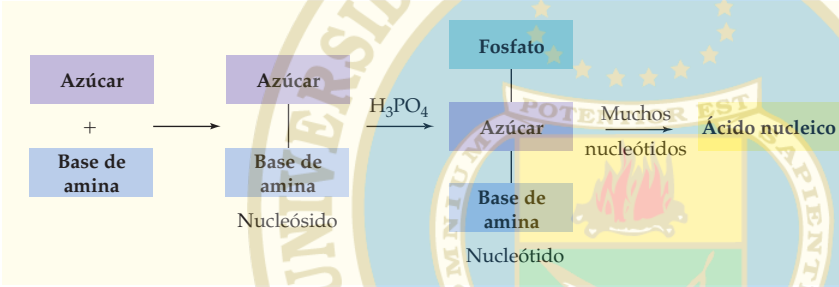
El colesterol tiene dos funciones importantes en el organismo. En primer término, es un componente menor de las membranas celulares, donde ayuda a mantenerlas fluidas. La segunda función es servir como materia prima de todos los demás esteroides, incluyendo las hormonas sexuales. Aunque a veces las noticias periodísticas

afirman que el colesterol es peligroso, sin él no habría vida. El cuerpo humano obtiene su colesterol por síntesis en el hígado y por ingestión de alimentos. Aun cuando se lleve una dieta absolutamente libre de colesterol, un adulto puede sintetizar unos 800 mg por día.

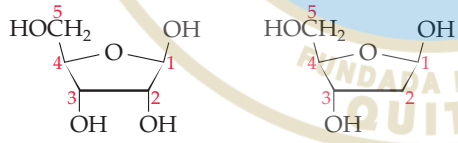
24.11 | ÁCIDOS NUCLEICOS

¿Cómo "sabe" una semilla en qué clase de planta se debe transformar? ¿Cómo sabe un óvulo fertilizado cómo crecer y llegar a convertirse en un ser humano? ¿Cómo sabe una célula en cuál parte del organismo está para llevar a cabo las reacciones correctas? Las respuestas a esas preguntas implican a las moléculas llamadas **ácidos nucleicos**. El **ácido desoxirribonucleico** o **ADN** y el **ácido ribonucleico** o **ARN** son los portadores químicos de la información genética de un organismo. Toda la información que determina la naturaleza del organismo y todas las instrucciones necesarias para producir los muchos miles de proteínas diferentes que requiere están codificadas en el ADN.

Así como las proteínas son polímeros constituidos por unidades de aminoácido, los ácidos nucleicos son polímeros formados por unidades de **nucleótidos** enlazadas entre sí formando una larga cadena. Cada nucleótido está constituido por un **nucleósido** y ácido fosfórico, H_3PO_4, y cada nucleósido está integrado por una aldopentosa y una base de amina.

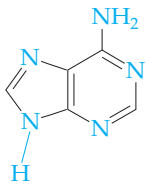


El componente de azúcar en el ARN es la ribosa, y el azúcar en el ADN es 2-desoxirribosa (2-desoxi quiere decir que falta el oxígeno del C2 en la ribosa).

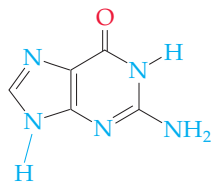


Ribosa 2-desoxirribosa

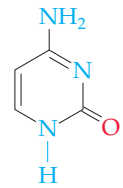
En el ADN hay cuatro bases distintas de amina cíclica: adenina, guanina, citosina y timina. En el ARN también hay adenina, guanina y citosina, pero en vez de timina, en el ARN existe una base similar llamada uracilo.



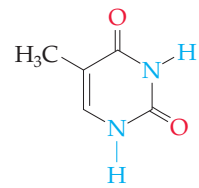
Adenina (A)
ADN
ARN



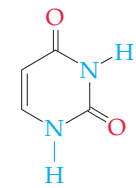
Guanina (G)
ADN
ARN



Citosina (C)
ADN
ARN



Timina (T)
ADN



Uracilo (U)
ARN

Tanto en el ADN como en el ARN, la base de la amina cíclica está unida al C1′ del azúcar, y el ácido fosfórico está enlazado en la posición C5′ del azúcar. Así, los nucleósidos y los nucleótidos tienen las estructuras generales que muestra la figura 24.13. (En las descripciones de ARN y ADN, los números con un apóstrofe se refieren a posiciones en el componente de azúcar en un nucleótido; los que no tienen apóstrofe indican las posiciones en la base de amina cíclica.)

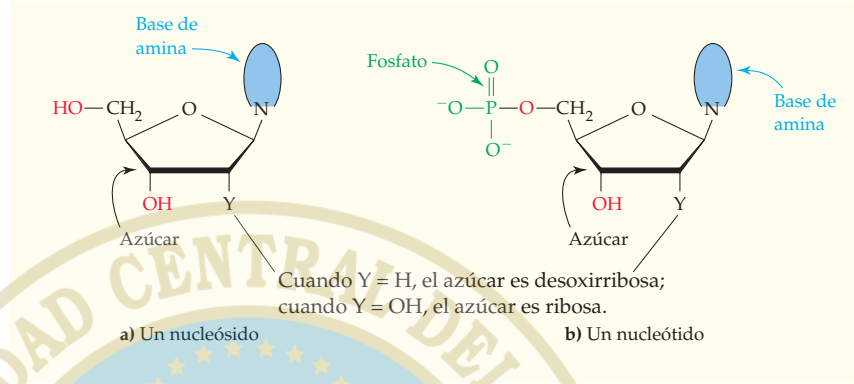


FIGURA 24.13
Estructuras generales de **a)** un nucleósido y **b)** un nucleótido.

Los nucleótidos se unen entre sí en los ácidos nucleicos formando un enlace de éster de fosfato entre el grupo fosfato en el extremo 5′ de un nucleótido y el grupo hidroxilo del componente azúcar en el extremo 3′ de otro nucleótido (figura 24.14).

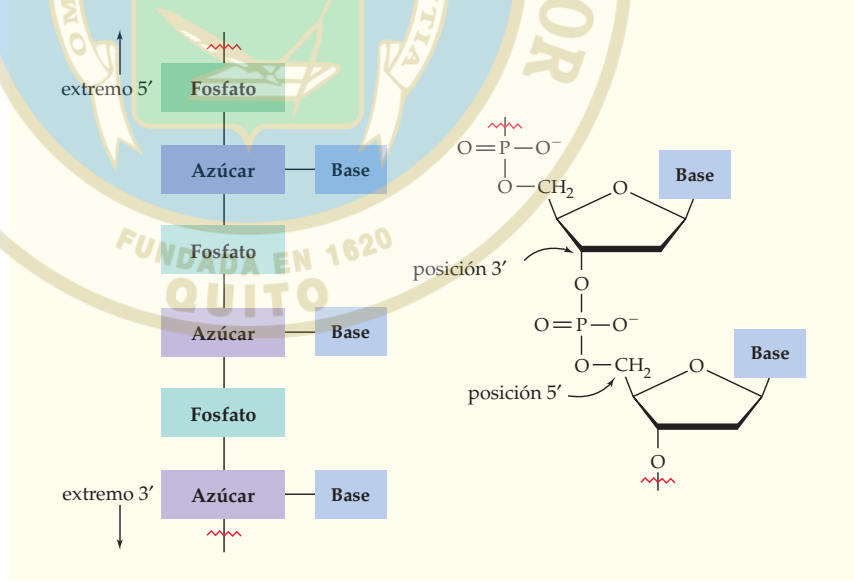
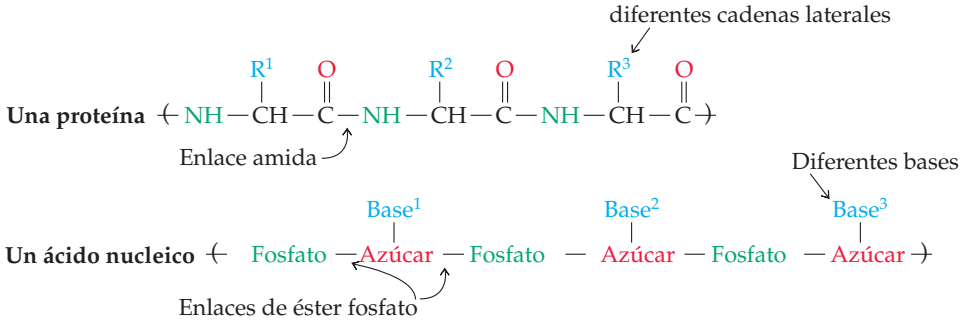


FIGURA 24.14
Estructura generalizada de un ácido nucleico.

Así como la estructura de una proteína depende de la secuencia de sus aminoácidos individuales, la estructura de un ácido nucleico depende de la secuencia de sus nucleótidos individuales. Llevando más adelante la analogía, así como la proteína tiene un

esqueleto de poliamida con diferentes cadenas laterales unidas a él, un ácido nucleico tiene un esqueleto de azúcar y fosfato alternados, con distintas cadenas laterales de bases de amina unidas a él.



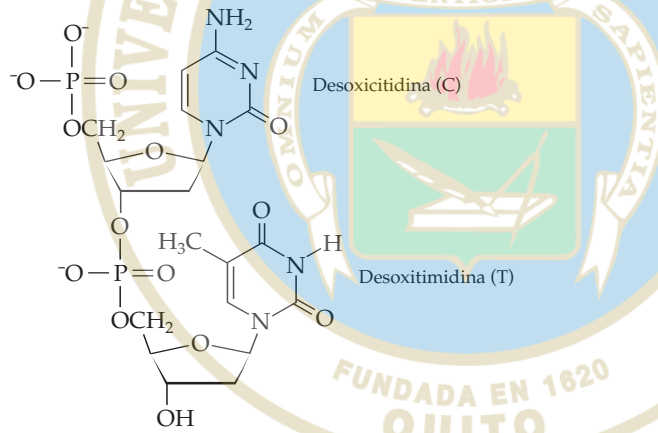
La secuencia de nucleótidos se describe comenzando en el extremo de fosfato 5′ y citando las bases en orden. Se usan abreviaturas para cada nucleótido: A para adenosina, G para guanosina, C para citidina, T para timidina y U para uracilo. Así, parte de una secuencia típica en el ADN se escribiría como -T-A-G-G-C-T-.

EJEMPLO RESUELTO 24.4

DIBUJO DE LA ESTRUCTURA DE UN DINUCLEÓTIDO

Dibuje la estructura completa del dinucleótido C-T en el ADN.

SOLUCIÓN



PROBLEMA 24.17 Dibuje la estructura completa del dinucleótido A-G en el ADN.

PROBLEMA 24.18 Dibuje la estructura completa del dinucleótido U-A en el ARN.

PROBLEMA DE CONCEPTO CLAVE 24.19 Identifique las siguientes bases e indique si se encuentran en el ADN, en el ARN o en ambos.



a)



b)

24.12 APAREAMIENTO DE BASES EN EL ADN: EL MODELO DE WATSON-CRICK

Las moléculas de ADN aisladas de diversos tejidos de la misma especie tienen las mismas proporciones de nucleótidos, pero las moléculas que proceden de especies distintas pueden tener proporciones bastante diferentes. Por ejemplo, el ADN humano contiene 30% de A y 30% de T, y 20% de G y 20% de C; pero la bacteria *Clostridium perfringens* contiene 37% de A, 37% de T y sólo 13% tanto de G como de C. Observe que en ambos casos las bases están en pares. La adenina y la timina están presentes en cantidades iguales, al igual que la guanina y la citosina. ¿Por qué sucede esto?

De acuerdo con el **modelo de Watson-Crick**, el ADN está formado por dos hebras de polinucleótidos enredadas entre sí formando una *doble hélice*, como los pasamanos de una escalera de caracol. El esqueleto de azúcar-fosfato está en el exterior de la hélice y las bases de amina están en el interior, para que una base en una hebra apunte directamente hacia una base en la segunda hebra. Las dos hebras corren en direcciones contrarias y se mantienen unidas por puentes de hidrógeno entre los pares de bases. La adenina y la timina forman entre sí dos puentes de hidrógeno fuertes, pero no con G ni con C; G y C forman tres puentes de hidrógeno fuertes entre sí, pero no con A ni con T (figura 24.15).

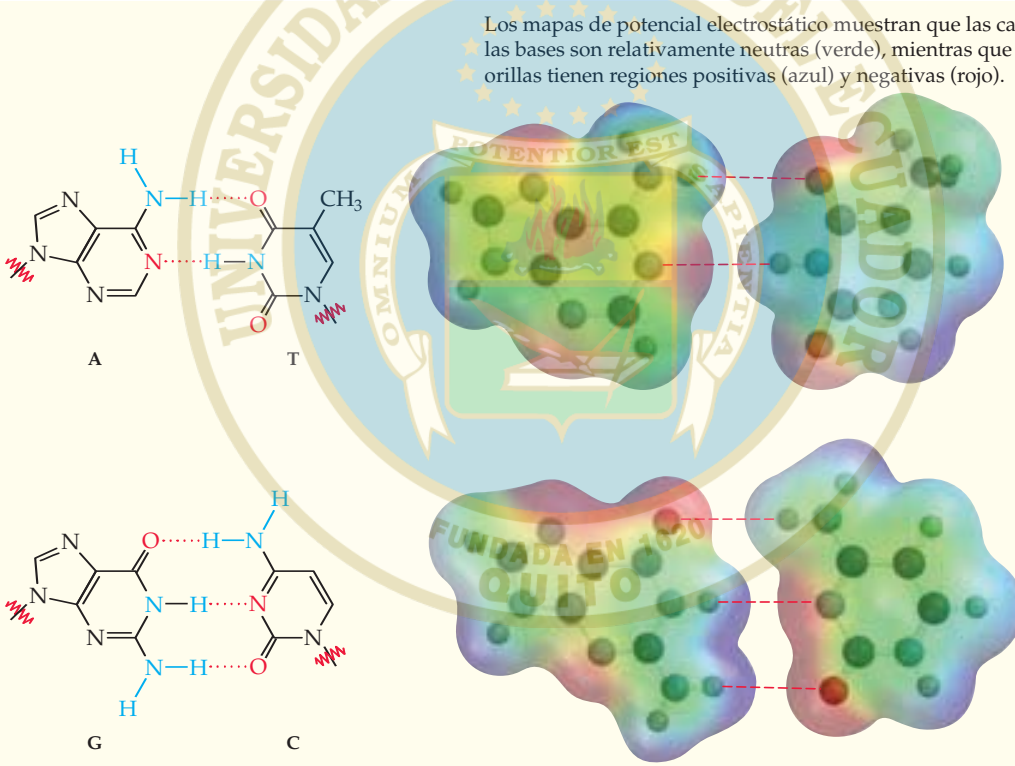


FIGURA 24.15
Puentes de hidrógeno entre pares de bases en la doble hélice del ADN.

Las dos hebras de la doble hélice del ADN no son idénticas; más bien, son complementarias. Siempre que hay una base G en una hebra, una base C ocupa un sitio opuesto a ella en la otra hebra. Cuando una base A está en una hebra, una base T está en la otra hebra. Este apareamiento complementario de bases explica por qué A y T

siempre se encuentran en cantidades iguales, como G y C. La figura 24.16 ilustra este apareamiento de bases y muestra cómo las dos hebras complementarias se enroscan y forman una doble hélice. Con mediciones de rayos X se ve que la doble hélice de ADN tiene 2.0 nm de ancho, que hay exactamente 10 pares de bases en cada vuelta completa y que cada vuelta tiene 3.4 nm de alto.

EJEMPLO RESUELTO 24.5

COMPLEMENTARIEDAD DEL ADN

¿Cuál secuencia de bases en una hebra de ADN es complementaria a la secuencia G-C-A-T-T-A-T en la otra hebra?

ESTRATEGIA

Como A y G forman pares complementarios con T y C respectivamente, recorra la secuencia indicada sustituyendo A con T, G con C, T con A y C con G.

SOLUCIÓN

Original: G-C-A-T-T-A-T
Complemento: C-G-T-A-A-T-A

PROBLEMA 24.20 ¿Cuál secuencia de bases en una hebra de ADN es complementaria con la siguiente secuencia en otra hebra?

G-G-C-C-C-G-T-A-A-T

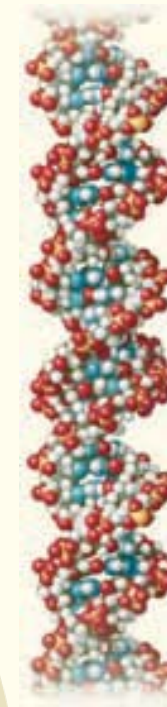


FIGURA 24.16
El serpentín del esqueleto de azúcar-fosfato se ve en el exterior de la doble hélice de ADN en esta estructura generada en computadora, mientras que los pares de bases de amina, unidos por puentes de hidrógeno, están en un plano en el interior.

24.13 LOS ÁCIDOS NUCLEICOS Y LA HERENCIA

La mayor parte del ADN en los organismos superiores, tanto plantas como animales, se encuentra en el núcleo de las células en forma de hebras filamentosas recubiertas con proteínas y enredadas formando conjuntos complejos llamados **cromosomas**. Cada cromosoma está formado por varios miles de **genes**, y un gen es un segmento de una cadena de ADN que contiene las instrucciones necesarias para fabricar una proteína específica. Al decodificar los genes adecuados en el momento preciso, un organismo usa la información genética para sintetizar los miles de proteínas que necesita para vivir. Por ello, la función del ADN es ser un medio de almacenamiento de información genética en un organismo. La función del ARN es leer, decodificar y usar la información que recibe del ADN para fabricar proteínas.

En la transferencia y el uso de la información genética se llevan a cabo tres procesos principales. La **replicación** es el proceso por el cual se preparan copias idénticas de ADN formando moléculas adicionales y conservando la información genética para pasarla a los descendientes. La transcripción es el medio por el cual se transfiere la información en el ADN hacia el ARN, y éste la decodifica. La **traducción** es el medio por el cual el ARN usa la información para construir proteínas.



Replicación

La replicación del ADN es un proceso catalizado por enzimas que comienza con un desenrollamiento parcial de la doble hélice. A medida que se separan las hebras del ADN y quedan expuestas las bases, nuevos nucleótidos se alinean sobre cada hebra en forma complementaria, A a T y C a G, y comienzan a crecer dos hebras nuevas. Cada hebra es complementaria a su anterior hebra de plantilla, y se producen dos nuevas dobles hélices de ADN, idénticas (figura 24.17).

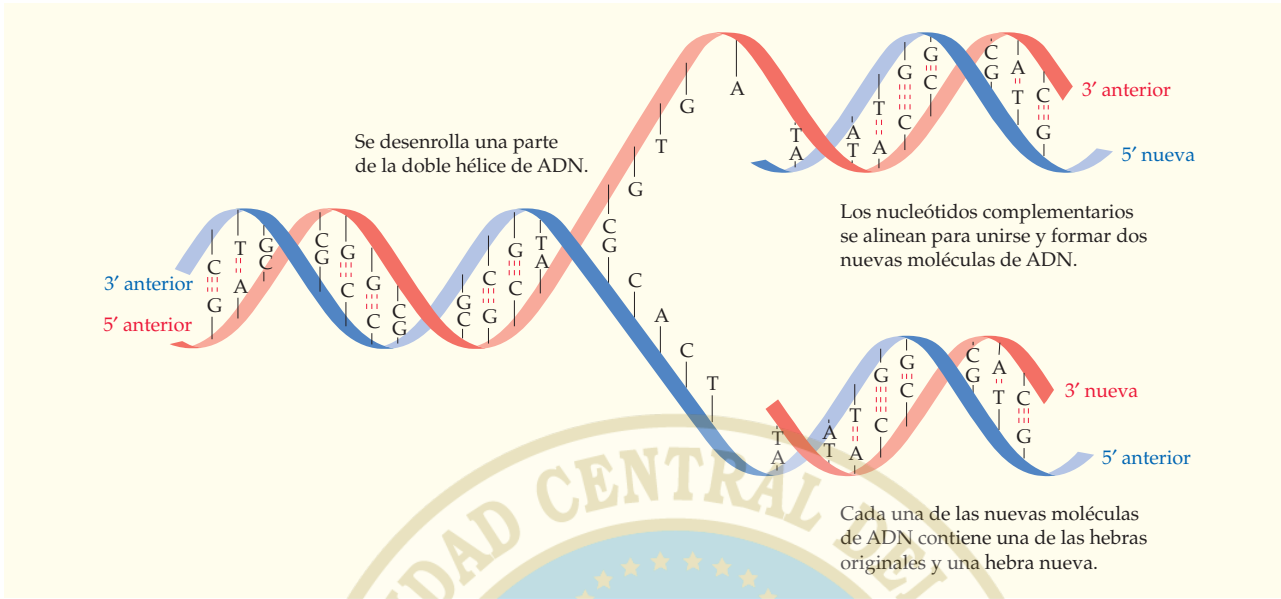


FIGURA 24.17
Replicación de ADN.

La magnitud del proceso de replicación es extraordinaria. El núcleo de una célula humana contiene 46 cromosomas (23 pares), y cada uno de ellos consiste en una molécula grande de ADN. Cada cromosoma, a la vez, está formado por varios miles de genes, y la suma de todos los genes en una célula humana (el *genoma*) contiene unos 3,000 millones de pares de bases. Esta inmensa sucesión de bases se copia fielmente durante la replicación, con un error que ocurre con una frecuencia de solo uno en cada 10,000 a 100,000 millones de bases.

Transcripción

Las instrucciones genéticas contenidas en el ADN se transcriben al ARN cuando una pequeña parte de la doble hélice del ADN se desenvuelve y una de las dos hebras de ADN actúa como plantilla para que se alineen los *ribonucleótidos* en un proceso parecido al de replicación del ADN (figura 24.18). La única diferencia es que el uracilo (U) y no la timina se coloca frente a la adenina. Una vez concluido esto, la molécula de ARN se separa de la plantilla de ADN y el ADN se vuelve a enrollar adoptando su conformación estable de doble hélice.

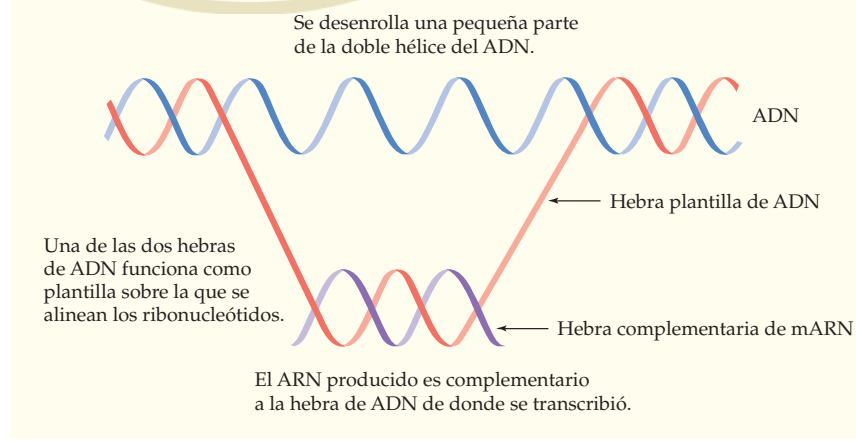


FIGURA 24.18
Transcripción de ADN para sintetizar ARN.

Traducción

La biosíntesis de las proteínas está dirigida por una clase especial de ARN llamada *ARN mensajero* o *mARN*, y se efectúa sobre protuberancias nudosas llamadas *ribosomas* dentro de una célula. La secuencia específica de ribonucleótidos en el mARN funciona como una larga frase codificada que especifica el orden en el que se unen los diferentes residuos de aminoácidos. Cada una de las aproximadamente 100,000 proteínas que hay en el cuerpo humano se sintetiza a partir de un mARN diferente, que se transcribió desde un segmento específico en el ADN.

Cada "palabra" a lo largo de la cadena de mARN consiste en una serie de tres ribonucleótidos, específica para determinado aminoácido. Por ejemplo, la serie citosina-uracilo-guanina (C-U-G) en el mARN es una palabra de tres letras que indica que se incorpore el aminoácido leucina a la proteína en crecimiento. Las palabras son leídas por otra clase de ARN llamada *ARN de transferencia*, o *tARN*. Cada uno de los 60 o más diferentes tARN contiene una secuencia complementaria de base que le permite reconocer una palabra de tres letras en el mARN y funciona como portador que lleva a determinado aminoácido a su lugar para transferirlo a la cadena creciente de péptido (figura 24.19). Cuando la síntesis de la proteína termina, una palabra de "alto" indica el final, y la proteína se desprende del ribosoma.

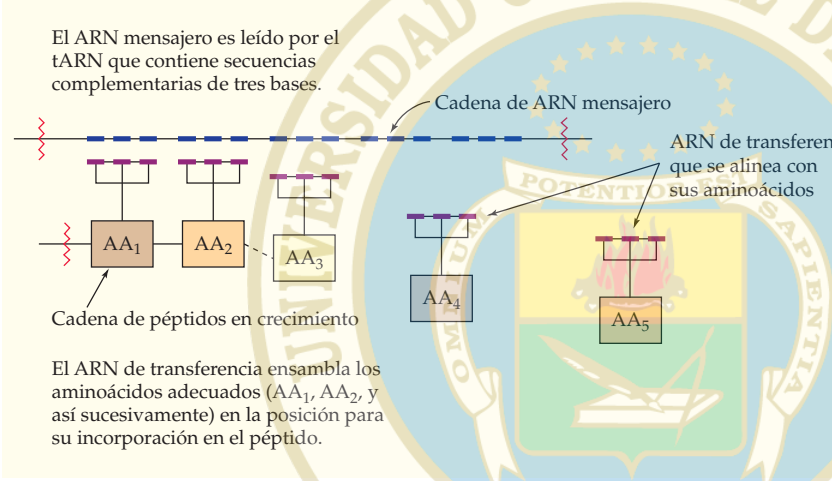


FIGURA 24.19
Biosíntesis de las proteínas.

EJEMPLO RESUELTO 24.6

COMPLEMENTARIEDAD ENTRE ARN Y ADN

¿Cuál secuencia de bases en el ARN es complementaria a la siguiente secuencia de bases de ADN?

G-C-C-T-A-A-G-T-G

ESTRATEGIA

Recorra la secuencia de ADN sustituyendo A con U, G con C, T con A y C con G.

SOLUCIÓN

ADN original: G-C-C-T-A-A-G-T-G
ARN complementario: C-G-G-A-U-U-C-A-C

PROBLEMA 24.21 Demuestre que el uracilo puede formar fuertes puentes de hidrógeno con la adenina.

PROBLEMA 24.22 ¿Cuál secuencia de ARN es complementaria de la siguiente secuencia de ADN?

C-G-T-G-A-T-T-A-C-A

PROBLEMA 24.23 ¿De qué secuencia de ADN se transcribió la siguiente secuencia de ARN?

U-G-C-A-U-C-G-A-G-U

Interludio

Dactiloscopia de ADN



▲ Los historiadores se preguntaron durante muchos años si Thomas Jefferson fue el padre de un hijo de Sally Hemings. Las pruebas de dactiloscopia de ADN obtenidas en 1998 no fueron concluyentes, pero sugieren que sí lo fue.

En la actualidad, ser un criminal es mucho más difícil que en los buenos tiempos, y parte de la razón es el desarrollo de la *dactiloscopia de ADN*, que surgió en 1984 con el descubrimiento de que los genes humanos contienen secuencias cortas y repetitivas de ADN no codificantes llamadas *lugares repetitivos cortos en tándem* (STR, siglas de short tandem repeat). Las secuencias de bases en esos lugares STR son ligeramente distintas en cada individuo, excepto en los gemelos idénticos; entonces puede obtenerse un patrón único para cada persona determinando las secuencias.

Quizá el uso más común y difundido de la dactiloscopia de ADN es el que hacen los laboratorios de criminalística para vincular a los sospechosos con la evidencia biológica: sangre, folículos pilosos, piel, semen o hasta prendas de vestir, que se hayan encontrado en una escena del crimen. Varios miles de casos penales se han decidido con base en la prueba de ADN.

En Estados Unidos, los laboratorios forenses han convenido en 13 lugares STR básicos que son los más exactos para identificar a un individuo. Con base en estos trece lugares se ha establecido un Sistema de Índice Combinado de ADN (CODIS, de Combined DNA Index System), el cual sirve como registro de convictos. Si el perfil de secuencias de un individuo conocido y el perfil de ADN obtenido en una escena del crimen son iguales, la probabilidad aproximada es de 82 mil millones contra uno de que el ADN sea del mismo individuo. En los casos de paternidad, donde el ADN del padre y el hijo se relacionan, pero no son totalmente idénticos, la identidad del padre se puede asegurar con una probabilidad de 100,000 a 1.

Aun después de haber pasado varias generaciones, es posible determinar la paternidad por análisis de ADN del cromosoma Y de los descendientes varones directos. El caso más conocido a este respecto es el de Thomas Jefferson, quien se cree que fue padre de un hijo de su esclava Sally Hemings. Aunque el mismo Jefferson no tuvo descendientes directos varones, el análisis de ADN de los descendientes directos varones del tío paterno de Jefferson demostró que el cromosoma Y era el mismo que el de un descendiente por línea paterna de Eston Hemings, el hijo menor de Sally Hemings. Por lo anterior, queda clara una mezcla de los dos genomas.

Entre muchas otras aplicaciones, la dactiloscopia de ADN se usa para diagnosticar alteraciones genéticas. La fibrosis quística, la hemofilia, la enfermedad de Huntington, la enfermedad de Tay-Sachs y la anemia falciforme son algunas de las muchas enfermedades que se pueden detectar, gracias a lo cual se cuenta con la posibilidad de dar un tratamiento temprano a un niño afectado. Además, el Departamento de Defensa de Estados Unidos pide hoy muestras de sangre y saliva de todo el personal militar. Esas muestras se guardan y, si hay necesidad de identificar una baja, se extrae su ADN.

PROBLEMA 24.24 ¿Cuál característica del ADN humano hace posible la dactiloscopia de ADN?

RESUMEN

Las grasas, los carbohidratos y las proteínas se **metabolizan** en el organismo y producen acetil CoA, que se sigue degradando en el ciclo del ácido cítrico y forma dos moléculas de CO_2 y una gran cantidad de energía. La producción de energía en los diversos pasos del ciclo del ácido cítrico se acopla a la cadena de transporte de electrones, una serie de reacciones catalizadas por enzimas, cuyo objetivo final es sintetizar **adenosín trifosfato (ATP)**.

Las **proteínas** son biomoléculas grandes formadas por **α-aminoácidos** unidos por enlaces amida o enlaces peptídicos. Comúnmente, en las proteínas se encuentran 20 aminoácidos y todos, excepto la glicina, tienen enantiómeros. En general, todo átomo de carbono que esté unido a cuatro grupos diferentes tiene enantiómeros y se dice que es quiral. Las proteínas se pueden clasificar ya sea por su forma o por su función biológica. Las proteínas fibrosas son resistentes y filamentosas, así como insolubles en agua; las proteínas globulares son compactas, solubles en agua y móviles entre las células. Algunas proteínas son enzimas, otras son hormonas y algunas tienen funciones estructurales o son agentes de transporte.

La **estructura primaria** de una proteína es su secuencia de aminoácidos. Su **estructura secundaria** es la orientación de los segmentos de la cadena de proteína para formar un patrón regular, por ejemplo, una **hélice α** o una lámina **plegada *β***. Su **estructura terciaria** es la forma tridimensional en la que se dobla toda la molécula de proteína. Las **enzimas** son proteínas grandes que funcionan como catalizadores biológicos.

Los **carbohidratos** son polihidroxialdehídos y cetonas. Los carbohidratos simples, como la glucosa, no se pueden hidrolizar para formar moléculas más pequeñas; los carbohidratos complejos, como el almidón y la celulosa, contienen muchos azúcares simples unidos entre sí. Los **monosacáridos**, como la glucosa, existen como una mezcla de su forma de cadena abierta y dos formas cíclicas llamadas forma α y forma *β*. Los disacáridos, como la sacarosa, contienen dos azúcares simples unidos por un puente de oxígeno.

Los **lípidos** son las moléculas naturales que se disuelven en disolventes no polares. Hay muchas y diferentes clases de lípidos. Las grasas animales y los aceites vegetales son **triglicéridos**, ésteres de glicerol con tres **ácidos grasos** de cadena larga. Los ácidos grasos que son no ramificados tienen un número par de átomos de carbono y pueden ser saturados o insaturados.

El **ácido desoxirribonucleico (ADN)** y el **ácido ribonucleico (ARN)** son los portadores químicos de la información genética de un organismo. Los ácidos nucleicos están formados por muchas unidades individuales, llamadas **nucleótidos**, unidas entre sí formando una cadena larga. Cada nucleótido consiste en una base de amina cíclica unida al C1 de un azúcar; a la vez, el azúcar está combinado con ácido fosfórico. El azúcar en el ARN es la ribosa; el azúcar en el ADN es la 2-desoxirribosa. Las bases en el ADN son adenina (A), guanina (G), citosina (C) y timina (T); las bases en el ARN son adenina, guanina, citosina y uracilo (U). Las moléculas de ADN están formadas por dos hebras complementarias de polinucléotidos unidas entre sí por puentes de hidrógeno entre las bases de las dos, y enrolladas para formar una doble hélice. La adenina y la timina forman puentes de hidrógeno entre sí, al igual que la citosina y la guanina.

En la transferencia de la información genética se llevan a cabo tres procesos. La **replicación** es el proceso mediante el cual se preparan copias idénticas de ADN y se conserva la información genética. La **transcripción** es el proceso mediante el cual se produce el ARN mensajero. La **traducción** es el proceso por el cual el mARN dirige la síntesis de las proteínas.

TÉRMINOS CLAVE

ácido desoxirribonucleico (ADN) *1001*
ácido graso *998*
ácido nucleico *1001*
ácido ribonucleico (ARN) *1001*
alfa-aminoácido (α-aminoácido) *983*
aminoácido C-terminal *988*
aminoácido N-terminal *988*
anabolismo *980*
bioquímica *979*
carbohidrato *993*
catabolismo *980*
cromosoma *1005*
enlace peptídico *983*
enzima *983*
esteroide *1000*
estructura cuaternaria *990*
estructura primaria *990*
estructura secundaria *990*
estructura terciaria *990*
gen *1005*
hélice alfa (α) *991*
lámina plegada beta (*β*) *991*
lípido *998*
metabolismo *979*
modelo de Watson-Crick *1004*
monosacárido *993*
nucleósido *1001*
nucleótido *1001*
polipéptido *983*
polisacárido *993*
proteína *983*
replicación *1005*
traducción *1005*
transcripción *1005*
triglicérido *998*

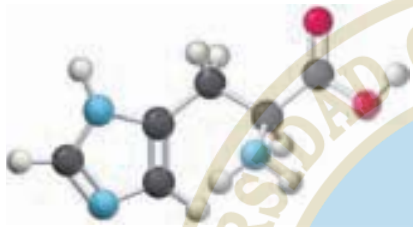
PROBLEMAS DE CONCEPTOS CLAVE

Los problemas 24.1 a 24.24 están en el capítulo.

24.25 Indique el nombre de los siguientes aminoácidos y determine si cada uno es ácido, básico o neutro.

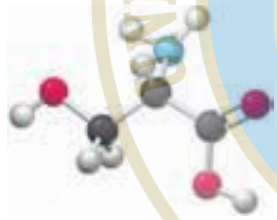


a)



b)

24.26 Indique el nombre de los siguientes aminoácidos:



a)



b)

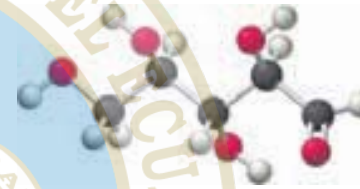
24.27 ¿Representa el siguiente modelo un D-aminoácido o un L-aminoácido? Escriba su nombre.



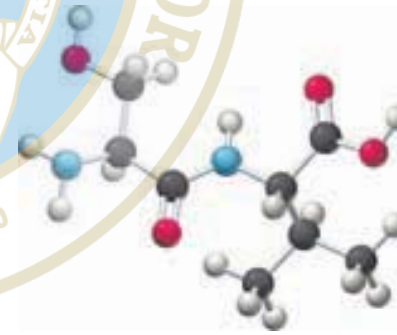
24.28 El siguiente modelo de glucosa, ¿tiene la forma α o la forma β?



24.29 El siguiente modelo representa la D-ribosa en su forma de cadena abierta. La ribosa, ¿es una aldosa o una cetosa? ¿Cuántos átomos de carbono quirales tiene la ribosa?



24.30 Escriba el nombre del siguiente dipéptido:



24.31 Escriba los nombres de las siguientes bases de amina contenidas en ácidos nucleicos:



a)



b)

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

PROBLEMAS POR SECCIONES

Aminoácidos, péptidos y proteínas (secciones 24.2 a 24.5)

24.32 ¿Qué significa el prefijo α cuando se aplica a los α-aminoácidos?

24.33 ¿Por qué se dice que los aminoácidos naturales son L-aminoácidos?

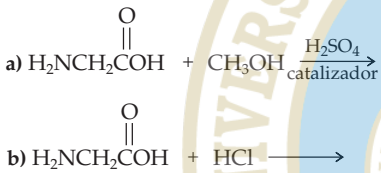
24.34 ¿A qué aminoácidos representan las siguientes abreviaturas?

a) Ser **b)** Thr **c)** Pro
d) Phe **e)** Cys

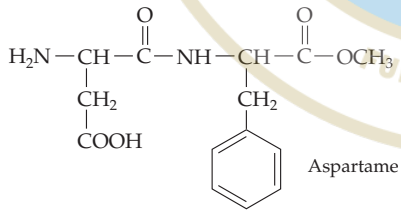
24.35 Escriba el nombre y dibuje las estructuras de aminoácidos que se ajusten a las siguientes descripciones:

a) Contiene un grupo isopropilo
b) Contiene un grupo alcohol
c) Contiene un grupo tiol (–SH)
d) Contiene un anillo aromático

24.36 Gran parte de la química de los aminoácidos resulta ser la conocida química de los grupos ácidos carboxílicos y amina. ¿Cuáles productos espera usted obtener con las siguientes reacciones de la glicina?

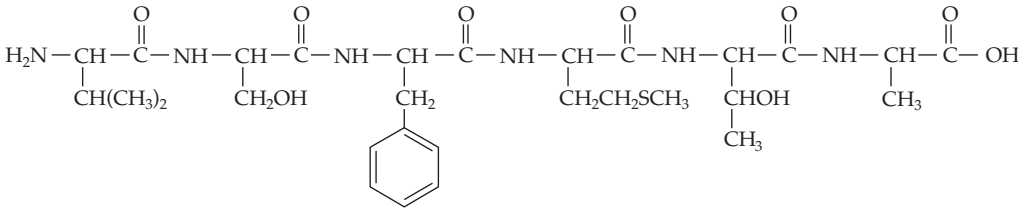


24.37 El *aspartame*, que se vende con el nombre comercial de Nutra-Sweet, se usa como edulcorante no nutritivo, y es el éster metílico de un dipéptido simple. Identifique los dos aminoácidos presentes en el aspartame y muestre todos los productos de su digestión, suponiendo que los enlaces amida y éster se hidrolizan en el estómago.



Aspartame

24.38 Identifique los aminoácidos presentes en el siguiente hexapéptido:



24.39 Revise la estructura de la angiotensina II en la figura 24.5 e identifique los aminoácidos N-terminal y C-terminal.

24.40 ¿Qué quieren decir los siguientes términos, aplicados a las proteínas?

a) Estructura primaria
b) Estructura secundaria
c) Estructura terciaria

24.41 ¿Qué diferencia hay entre proteínas fibrosas y globulares?

24.42 ¿Qué clases de interacciones intramoleculares son importantes para estabilizar a la estructura terciaria de una proteína?

24.43 ¿Qué clase de enlaces estabilizan las estructuras secundarias helicoidal y de lámina plegada β en las proteínas?

24.44 ¿Por qué la cisteína es un aminoácido tan importante en la definición de la estructura terciaria de las proteínas?

24.45 ¿Cuáles de los siguientes aminoácidos se encuentran con más probabilidad fuera de una proteína globular y cuáles en su interior? Explique por qué.

a) Valina
b) Leucina
c) Ácido aspártico
d) Asparagina

24.46 Use las abreviaturas de tres letras para nombrar a todos los tripéptidos que contengan metionina, isoleucina y lisina.

24.47 ¿Cuántos tetrapéptidos con alanina, serina, leucina y ácido glutámico cree usted que haya? Use las abreviaturas de tres letras para nombrar tres.

24.48 Escriba las fórmulas estructurales de los dos dipéptidos que contienen fenilalanina y ácido glutámico.

24.49 Escriba la fórmula estructural del Asp-Met-Pro-Gly.

Enantiomería molecular (sección 24.5)

24.50 ¿Cuáles de los siguientes objetos son quirales?

a) Un zapato
b) Una cama
c) Un foco
d) Un florero

24.51 Mencione dos ejemplos de objetos quirales y dos ejemplos de objetos aquirales.

24.52 ¿Cuáles de los siguientes compuestos son quirales?

a) 2,4-dimetilheptano
b) 5-etil-3,3-dimetilheptano

24.53 Dibuje las moléculas quirales que correspondan a las siguientes descripciones:
a) Un cloroalcano, $C_5H_{11}Cl$ **b)** Un alcohol, $C_6H_{14}O$
c) Un alqueno, C_6H_{12} **d)** Un alcano, C_8H_{18}

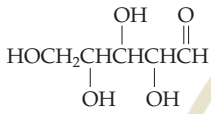
24.54 Hay ocho alcoholes que tienen la fórmula $C_5H_{12}O$. Dibuje sus estructuras e indique cuáles son quirales.

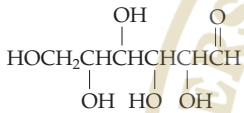
24.55 Proponga estructuras para compuestos que cumplan con las siguientes descripciones:
a) Un alcohol quiral con cuatro carbonos
b) Un aldehído quiral
c) Un compuesto con dos centros quirales

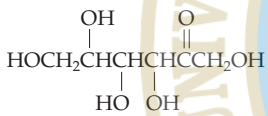
Carbohidratos (secciones 24.6 a 24.9)

24.56 ¿Qué diferencia estructural hay entre una aldosa y una cetosa?

24.57 Clasifique los siguientes carbohidratos indicando la naturaleza de su grupo carbonilo y el número de átomos de carbono presentes. Por ejemplo, la glucosa es una aldohexosa.

a)


b)


c)


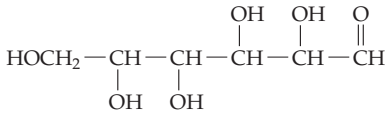
24.58 El almidón y la celulosa son polímeros de la glucosa. ¿Cuál es la principal diferencia estructural entre ellos y qué papeles diferentes desempeñan en la naturaleza?

24.59 El almidón y el glucógeno son polímeros de la glucosa unidos en α. ¿Cuál es la diferencia estructural entre ellos y qué papeles diferentes desempeñan en la naturaleza?

24.60 Escriba la estructura de cadena abierta de una cetotetrosa.

24.61 Escriba la estructura de cadena abierta para un desoxiazúcar con cuatro carbonos.

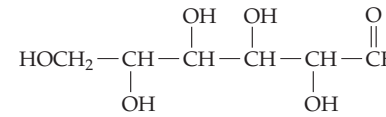
24.62 La D-manosa, una aldohexosa que se encuentra en las cáscaras de naranja, tiene la siguiente estructura en su forma de cadena abierta. Forme un ciclo con esa estructura y dibújela en formas cíclicas α y β.





D-manosa

24.63 Dibuje la D-galactosa en sus formas cíclicas α y β.





D-galactosa

24.64 Dibuje dos moléculas de D-manosa (problema 24.62) unidas por un enlace α-1→4.

24.65 Dibuje dos moléculas de D-galactosa (problema 24.63) unidas por un enlace β-1→4.

Lípidos (sección 24.10)

24.66 ¿Qué es un ácido graso?

24.67 ¿Qué quiere decir que las grasas y los aceites son triacilgliceroles?

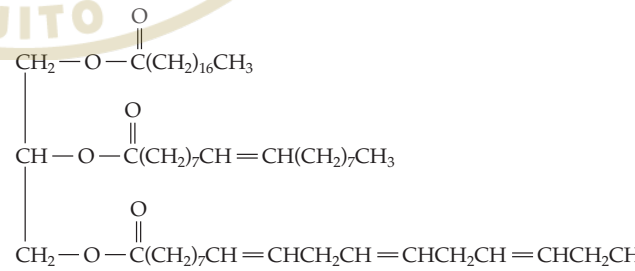
24.68 Dibuje la estructura del miristato de glicerol, una grasa formada por glicerina y tres moléculas de ácido mirístico (vea la tabla 24.3).

24.69 El espermaceti es una cera fragante aislada de las ballenas de esperma o cachalotes, y era un ingrediente común de los cosméticos, hasta que se prohibió su empleo en 1976 para proteger a las ballenas contra su extinción. Desde el punto de vista químico, el espermaceti es palmitato de cetilo, el éster del ácido palmítico (vea la tabla 24.3) con alcohol cetílico (el alcohol lineal con C_{16}). Dibuje la estructura del espermaceti.

24.70 Hay dos moléculas isoméricas de grasa cuyos componentes son glicerina, un ácido palmítico y dos ácidos esteáricos (vea la tabla 24.3). Dibuje las estructuras de ambas y explique en qué difieren.

24.71 Una de las moléculas que usted dibujó en el problema 24.70 es quiral. ¿Cuál es y por qué?

24.72 Dibuje las estructuras de todos los productos que se obtendrían al reaccionar el siguiente lípido con KOH acuoso. ¿Cuáles son los nombres de esos productos?



24.73 Dibuje la estructura del producto que se obtendría al hidrogenar el lípido del problema 24.72. ¿Cuál es su nombre? Ese producto, ¿tendría el punto de ebullición mayor o menor que el del lípido original? ¿Por qué?

24.74 ¿Cuáles productos se obtendrían al tratar ácido oleico con los siguientes reactivos?
a) Br_2 **b)** H_2, catalizador de Pd **c)** CH_3OH, HCl como catalizador

24.75 Busque la estructura del ácido linoleico en la tabla 24.3 y dibuje todos los productos potenciales de su reacción con 2 moles de HCl.

Ácidos nucleicos (secciones 24.11 a 24.13)

24.76 ¿Qué es un nucleótido y cuáles son los tres tipos de componentes que tiene?

24.77 ¿Cuáles son los nombres de los azúcares en el ADN y ARN, y en qué difieren?

24.78 ¿En qué lugar de la célula se encuentra la mayor parte del ADN?

24.79 ¿Qué quieren decir los siguientes términos aplicados a los ácidos nucleicos?

a) Apareamiento de bases **b)** Replicación
c) Traducción **d)** Transcripción

24.80 ¿Qué diferencia hay entre un gen y un cromosoma?

24.81 ¿Qué información genética contiene un solo gen?

24.82 Muestre, mediante el dibujo de estructuras, cómo se unen el fosfato y el azúcar de un ácido nucleico.

24.83 Muestre, mediante el dibujo de estructuras, cómo se unen el azúcar y la base amino de un ácido nucleico.

24.84 Dibuje la estructura completa del desoxicitidina 5′-fosfato, uno de los cuatro desoxirribonucleótidos.

24.85 Dibuje la estructura completa del guanosín 5′-fosfato, uno de los cuatro ribonucleótidos.

24.86 Si la secuencia T-A-C-C-G-A apareciera en una hebra del ADN, ¿qué secuencia aparecería frente a ella en la otra hebra?

24.87 ¿Qué secuencia aparecería en la molécula de mARN transcrita del ADN en el problema 24.86?

24.88 La insulina humana está formada por dos cadenas de polipéptido. Una contiene 21 aminoácidos y la otra 30. ¿Cuántos nucleótidos hay en el ADN que codifiquen para cada cadena?

24.89 El ADN de los erizos de mar contiene 32% de A y 18% de G. ¿Qué porcentajes de T y C espera usted que haya en el ADN del erizo de mar? Explique por qué.

PROBLEMAS DEL CAPÍTULO

24.90 Uno de los componentes de la cera de carnauba, con la que se pulen pisos y muebles, es un éster de un alcohol lineal con C_{32}, con un ácido carboxílico lineal con C_{20}. Dibuje la estructura de este éster.

24.91 El citocromo *c* es una enzima importante que contienen las células de todos los organismos aerobios. El análisis elemental del citocromo *c* demuestra que tiene 0.43% de hierro. ¿Cuál es la masa molecular mínima de esta enzima?

24.92 El catabolismo de la glucosa, hasta dióxido de carbono y agua, tiene $\Delta G° = -2870$ kJ/mol. ¿Cuál es el valor de $\Delta G°$ para la fotosíntesis de la glucosa a partir del dióxido de carbono y agua en las plantas verdes?

24.93 Las *endorfinas* son un grupo de neuroproteínas naturales que trabajan en forma parecida a la morfina y controlan el dolor. Con investigaciones se ha demostrado que la parte activa de la molécula de endorfina es un pentapéptido simple llamado *encefalina*, con la estructura Tyr-Gly-Gly-Phe-Met. Dibuje la estructura completa de esta encefalina.

24.94 Escriba las estructuras completas de los siguientes péptidos e indique las posiciones de los enlaces amida:

a) Val-Phe-Cys **b)** Glu-Pro-Ile-Leu

24.95 Los segmentos helicoidales α de la mioglobina y otras proteínas se detienen cuando en la cadena se encuentra un residuo de prolina. ¿Por qué la prolina nunca se encuentra en una hélice α de proteína?

24.96 La cera de jojoba, que se usa en velas y cosméticos, está formada parcialmente del éster de ácido esteárico con un alcohol lineal con C_{22}. Dibuje la estructura de ese éster.

24.97 Escriba estructuras representativas de:

a) Una grasa **b)** Un aceite vegetal **c)** Un esteroide

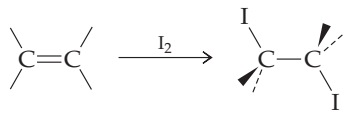
24.98 ¿Qué secuencia de ADN es complementaria a la siguiente secuencia?

A-G-T-T-C-A-T-C-G

24.99 La protonación de la cadena lateral en la arginina se efectúa en el átomo de hidrógeno con doble enlace. Dibuje tres estructuras de resonancia para el producto protonado.

PROBLEMAS DE CONCEPTOS MÚLTIPLES

24.100 El grado relativo de insaturación en una grasa o aceite se expresa como *índice de yodo*. Por ejemplo, el aceite de oliva es altamente insaturado y su índice de yodo es 172, mientras que la mantequilla es mucho menos insaturada y su índice de yodo es 37. Definido como los gramos de I_2 absorbidos por 100 gramos de grasa, el índice de yodo se basa en que los dobles enlaces carbono-carbono en las grasas y los aceites tienen una reacción de adición con I_2. Cuanto mayor sea la cantidad de dobles enlaces, mayor cantidad de I_2 reaccionará.



Para determinar el índice de yodo, una cantidad conocida de grasa se trata con una cantidad conocida de I_2. Cuando se completa la reacción (en 1 h, aproximadamente), se determina el exceso de I_2 que queda mediante titulación con $Na_2S_2O_3$ de acuerdo con la ecuación

$$2\ Na_2S_2O_3(ac) + I_2(ac) \longrightarrow Na_2S_4O_6(ac) + 2\ NaI(ac)$$

Conociendo tanto la cantidad de I_2 original que se agregó y la que quedó después de la reacción, es posible calcular el índice de yodo.

Suponga que 0.500 g de grasa de leche humana se deja reaccionar con 25.0 mL de una disolución de I_2 0.200 M, y que se requieren 81.99 mL de $Na_2S_2O_3$ 0.100 M para reaccionar por completo con el exceso de I_2.

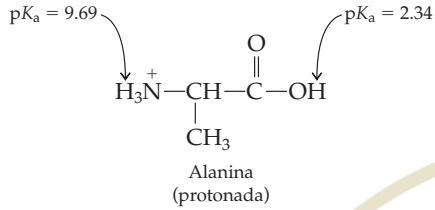
a) ¿Qué cantidad (en gramos) de I_2 se agregó inicialmente?

b) ¿Cuántos gramos de I_2 reaccionaron con la grasa de leche y cuántos gramos había en exceso?

c) ¿Cuál es el índice de yodo de la grasa de leche humana?

d) Suponiendo una masa molecular de 800 uma, ¿cuántos dobles enlaces tiene una molécula promedio de grasa de leche?

24.101 La forma protonada de un aminoácido neutro, como la alanina, es un ácido diprótico, H_2A^+, con dos constantes de disociación ácida, una para el grupo $-NH_3^+$ y una para el grupo $-CO_2H$.



Alanina
(protonada)

a) ¿Cuál grupo es más ácido, el $-NH_3^+$ o el $-CO_2H$?

b) ¿Qué porcentaje de cada forma, (H_2A^+) protonada, (HA) neutra y (A^-) desprotonada contiene una disolución acuosa a un pH = 4.00?

c) ¿Qué porcentaje de cada forma, (H_2A^+) protonada, (HA) neutra y (A^-) desprotonada contiene una disolución acuosa a un pH = 8.50?

d) ¿A qué pH está presente en cantidad máxima la forma neutra?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

APÉNDICE A

Operaciones matemáticas

A.1 NOTACIÓN CIENTÍFICA

Los números que se manejan en química son, con frecuencia, muy grandes o muy pequeños. Por ejemplo, hay aproximadamente 33,000,000,000,000,000,000,000 moléculas de H_2O en 1.0 mL de agua, mientras la distancia entre los átomos de H y O en una molécula de H_2O es de 0.000 000 000 095 7 m. Tales cantidades se escriben de forma más conveniente en notación científica como 3.3×10^{22} moléculas y 9.57×10^{-11} m, respectivamente. En la notación científica, los números se escriben en forma exponencial como $A \times 10^n$, donde A es un número entre 1 y 10, y el exponente n es un entero positivo o negativo.

¿Cómo se convierte un número en notación ordinaria a la notación científica? Si la cantidad es mayor que o igual a 10, se corre el punto decimal hacia la *izquierda* n lugares hasta llegar a un número entre 1 y 10. Después se multiplica el resultado por 10^n. Por ejemplo, en notación científica, el número 8137.6 se escribe como 8.1376×10^3:

$$8137.6 = 8.1376 \times 10^3$$

Se desplaza el punto decimal tres lugares hacia la izquierda para obtener un número entre 1 y 10.

Número de lugares que se desplazó el punto decimal hacia la izquierda.

Cuando se desplaza el punto decimal a la izquierda tres lugares, de hecho se está dividiendo el número entre $10 \times 10 \times 10 = 1000 = 10^3$. Por consiguiente, se debe multiplicar el resultado por 10^3 para que no cambie el valor del número.

Para expresar un número menor que 1 en notación científica, se desplaza el punto decimal hacia la derecha n lugares hasta obtener un número entre 1 y 10. Entonces se multiplica el resultado por 10^{-n}. Por ejemplo, el número 0.012 se escribe 1.2×10^{-2} en notación científica.

$$0.012 = 1.2 \times 10^{-2}$$

Se desplaza el punto decimal dos lugares hacia la derecha para obtener un número entre 1 y 10.

Cantidad de lugares que se desplazó el punto decimal hacia la derecha

Cuando se desplaza el punto decimal a la derecha dos lugares, se puede multiplicar la cantidad así: $10 \times 10 = 100 = 10^2$. Sin embargo, si multiplicamos la cantidad por 10^{-2}, el valor de la cantidad no se altera. ($10^2 \times 10^{-2} = 10^0 = 1$.)

La siguiente tabla muestra algunos ejemplos adicionales. Para pasar de notación científica a notación ordinaria sólo se invierte el proceso. Así, para escribir el número 5.84×10^4 en notación ordinaria, se elimina el factor 10^4 y se corre el punto decimal cuatro lugares hacia la *derecha* ($5.84 \times 10^4 = 58{,}400$). Para escribir el número 3.5×10^{-1} en notación ordinaria, se elimina el factor 10^{-1} y se mueve el punto decimal un lugar hacia la izquierda ($3.5 \times 10^{-1} = 0.35$). Observe que no se necesita la notación científica cuando los números están entre 1 y 10, porque $100 = 1$.

Número	Notación científica
58,400	5.84×10^4
0.35	3.5×10^{-1}
7.296	$7.296 \times 10^0 = 7.296$

Suma y resta

Para sumar o restar dos números expresados en notación científica, los dos deben tener el mismo exponente. Así, para sumar 7.16×10^3 y 1.32×10^2 primero se escribe el último número como 0.132×10^3 y después se efectúa la suma:

$$\begin{array}{r} 7.16 \times 10^3 \\ +0.132 \times 10^3 \\ \hline 7.29 \times 10^3 \end{array}$$

El resultado tiene tres cifras significativas. (Las cifras significativas se describen en la sección 1.11.) Como alternativa, el primer número se puede escribir en la forma 71.6×10^2 y después se efectúa la suma:

$$\begin{array}{r} 71.6 \times 10^2 \\ +1.32 \times 10^2 \\ \hline 72.9 \times 10^2 = 7.29 \times 10^3 \end{array}$$

Multiplicación y división

Para multiplicar dos números expresados en notación científica, se multiplican los factores que están antes de las potencias de 10 y después se suman los exponentes:

$$(A \times 10^n)(B \times 10^m) = AB \times 10^{n+m}$$

Por ejemplo,

$$(2.5 \times 10^4)(4.7 \times 10^7) = (2.5)(4.7) \times 10^{4+7} = 12 \times 10^{11} = 1.2 \times 10^{12}$$
$$(3.46 \times 10^5)(2.2 \times 10^{-2}) = (3.46)(2.2) \times 10^{5+(-2)} = 7.6 \times 10^3$$

Los dos resultados tienen dos cifras significativas.

Para dividir dos números expresados en notación científica, se dividen los factores que se encuentran antes de las potencias de 10 y después se resta el exponente en el denominador del exponente en el numerador:

$$\frac{A \times 10^n}{B \times 10^m} = \frac{A}{B} \times 10^{n-m}$$

Por ejemplo,

$$\frac{3 \times 10^6}{7.2 \times 10^2} = \frac{3}{7.2} \times 10^{6-2} = 0.4 \times 10^4 = 4 \times 10^3 \qquad \text{(una cifra significativa)}$$

$$\frac{7.50 \times 10^{-5}}{2.5 \times 10^{-7}} = \frac{7.50}{2.5} \times 10^{-5-(-7)} = 3.0 \times 10^2 \qquad \text{(dos cifras significativas)}$$

Potencias y raíces

Para elevar el número $A \times 10^n$ a la potencia m, se eleva el factor A a la potencia m y después se multiplica el exponente n por la potencia m:

$$(A \times 10^n)^m = A^m \times 10^{n \times m}$$

Por ejemplo, 3.6×10^2 elevado al cubo es 4.7×10^7:

$$(3.6 \times 10^2)^3 = (3.6)^3 \times 10^{2 \times 3} = 47 \times 10^6 = 4.7 \times 10^7 \qquad \text{(2 cifras significativas)}$$

Para obtener la m-ésima raíz del número $A \times 10^n$, se eleva el número a la potencia $1/m$; esto es, se eleva el factor A a la potencia $1/m$ y después se divide el exponente n entre la raíz m:

$$\sqrt[m]{A \times 10^n} = (A \times 10^n)^{1/m} = A^{1/m} \times 10^{n/m}$$

Por ejemplo, la raíz cuadrada de 9.0×10^8 es 3.0×10^4:

$$\sqrt[2]{9.0 \times 10^8} = (9.0 \times 10^8)^{1/2} = (9.0)^{1/2} \times 10^{8/2} = 3.0 \times 10^4 \quad \text{(2 cifras significativas)}$$

Como el exponente en el resultado (n/m) es un entero, a veces se debe volver a escribir el número original desplazando al punto decimal, de tal forma que el exponente n sea un múltiplo entero de la raíz m. Por ejemplo, para obtener la raíz cúbica de 6.4×10^{10}, primero se expresa el número en la forma 64×10^9 para que el exponente, que es 9, sea un múltiplo entero de la raíz, que es 3:

$$\sqrt[3]{6.4 \times 10^{10}} = \sqrt[3]{64 \times 10^9} = (64)^{1/3} \times 10^{9/3} = 4.0 \times 10^3$$

Notación científica y calculadoras electrónicas

Con una calculadora científica se pueden hacer cálculos en notación científica. Usted debe consultar el instructivo de su calculadora en particular para aprender cómo ingresar o "teclear" los datos, además de cómo manipular números expresados en formato exponencial. En la mayoría de las calculadoras, el número $A \times 10^n$ se ingresa: *i*) tecleando el número A, *ii*) oprimiendo una tecla que se llama EXP o EE, y *iii*) ingresando el valor de n. (Observe que no se necesita ingresar el número 10.) La calculadora muestra el número $A \times 10^n$ con el número A en el lado izquierdo, después un espacio y el exponente n. Por ejemplo,

4.625×10^2 se muestra en pantalla como 4.625 02

Para sumar, restar, multiplicar o dividir números exponenciales, se usa el mismo orden de ingreso con las teclas, como si se tratara de números ordinarios. Cuando se suma o se resta en una calculadora, los números no necesitan el mismo exponente, la calculadora toma en cuenta automáticamente los distintos exponentes. Sin embargo, recuerde que con frecuencia la calculadora muestra más dígitos en el resultado que el número admisible de cifras significativas. A veces ayuda plantear el cálculo en un papel, como en los ejemplos anteriores, para rastrear la cantidad de cifras significativas.

La mayoría de las calculadoras tienen las teclas x^2 y $\sqrt{x}$ para elevar un número al cuadrado y calcular su raíz cuadrada. Sólo se teclea el número y se oprime la tecla correspondiente. Es probable que usted tenga una tecla y^x (o a^x), que sirve para elevar un número a una potencia. Para elevar 4.625×10^2 a la tercera potencia, por ejemplo, se teclea lo siguiente: *i*) se ingresa el número 4.625×10^2 en la forma acostumbrada, *ii*) se oprime la tecla y^x, *iii*) se ingresa la potencia 3, y *iv*) se oprime la tecla =. El resultado aparece en la forma 9.8931641 07, que se debe redondear a cuatro cifras significativas. En consecuencia, $(4.625 \times 10^2)^3 = 9.893 \times 10^7$.

Para calcular la m-ésima raíz de un número, se eleva el número a la potencia $1/m$. Por ejemplo, para obtener la raíz quinta de 4.52×10^{11}, se teclea lo siguiente: *i*) se ingresa el número 4.52×10^{11}; *ii*) se oprime la tecla y^x; *iii*) se ingresa el número 5 (de la raíz quinta); *iv*) se oprime la tecla $1/x$ (para convertir la raíz quinta en la potencia 1/5); y *v*) se oprime la tecla =. El resultado es

$$\sqrt[5]{4.52 \times 10^{11}} = (4.52 \times 10^{11})^{1/5} = 2.14 \times 10^2$$

La calculadora puede manejar el exponente 11/5, que no es entero, por lo que no hay necesidad de ingresar el número 45.2×10^{10} para que el exponente sea múltiplo entero de la raíz 5.

▸ **PROBLEMA A.1** Realice los siguientes cálculos expresando el resultado en notación científica con la cantidad correcta de cifras significativas. (Para esto no se necesita calculadora.)

a) $(1.50 \times 10^4) + (5.04 \times 10^3)$

b) $(2.5 \times 10^{-2}) - (5.0 \times 10^{-3})$

c) $(4.0 \times 10^4)^2$

d) $\sqrt[3]{8 \times 10^{12}}$

e) $\sqrt{2.5 \times 10^5}$

RESPUESTAS:

a) 2.00×10^4 **b)** 2.0×10^{-2} **c)** 1.6×10^9
d) 2×10^4 **e)** 5.0×10^2

PROBLEMA A.2 Efectúe los siguientes cálculos expresando el resultado en notación científica con la cantidad correcta de cifras significativas. (Use una calculadora.)

a) $(9.72 \times 10^{-1}) + (3.4823 \times 10^2)$ **b)** $(3.772 \times 10^3) - (2.891 \times 10^4)$
c) $(7.62 \times 10^{-3})^4$ **d)** $\sqrt[3]{8.2 \times 10^7}$
e) $\sqrt[5]{3.47 \times 10^{-12}}$

RESPUESTAS:

a) 3.4920×10^2 **b)** -2.514×10^4 **c)** 3.37×10^{-9}
d) 4.3×10^2 **e)** 5.11×10^{-3}

A.2 LOGARITMOS

Logaritmos comunes

Todo número positivo x se puede expresar como 10 elevado a una potencia z, esto es, $x = 10^z$. El exponente z se llama *logaritmo común* o *logaritmo base 10* del número, el *logaritmo* del número x se representa por $\log_{10} x$, o simplemente por $\log x$:

$$x = 10^z \qquad \log x = z$$

Por ejemplo, 100 se puede escribir en la forma 10^2 y log 100 es, entonces, igual a 2:

$$100 = 10^2 \qquad \log 100 = 2$$

De manera similar,

$$10 = 10^1 \qquad \log 10 = 1$$
$$1 = 10^0 \qquad \log 1 = 0$$
$$0.1 = 10^{-1} \qquad \log 0.1 = -1$$

En general, el logaritmo común de un número x es la potencia z a la que se debe elevar 10 para obtener el número x.

Como se ve en la figura A.1, el logaritmo de un número mayor que 1 es positivo, el logaritmo de 1 es cero y el de un número positivo menor que 1 es negativo. El logaritmo de un número negativo no está definido, porque 10 elevado a cualquier potencia siempre es positivo ($x = 10^z > 0$).

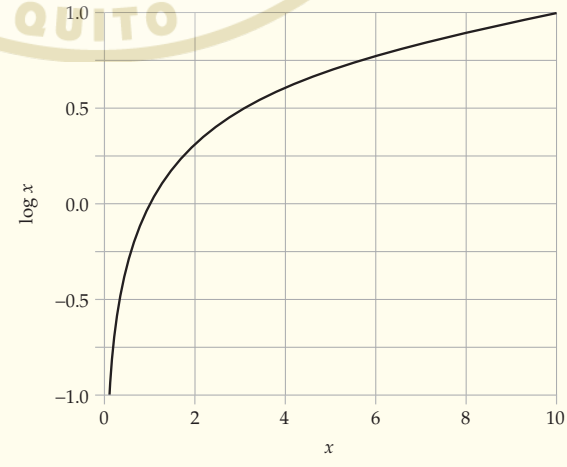


FIGURA A.1
Valores de log x en función de los valores de x en el intervalo 0.1 a 10.

Con la calculadora es posible determinar el logaritmo de un número que no sea potencia entera de 10. Por ejemplo, para determinar el logaritmo de 61.2 sólo se ingresa 61.2 y se oprime la tecla LOG. El logaritmo debe estar entre 1 y 2, porque 61.2 está entre 10^1 y 10^2. La calculadora muestra el valor 1.786751422, que se debe redondear a 1.787, porque en 61.2 hay tres cifras significativas.

Cifras significativas y logaritmos comunes

Las únicas cifras significativas de un logaritmo son los dígitos a la derecha del punto decimal; el número a la izquierda del punto decimal es un número exacto, relacionado con la potencia entera de 10 en la expresión exponencial del número cuyo logaritmo se está determinando. Así, el logaritmo de 61.2, con tres cifras significativas, se puede escribir como sigue:

$$\log \underbrace{61.2}_{\text{3 cifras sig.}} = \log (\underbrace{6.12}_{\text{3 cifras sig.}} \times \underbrace{10^1}_{\text{Número exacto}}) = \log 6.12 + \log 10^1 = \underbrace{0.787}_{\text{3 cifras sig.}} + \underbrace{1}_{\text{Número exacto}} = \underbrace{1.787}_{\text{Número exacto, 3 cifras sig.}}$$

El dígito (1) a la izquierda del punto decimal en el logaritmo (que es 1.787) es un número exacto y no una cifra significativa; indica únicamente el lugar del punto decimal en el número 61.2. Sólo hay tres cifras significativas en el logaritmo (7, 8 y 7), porque 61.2 tiene tres cifras significativas. De igual modo, log 61 = 1.79 (2 cifras significativas) y log $(6 \times 10^1) = 1.8$ (1 cifra significativa).

Antilogaritmos

El antilogaritmo se representa como antilog o $\log^{-1}$; es el inverso del logaritmo común. Si z es el logaritmo de x, entonces x es el antilogaritmo de z. Pero como x se puede escribir en la forma 10^z, el antilogaritmo de z es 10^z:

$$\text{Si } z = \log x \quad \text{entonces} \quad x = \text{antilog } z = 10^z$$

En otras palabras, el antilogaritmo de un número es igual a 10 elevado a una potencia igual a ese número. Por ejemplo, antilog 2 es $10^2 = 100$ y antilog $3.71 = 10^{3.71}$.

Para encontrar el valor de antilog de 3.71, use la calculadora. Si ésta tiene una tecla 10^x, se teclea 3.71 y se oprime la tecla 10^x. Si hay una tecla y^x, se hace lo siguiente: *i*) se ingresa 10, *ii*) se oprime la tecla y^x, *iii*) se agrega el exponente 3.71, y *iv*) se oprime la tecla =. Si se cuenta con una tecla INV, se ingresa 3.71, se oprime la tecla INV y a continuación la tecla LOG. En la pantalla aparece antilog $3.71 = 5.12861384 \times 10^3$, que se debe redondear a 5.1×10^3 (2 cifras significativas), porque el logaritmo, que es 3.71, cuenta con sólo dos cifras significativas, los dos dígitos a la derecha del punto decimal.

Logaritmos naturales

El número $e = 2.718\ 28\ldots$, al igual que $\pi = 3.141\ 59\ldots$, se presenta en muchos problemas científicos; por ello, es conveniente definir un logaritmo basado en e, así como se definió un logaritmo basado en 10. De la misma forma en que un número x se puede expresar como 10^z, es posible escribir en la forma e^u. El exponente u se llama *logaritmo natural*, o *logaritmo base e*, del número x, que se representa por $\log_e x$ o, con más frecuencia, por ln x:

$$x = e^u \qquad \ln x = u$$

El logaritmo natural de un número x es la potencia u a la cual se debe elevar e para obtener el número x. Por ejemplo, el número 10.0 se puede escribir en la forma $e^{2.303}$; en consecuencia, el logaritmo natural de 10.0 es igual a 2.303:

$$10.0 = e^{2.303} = (2.718\ 28\ldots)^{2.303} \qquad \ln 10.0 = 2.303 \qquad \text{(3 cifras significativas)}$$

Para determinar el logaritmo natural de un número en la calculadora, sólo se ingresa el número y se oprime la tecla LN (o ln).

El antilogaritmo natural, representado por antiln o $\ln^{-1}$, es el inverso del logaritmo natural. Si u es el logaritmo natural de x, entonces $x\ (= e^u)$ es el antilogaritmo natural de u:

$$\text{Si } u = \ln x \qquad \text{entonces} \qquad x = \text{antiln } u = e^u$$

En otras palabras, el antilogaritmo natural de un número es e elevado a una potencia igual al número. Por ejemplo, el antilogaritmo natural de 3.71 es $e^{3.71}$, que es igual a 41:

$$\text{antiln } 3.71 = e^{3.71} = 41 \qquad \text{(2 cifras significativas)}$$

Es probable que su calculadora cuente con una tecla INV (inversa) o una e^x. Para determinar el antilogaritmo natural de un número, por ejemplo de 3.71, se teclea 3.71, se oprime la tecla INV y después la tecla LN. También es posible teclear 3.71 y oprimir la tecla e^x.

Algunas propiedades matemáticas de los logaritmos

Como los logaritmos son exponentes, se pueden usar las propiedades algebraicas de los exponentes para reducir las útiles relaciones donde intervienen los logaritmos:

1. El logaritmo (común o natural) de un producto xy es igual a la suma del logaritmo de x y el logaritmo de y:

$$\log xy = \log x + \log y \qquad \ln xy = \ln x + \ln y$$

2. El logaritmo de un cociente x/y es igual al logaritmo de x menos el logaritmo de y:

$$\log \frac{x}{y} = \log x - \log y \qquad \ln \frac{x}{y} = \ln x - \ln y$$

De acuerdo con estas ecuaciones,

$$\log \frac{y}{x} = -\log \frac{x}{y} \qquad \ln \frac{y}{x} = -\ln \frac{x}{y}$$

Ya que $\log 1 = \ln 1 = 0$, también se deduce que

$$\log \frac{1}{x} = -\log x \qquad \ln \frac{1}{x} = -\ln x$$

3. El logaritmo de x elevado a la potencia a es igual a a por el logaritmo de x:

$$\log x^a = a \log x \qquad \ln x^a = a \ln x$$

De igual modo,

$$\log x^{1/a} = \frac{1}{a} \log x \qquad \ln x^{1/a} = \frac{1}{a} \ln x$$

donde

$$x^{1/a} = \sqrt[a]{x}.$$

¿Qué relación numérica hay entre el logaritmo común y el logaritmo natural? Para deducirla, hay que partir de las definiciones de $\log x$ y $\ln x$:

$$\log x = z \qquad \text{donde} \qquad x = 10^z$$
$$\ln x = u \qquad \text{donde} \qquad x = e^u$$

A continuación, se expresa $\ln x$ en función de 10^z y se usa la propiedad de que $\ln x^a = a \ln x$:

$$\ln x = \ln 10^z = z \ln 10$$

Como $z = \log x$ y $\ln 10.0 = 2.303$, se sabe que el logaritmo natural es igual a 2.303 multiplicado por el logaritmo común:

$$\ln x = 2.303 \log x$$

Ya que los logaritmos naturales y comunes difieren en un factor que es igual sólo a 2.303, se puede aplicar la misma regla para determinar el número de cifras significativas en ambos: los únicos dígitos que son cifras significativas en los logaritmos naturales y comunes son los que están a la derecha del punto decimal.

PROBLEMA A.3 Use una calculadora para evaluar las siguientes expresiones; redondee cada resultado a la cantidad correcta de cifras significativas:

a) log 705 **b)** ln (3.4×10^{-6})

c) antilog (-2.56) **d)** antiln 8.1

RESPUESTAS:

a) 2.848 **b)** -12.59

c) 2.8×10^{-3} **d)** 3×10^{3}

A.3 GRÁFICAS RECTILÍNEAS Y ECUACIONES LINEALES

A menudo, los resultados de los experimentos científicos se resumen en forma de una gráfica. Imaginemos un experimento en el que se mide cierta propiedad y en función de una variable x. (Un ejemplo real sería el volumen de un gas en función de su temperatura, pero usaremos y y x para mantener la descripción en un carácter general.) Suponga que se obtienen los siguientes datos experimentales:

x	y
-1	-5
1	1
3	7
5	13

La gráfica de la figura A.2 muestra los valores de x, que se llama variable independiente, a lo largo del eje horizontal, y los valores de y, la variable dependiente, a lo largo del eje vertical. Cada par de valores experimentales de x y y se representan por un punto en la gráfica. Para este experimento en particular, los cuatro puntos caen en una línea recta.

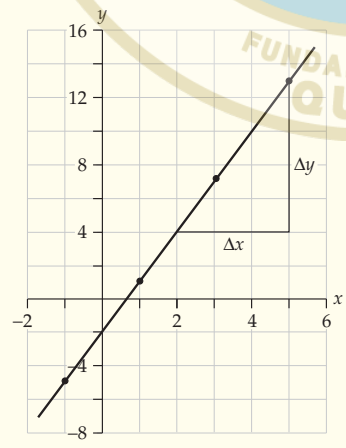


FIGURA A.2
Una gráfica rectilínea de y en función de x para los datos de la tabla.

La ecuación de una línea recta se puede escribir como:

$$y = mx + b$$

donde m es la pendiente de la línea y b es la ordenada al origen, que es el valor de y en el punto en el que la recta cruza al eje y; esto es, el valor de y cuando $x = 0$. La pendiente de la recta es el cambio de y (Δy) para determinado cambio en x, Δx:

$$m = \text{pendiente} = \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

El triángulo rectángulo de la figura A.2 muestra que y varía de 4 a 13 cuando x cambia de 2 a 5. Por lo tanto, la pendiente de esta línea es 3:

$$m = \text{pendiente} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{13 - 4}{5 - 2} = \frac{9}{3} = 3$$

De acuerdo con la gráfica, la ordenada al origen es -2 ($b = -2$); por lo tanto, la ecuación de la línea es

$$y = 3x - 2$$

Una ecuación de la forma $y = mx + b$ se llama *ecuación lineal*, porque los valores de x y y que satisfacen esa ecuación son las coordenadas de puntos que están en una línea recta. También se dice que y es una *función lineal* de x o que y es *directamente proporcional* a x. En este ejemplo, la rapidez de cambio de y es tres veces la de x.

A.4 ECUACIONES CUADRÁTICAS

Una ecuación cuadrática es aquella que se puede escribir en la forma

$$ax^2 + bx + c = 0$$

donde a, b y c son constantes. La ecuación que sólo contiene potencias de x se llama cuadrática porque la potencia mayor de x es 2. Las soluciones de una ecuación cuadrática, es decir, los valores de x que satisfacen la ecuación, se calculan con la *fórmula cuadrática:*

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Los signos $\pm$ indican que hay dos soluciones, una que se define con el signo $+$ y la otra, con el signo $-$.

Por ejemplo, resolvamos la ecuación

$$x^2 = \frac{2 - 6x}{3}$$

Primero, se lleva la ecuación a la forma $ax^2 + bx + c = 0$, multiplicándola por 3 y pasando $2 - 6x$ al lado izquierdo. El resultado es

$$3x^2 + 6x - 2 = 0$$

A continuación se aplica la fórmula cuadrática, con $a = 3$, $b = 6$ y $c = -2$:

$$x = \frac{-6 \pm \sqrt{(6)^2 - 4(3)(-2)}}{2(3)}$$

$$= \frac{-6 \pm \sqrt{36 + 24}}{6} = \frac{-6 \pm \sqrt{60}}{6} = \frac{-6 \pm 7.746}{6}$$

Las dos soluciones son

$$x = \frac{-6 + 7.746}{6} = \frac{1.746}{6} = 0.291 \quad \text{y} \quad x = \frac{-6 - 7.746}{6} = \frac{-13.746}{6} = -2.291$$

APÉNDICE B

Propiedades termodinámicas a 25 °C

TABLA B.1 Sustancias inorgánicas

Sustancia y estado	$\Delta H°_f$ (kJ/mol)	$\Delta G°_f$ (kJ/mol)	$S°$ [J/(K · mol)]
Aluminio			
Al(*s*)	0	0	28.3
Al(*g*)	330.0	289.4	164.5
$AlCl_3(s)$	−704.2	−628.9	110.7
$Al_2O_3(s)$	−1676	−1582	50.9
Azufre			
S(*s*, rómbico)	0	0	31.8
S(*s*, monoclínico)	0.3		
S(*g*)	277.2	236.7	167.7
$S_2(g)$	128.6	79.7	228.2
$H_2S(g)$	−20.6	−33.6	205.7
$H_2S(ac)$	−39.7	−27.9	121
$HS^-(ac)$	−17.6	12.1	62.8
$SO_2(g)$	−296.8	−300.2	248.1
$SO_3(g)$	−395.7	−371.1	256.6
$H_2SO_4(l)$	−814.0	−690.1	156.9
$H_2SO_4(ac)$	−909.3	−744.6	20
$HSO_4^-(ac)$	−887.3	−756.0	132
$SO_4^{2-}(ac)$	−909.3	−744.6	20
Bario			
Ba(*s*)	0	0	62.8
Ba(*g*)	180.0	146.0	170.1
$Ba^{2+}(ac)$	−537.6	−560.8	9.6
$BaCl_2(s)$	−855.0	−806.7	123.7
BaO(*s*)	−548.0	−520.3	72.1
$BaCO_3(s)$	−1216	−1138	112
$BaSO_4(s)$	−1473	−1362	132
Berilio			
Be(*s*)	0	0	9.5
BeO(*s*)	−609.6	−580.3	14.1
$Be(OH)_2$	−902.5	−815.0	45.2
Boro			
B(*s*)	0	0	5.9
$BF_3(g)$	−1136.0	−1119.4	254.3
$BCl_3(g)$	−403.8	−388.7	290.0
$B_2H_6(g)$	35.6	86.7	232.0
$B_2O_3(s)$	−1273.5	−1194.3	54.0
$H_3BO_3(s)$	−1094.3	−968.9	90.0
Bromo			
Br(*g*)	111.9	82.4	174.9
$Br^-(ac)$	−121.5	−104.0	82.4
$Br_2(l)$	0	0	152.2
$Br_2(g)$	30.9	3.14	245.4
HBr(*g*)	−36.4	−53.4	198.6
Cadmio			
Cd(*s*)	0	0	51.8
Cd(*g*)	111.8	77.3	167.6
$Cd^{2+}(ac)$	−75.9	−77.6	−73.2
$CdCl_2(s)$	−391.5	−343.9	115.3
CdO(*s*)	−258.4	−228.7	54.8
CdS(*s*)	−161.9	−156.5	64.9
$CdSO_4(s)$	−933.3	−822.7	123.0
Calcio			
Ca(*s*)	0	0	41.4
Ca(*g*)	177.8	144.0	154.8
$Ca^{2+}(ac)$	−542.8	−553.6	−53.1
$CaF_2(s)$	−1228.0	−1175.6	68.5
$CaCl_2(s)$	−795.4	−748.8	108.4
$CaH_2(s)$	−181.5	−142.5	41.4
$CaC_2(s)$	−59.8	−64.8	70.0
CaO(*s*)	−635.1	−604.0	39.7
$Ca(OH)_2(s)$	−986.1	−898.6	83.4
$CaCO_3(s)$	−1206.9	−1128.8	92.9
$CaSO_4(s)$	−1434.1	−1321.9	107
$Ca_3(PO_4)_2(s)$	−4120.8	−3884.7	236.0
Carbono			
C(*s*, grafito)	0	0	5.7
C(*s*, diamante)	1.9	2.9	2.4
C(*g*)	716.7	671.3	158.0
CO(*g*)	−110.5	−137.2	197.6
$CO_2(g)$	−393.5	−394.4	213.6
$CO_2(ac)$	−413.8	−386.0	117.6
$CO_3^{2-}(ac)$	−677.1	−527.8	−56.9
$HCO_3^-(ac)$	−692.0	−586.8	91.2
$H_2CO_3(ac)$	−699.7	−623.2	187.4

TABLA B.1 Sustancias inorgánicas (*continuación*)

Sustancia y estado	$\Delta H°_f$ (kJ/mol)	$\Delta G°_f$ (kJ/mol)	$S°$ [J/(K · mol)]
HCN(*l*)	108.9	125.0	112.8
HCN(*g*)	135.1	124.7	201.7
$CS_2(l)$	89.0	64.6	151.3
$CS_2(g)$	116.7	67.1	237.7
$COCl_2(g)$	−219.1	−204.9	283.4
Cesio			
Cs(*s*)	0	0	85.2
Cs(*g*)	76.5	49.6	175.6
$Cs^+(ac)$	−258.3	−292.0	133.1
CsF(*s*)	−553.5	−525.5	92.8
CsCl(*s*)	−443.0	−414.5	101.2
CsBr(*s*)	−405.8	−391.4	113.1
CsI(*s*)	−346.6	−340.6	123.1
Cinc (o zinc)			
Zn(*s*)	0	0	41.6
Zn(*g*)	130.7	95.2	160.9
$Zn^{2+}(ac)$	−153.9	−147.1	−112.1
$ZnCl_2(s)$	−415.1	−369.4	111.5
ZnO(*s*)	−348.3	−318.3	43.6
ZnS(*s*)	−206.0	−201.3	57.7
$ZnSO_4(s)$	−982.8	−871.5	110.5
Cloro			
Cl(*g*)	121.7	105.7	165.1
$Cl^-(ac)$	−167.2	−131.3	56.5
$Cl_2(g)$	0	0	223.0
HCl(*g*)	−92.3	−95.3	186.8
HCl(*ac*)	−167.2	−131.2	56.5
$ClO_2(g)$	102.5	120.5	256.7
$Cl_2O(g)$	80.3	97.9	266.1
Cromo			
Cr(*s*)	0	0	23.8
Cr(*g*)	396.6	351.8	174.4
$Cr_2O_3(s)$	−1140	−1058	81.2
Cobalto			
Co(*s*)	0	0	30.0
Co(*g*)	424.7	380.3	179.4
CoO(*s*)	−237.9	−214.2	53.0
Cobre			
Cu(*s*)	0	0	33.1
Cu(*g*)	337.4	297.7	166.3
$Cu^{2+}(ac)$	64.8	65.5	−99.6
CuCl(*s*)	−137.2	−119.9	86.2
$CuCl_2(s)$	−220.1	−175.7	108.1
CuO(*s*)	−157	−130	42.6
$Cu_2O(s)$	−168.6	−146.0	93.1
CuS(*s*)	−53.1	−53.6	66.5
$Cu_2S(s)$	−79.5	−86.2	120.9
$CuSO_4(s)$	−771.4	−662.2	109.2

Sustancia y estado	$\Delta H°_f$ (kJ/mol)	$\Delta G°_f$ (kJ/mol)	$S°$ [J/(K · mol)]
Estaño			
Sn(*s*, blanco)	0	0	51.5
Sn(*s*, gris)	−2.1	0.1	44.1
Sn(*g*)	301.2	266.2	168.4
$SnCl_4(l)$	−511.3	−440.1	258.6
$SnCl_4(g)$	−471.5	−432.2	365.8
SnO(*s*)	−286	−257	56.5
$SnO_2(s)$	−580.7	−519.7	52.3
Flúor			
F(*g*)	79.0	61.9	158.6
$F^-(ac)$	−332.6	−278.8	−13.8
$F_2(g)$	0	0	202.7
HF(*g*)	−271	−273	173.7
Fósforo			
P(*s*, blanco)	0	0	41.1
P(*s*, rojo)	−18	−12	22.8
$P_4(g)$	58.9	24.5	279.9
$PH_3(g)$	5.4	13	210.1
$PCl_3(l)$	−320	−272	217
$PCl_3(g)$	−287.0	−267.8	311.7
$PCl_5(s)$	−443.5		
$PCl_5(g)$	−374.9	−305.0	364.5
$P_4O_{10}(s)$	−2984	−2698	228.9
$PO_4^{3-}(ac)$	−1277.4	−1018.7	−220.5
$HPO_4^{2-}(ac)$	−1292.1	−1089.2	−33.5
Hidrógeno			
H(*g*)	218.0	203.3	114.6
$H^+(ac)$	0	0	0
$H_2(g)$	0	0	130.6
$OH^-(ac)$	−230.0	−157.3	−10.8
$H_2O(l)$	−285.8	−237.2	69.9
$H_2O(g)$	−241.8	−228.6	188.7
$H_2O_2(l)$	−187.8	−120.4	110
$H_2O_2(g)$	−136.3	−105.6	232.6
$H_2O_2(ac)$	−191.2	−134.1	144
Hierro			
Fe(*s*)	0	0	27.3
Fe(*g*)	416.3	370.3	180.5
$FeCl_2(s)$	−341.8	−302.3	118.0
$FeCl_3(s)$	−399.5	−334.0	142.3
FeO(*s*)	−272	−255	61
$Fe_2O_3(s)$	−824.2	−742.2	87.4
$Fe_3O_4(s)$	−1118	−1015	146
$FeS_2(s)$	−178.2	−166.9	52.9
Litio			
Li(*s*)	0	0	29.1
Li(*g*)	159.3	126.6	138.7
$Li^+(ac)$	−278.5	−293.3	13
LiF(*s*)	−616.0	−587.7	35.7

TABLA B.1 Sustancias inorgánicas (*continuación*)

Sustancia y estado	$\Delta H°_f$ (kJ/mol)	$\Delta G°_f$ (kJ/mol)	$S°$ [J/(K · mol)]
LiCl(*s*)	−408.6	−384.4	59.3
LiBr(*s*)	−351.2	−342.0	74.3
LiI(*s*)	−270.4	−270.3	86.8
$Li_2O(s)$	−597.9	−561.2	37.6
LiOH(*s*)	−484.9	−439.0	42.8
Magnesio			
Mg(*s*)	0	0	32.7
Mg(*g*)	147.1	112.5	148.6
$MgCl_2(s)$	−641.6	−591.8	89.6
MgO(*s*)	−601.7	−569.4	26.9
$MgCO_3(s)$	−1096	−1012	65.7
$MgSO_4(s)$	−1284.9	−1170.6	91.6
Manganeso			
Mn(*s*)	0	0	32.0
Mn(*g*)	280.7	238.5	173.6
MnO(*s*)	−385.2	−362.9	59.7
$MnO_2(s)$	−520.0	−465.1	53.1
Mercurio			
Hg(*l*)	0	0	76.0
Hg(*g*)	61.32	31.85	174.8
$Hg^{2+}(ac)$	171.1	164.4	−32.2
$Hg_2^{2+}(ac)$	172.4	153.5	84.5
$HgCl_2(s)$	−224	−179	146
$Hg_2Cl_2(s)$	−265.2	−210.8	192
HgO(*s*)	−90.8	−58.6	70.3
HgS(*s*)	−58.2	−50.6	82.4
Níquel			
Ni(*s*)	0	0	29.9
Ni(*g*)	429.7	384.5	182.1
$NiCl_2(s)$	−305.3	−259.1	97.7
NiO(*s*)	−240	−212	38.0
NiS(*s*)	−82.0	−79.5	53.0
Nitrógeno			
N(*g*)	472.7	455.6	153.2
$N_2(g)$	0	0	191.5
$NH_3(g)$	−46.1	−16.5	192.3
$NH_3(ac)$	−80.3	−26.6	111
$NH_4^+(ac)$	−132.5	−79.4	113
$N_2H_4(l)$	50.6	149.2	121.2
$N_2H_4(g)$	95.4	159.3	238.4
NO(*g*)	90.2	86.6	210.7
$NO_2(g)$	33.2	51.3	240.0
$N_2O(g)$	82.0	104.2	219.7
$N_2O_4(g)$	9.16	97.8	304.2
$N_2O_5(g)$	11	115	356
NOCl(*g*)	51.7	66.1	261.6
$NO_2Cl(g)$	12.6	54.4	272.1
$HNO_3(l)$	−174.1	−80.8	155.6
$HNO_3(g)$	−133.9	−73.5	266.8
$HNO_2(ac)$	−119	−50.6	136
$HNO_3(ac)$	−207.4	−111.3	146
$NO_3^-(ac)$	−207.4	−111.3	146.4
$NH_4Cl(s)$	−314.4	−202.9	94.6
$NH_4NO_3(s)$	−365.6	−184.0	151.1
Oxígeno			
O(*g*)	249.2	231.7	160.9
$O_2(g)$	0	0	205.0
$O_3(g)$	143	163	238.8
Plata			
Ag(*s*)	0	0	42.6
Ag(*g*)	284.9	246.0	173.0
$Ag^+(ac)$	105.6	77.1	72.7
AgF(*s*)	−204.6		
AgCl(*s*)	−127.1	−109.8	96.2
AgBr(*s*)	−100.4	−96.9	107
AgI(*s*)	−61.8	−66.2	115
$Ag_2O(s)$	−31.0	−11.2	121
$Ag_2S(s)$	−32.6	−40.7	144.0
$AgNO_3(s)$	−124.4	−33.4	140.9
Plomo			
Pb(*s*)	0	0	64.8
Pb(*g*)	195.2	162.2	175.3
$PbCl_2(s)$	−359.4	−314.1	136.0
$PbBr_2(s)$	−278.7	−261.9	161.5
PbO(*s*)	−217.3	−187.9	68.7
$PbO_2(s)$	−277	−217.4	68.6
PbS(*s*)	−100	−98.7	91.2
$PbCO_3(s)$	−699.1	−625.5	131.0
$PbSO_4(s)$	−919.9	−813.2	148.6
Potasio			
K(*s*)	0	0	64.2
K(*g*)	89.2	60.6	160.2
$K^+(ac)$	−252.4	−283.3	103
KF(*s*)	−567.3	−537.8	66.6
KCl(*s*)	−436.7	−409.2	82.6
KBr(*s*)	−393.8	−380.7	95.9
KI(*s*)	−327.9	−324.9	106.3
$K_2O(s)$	−361.5		
$K_2O_2(s)$	−494.1	−425.1	102.1
$KO_2(s)$	−284.9	−239.4	116.7
KOH(*s*)	−424.8	−379.1	78.9
KOH(*ac*)	−482.4	−440.5	91.6
$KClO_3(s)$	−397.7	−296.3	143
$KClO_4(s)$	−432.8	−303.1	151.0
$KNO_3(s)$	−494.6	−394.9	133.1

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR PRUDENTIA
FUNDADA EN QUITO

TABLA B.1 Sustancias inorgánicas (*continuación*)

Sustancia y estado	$\Delta H°_f$ (kJ/mol)	$\Delta G°_f$ (kJ/mol)	$S°$ [J/(K · mol)]
Rubidio			
Rb(*s*)	0	0	76.8
Rb(*g*)	80.9	53.1	170.0
Rb^+(*ac*)	−251.2	−284.0	121.5
RbF(*s*)	−557.7		
RbCl(*s*)	−435.4	−407.8	95.9
RbBr(*s*)	−394.6	−381.8	110.0
RbI(*s*)	−333.8	−328.9	118.4
Selenio			
Se(*s*, negra)	0	0	42.44
H_2Se(*g*)	29.7	15.9	219.0
Silicio			
Si(*s*)	0	0	18.8
Si(*g*)	450.0	405.5	167.9
SiF_4(*g*)	−1615.0	−1572.8	282.7
$SiCl_4$(*l*)	−687.0	−619.9	240
SiO_2(*s*, cuarzo)	−910.9	−856.7	41.8
Sodio			
Na(*s*)	0	0	51.2
Na(*g*)	107.3	76.8	153.6
Na^+(*ac*)	−240.1	−261.9	59.0
NaF(*s*)	−576.6	−546.3	51.1
NaCl(*s*)	−411.2	−384.2	72.1
NaBr(*s*)	−361.1	−349.0	86.8
NaI(*s*)	−287.8	−286.1	98.5
NaH(*s*)	−56.3	−33.5	40.0
Na_2O(*s*)	−414.2	−375.5	75.1
Na_2O_2(*s*)	−510.9	−447.7	95.0
NaO_2(*s*)	−260.2	−218.4	115.9
NaOH(*s*)	−425.6	−379.5	64.5
NaOH(*ac*)	−470.1	−419.2	48.2
Na_2CO_3(*s*)	−1130.7	−1044.5	135.0
$NaHCO_3$(*s*)	−950.8	−851.0	102
$NaNO_3$(*s*)	−467.9	−367.0	116.5
$NaNO_3$(*ac*)	−447.5	−373.2	205.4
Na_2SO_4(*s*)	−1387.1	−1270.2	149.6
Titanio			
Ti(*s*)	0	0	30.6
Ti(*g*)	473.0	428.4	180.2
$TiCl_4$(*l*)	−804.2	−737.2	252.3
$TiCl_4$(*g*)	−763.2	−726.3	353.2
TiO_2(*s*)	−944.7	−889.5	50.3
Tungsteno			
W(*s*)	0	0	32.6
W(*g*)	849.4	807.1	174.0
WO_3(*s*)	−842.9	−764.0	75.9
Yodo			
I(*g*)	106.8	70.3	180.7
I^-(*ac*)	−55.2	−51.6	111
I_2(*s*)	0	0	116.1
I_2(*g*)	62.4	19.4	260.6
HI(*g*)	26.5	1.7	206.5

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIORI SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

TABLA B.2 Sustancias orgánicas

Sustancia y estado	Fórmula	$\Delta H°_f$ (kJ/mol)	$\Delta G°_f$ (kJ/mol)	$S°$ [J/(K · mol)]
Acetaldehído (*g*)	CH_3CHO	−166.2	−133.0	263.8
Acetileno (*g*)	C_2H_2	226.7	209.2	200.8
Ácido acético (*l*)	CH_3CO_2H	−484.5	−390	160
Ácido fórmico (*l*)	HCO_2H	−424.7	−361.4	129.0
Benceno (*l*)	C_6H_6	49.0	124.5	172.8
Butano (*g*)	C_4H_{10}	−126	−17	310
Cloruro de vinilo (*g*)	$CH_2{=}CHCl$	35	51.9	263.9
Dicloroetano (*l*)	CH_2ClCH_2Cl	−165.2	−79.6	208.5
Etano (*g*)	C_2H_6	−84.7	−32.9	229.5
Etanol (*g*)	C_2H_5OH	−235.1	−168.6	282.6
Etanol (*l*)	C_2H_5OH	−277.7	−174.9	161
Etileno (*g*)	C_2H_4	52.3	68.1	219.5
Formaldehído (*g*)	$HCHO$	−108.6	−102.5	218.8
Glucosa (*s*)	$C_6H_{12}O_6$	−1260	−910	212.1
Metano (*g*)	CH_4	−74.8	−50.8	186.2
Metanol (*g*)	CH_3OH	−201.2	−161.9	238
Metanol (*l*)	CH_3OH	−238.7	−166.4	127
Óxido de etileno (*g*)	C_2H_4O	−52.6	−13.1	242.4
Propano (*g*)	C_3H_8	−105	−25	270
Tetracloruro de carbono (*l*)	CCl_4	−135.4	−65.3	216.4

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

APÉNDICE C

Constantes de equilibrio a 25 °C

TABLA C.1 Constantes de disociación de ácidos a 25 °C

Ácido	Fórmula	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Acético	CH_3CO_2H	1.8×10^{-5}		
Acetilsalicílico	$C_9H_8O_4$	3.0×10^{-4}		
Agua	H_2O	1.8×10^{-16}		
Arsénico	H_3AsO_4	5.6×10^{-3}	1.7×10^{-7}	4.0×10^{-12}
Arsenioso	H_3AsO_3	6×10^{-10}		
Ascórbico	$C_6H_8O_6$	8.0×10^{-5}		
Benzoico	$C_6H_5CO_2H$	6.5×10^{-5}		
Bórico	H_3BO_3	5.8×10^{-10}		
Carbónico	H_2CO_3	4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	
Cianhídrico	HCN	4.9×10^{-10}		
Cítrico	$C_6H_8O_7$	7.1×10^{-4}	1.7×10^{-5}	4.1×10^{-7}
Cloroacético	CH_2ClCO_2H	1.4×10^{-3}		
Fenol	C_6H_5OH	1.3×10^{-10}		
Fluorhídrico	HF	3.5×10^{-4}		
Fórmico	HCO_2H	1.8×10^{-4}		
Fosfórico	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.8×10^{-13}
Fosforoso	H_3PO_3	1.0×10^{-2}	2.6×10^{-7}	
Hidrazoico	HN_3	1.9×10^{-5}		
Hipobromoso	HOBr	2.0×10^{-9}		
Hipocloroso	HOCl	3.5×10^{-8}		
Hipoyodoso	HOI	2.3×10^{-11}		
Láctico	$HC_3H_5O_3$	1.4×10^{-4}		
Nitroso	HNO_2	4.5×10^{-4}		
Oxálico	$H_2C_2O_4$	5.9×10^{-2}	6.4×10^{-5}	
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	2.4×10^{-12}		
Sacarina	$C_7H_5NO_3S$	2.1×10^{-12}		
Selénico	H_2SeO_4	Muy grande	1.2×10^{-2}	
Selenioso	H_2SeO_3	3.5×10^{-2}	5×10^{-8}	
Sulfhídrico	H_2S	1.0×10^{-7}	$\sim 10^{-19}$	
Sulfúrico	H_2SO_4	Muy grande	1.2×10^{-2}	
Sulfuroso	H_2SO_3	1.5×10^{-2}	6.3×10^{-8}	
Tartárico	$C_4H_6O_6$	1.0×10^{-3}	4.6×10^{-5}	
Yódico	HIO_3	1.7×10^{-1}		

TABLA C.2 Constantes de disociación de ácidos a 25 °C para cationes metálicos hidratados

Catión	K_a	Catión	K_a
$Fe^{2+}(ac)$	3.2×10^{-10}	$Be^{2+}(ac)$	3×10^{-7}
$Co^{2+}(ac)$	1.3×10^{-9}	$Al^{3+}(ac)$	1.4×10^{-5}
$Ni^{2+}(ac)$	2.5×10^{-11}	$Cr^{3+}(ac)$	1.6×10^{-4}
$Zn^{2+}(ac)$	2.5×10^{-10}	$Fe^{3+}(ac)$	6.3×10^{-3}

Nota: Por ejemplo, K_a para el $Fe^{2+}(ac)$ es la constante de equilibrio para la reacción

$$Fe(H_2O)_6^{2+}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + Fe(H_2O)_5(OH)^+(ac)$$

TABLA C.3 Constantes de disociación de bases a 25 °C

Base	Fórmula	K_b
Amoniaco	NH_3	1.8×10^{-5}
Anilina	$C_6H_5NH_2$	4.3×10^{-10}
Codeína	$C_{18}H_{21}NO_3$	1.6×10^{-6}
Dimetilamina	$(CH_3)_2NH$	5.4×10^{-4}
Estricnina	$C_{21}H_{22}N_2O_2$	1.8×10^{-6}
Etilamina	$C_2H_5NH_2$	6.4×10^{-4}
Hidrazina	N_2H_4	8.9×10^{-7}
Hidroxilamina	NH_2OH	9.1×10^{-9}
Metilamina	CH_3NH_2	3.7×10^{-4}
Morfina	$C_{17}H_{19}NO_3$	1.6×10^{-6}
Piperidina	$C_5H_{11}N$	1.3×10^{-3}
Propilamina	$C_3H_7NH_2$	5.1×10^{-4}
Piridina	C_5H_5N	1.8×10^{-9}
Trimetilamina	$(CH_3)_3N$	6.5×10^{-5}

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

TABLA C.4 Constantes de producto de solubilidad a 25 °C

Compuesto	Fórmula	K_{ps}
Bromuro de cobre(I)	CuBr	6.3×10^{-9}
Bromuro de mercurio(I)	Hg_2Br_2	6.4×10^{-23}
Bromuro de plata	AgBr	5.4×10^{-13}
Bromuro de plomo(II)	$PbBr_2$	6.6×10^{-6}
Carbonato de bario	$BaCO_3$	2.6×10^{-9}
Carbonato de cadmio	$CdCO_3$	6.2×10^{-12}
Carbonato de calcio	$CaCO_3$	5.0×10^{-9}
Carbonato de cinc	$ZnCO_3$	1.2×10^{-10}
Carbonato de cobre(II)	$CuCO_3$	2.5×10^{-10}
Carbonato de estroncio	$SrCO_3$	5.6×10^{-10}
Carbonato de magnesio	$MgCO_3$	6.8×10^{-6}
Carbonato de manganeso(II)	$MnCO_3$	2.2×10^{-11}
Carbonato de plata	Ag_2CO_3	8.4×10^{-12}
Cianuro de plata	AgCN	6.0×10^{-17}
Cloruro de cobre(I)	CuCl	1.7×10^{-7}
Cloruro de mercurio(I)	Hg_2Cl_2	1.4×10^{-18}
Cloruro de plata	AgCl	1.8×10^{-10}
Cloruro de plomo(II)	$PbCl_2$	1.2×10^{-5}
Cromato de bario	$BaCrO_4$	1.2×10^{-10}
Cromato de plata	Ag_2CrO_4	1.1×10^{-12}
Cromato de plomo(II)	$PbCrO_4$	2.8×10^{-13}
Fluoruro de bario	BaF_2	1.8×10^{-7}
Fluoruro de calcio	CaF_2	1.5×10^{-10}
Fluoruro de magnesio	MgF_2	7.4×10^{-11}
Fosfato de calcio	$Ca_3(PO_4)_2$	2.1×10^{-33}
Fosfato de cobre(II)	$Cu_3(PO_4)_2$	1.4×10^{-37}
Hidróxido de aluminio	$Al(OH)_3$	1.9×10^{-33}
Hidróxido de bario	$Ba(OH)_2$	5.0×10^{-3}
Hidróxido de cadmio	$Cd(OH)_2$	5.3×10^{-15}
Hidróxido de calcio	$Ca(OH)_2$	4.7×10^{-6}
Hidróxido de cinc	$Zn(OH)_2$	4.1×10^{-17}
Hidróxido de cobalto(II)	$Co(OH)_2$	1.1×10^{-15}
Hidróxido de cobre(II)	$Cu(OH)_2$	1.6×10^{-19}
Hidróxido de cromo(III)	$Cr(OH)_3$	6.7×10^{-31}
Hidróxido de estaño(II)	$Sn(OH)_2$	5.4×10^{-27}
Hidróxido de hierro(II)	$Fe(OH)_2$	4.9×10^{-17}
Hidróxido de hierro(III)	$Fe(OH)_3$	2.6×10^{-39}
Hidróxido de magnesio	$Mg(OH)_2$	5.6×10^{-12}
Hidróxido de manganeso(II)	$Mn(OH)_2$	2.1×10^{-13}
Hidróxido de mercurio(II)	$Hg(OH)_2$	3.1×10^{-26}
Hidróxido de níquel(II)	$Ni(OH)_2$	5.5×10^{-16}
Sulfato de bario	$BaSO_4$	1.1×10^{-10}
Sulfato de calcio	$CaSO_4$	7.1×10^{-5}
Sulfato de plata	Ag_2SO_4	1.2×10^{-5}
Sulfato de plomo(II)	$PbSO_4$	1.8×10^{-8}
Sulfito de plata	Ag_2SO_3	1.5×10^{-14}
Yoduro de mercurio(I)	Hg_2I_2	5.3×10^{-29}
Yoduro de plata	AgI	8.5×10^{-17}
Yoduro de plomo(II)	PbI_2	8.5×10^{-9}

TABLA C.5 Productos de solubilidad en ácido (K_{psa}) a 25 °C

Compuesto	Fórmula	K_{psa}
Sulfuro de cadmio	CdS	8×10^{-7}
Sulfuro de cinc	ZnS	3×10^{-2}
Sulfuro de cobalto(II)	CoS	3
Sulfuro de cobre(II)	CuS	6×10^{-16}
Sulfuro de estaño(II)	SnS	1×10^{-5}
Sulfuro de hierro(II)	FeS	6×10^{2}
Sulfuro de manganeso(II)	MnS	3×10^{10}
Sulfuro de mercurio(II)	HgS	2×10^{-32}
Sulfuro de níquel(II)	NiS	8×10^{-1}
Sulfuro de plata	Ag_2S	6×10^{-30}
Sulfuro de plomo(II)	PbS	3×10^{-7}

Nota: K_{psa} es la constante de equilibrio para la reacción MS

$$MS(s) + 2\,H_3O^+(ac) \rightleftharpoons M^{2+}(ac) + H_2S(ac) + 2\,H_2O(l)$$

Para los sulfuros, se usa K_{psa} y no K_{ps}, porque se sabe que los valores tradicionales de K_{ps} son incorrectos, pues se basan en un valor de K_{a2} para el H_2S muy erróneo (véase R. J. Myers, *J. Chem. Educ.*, **1986**, 63, 687-690).

TABLA C.6 Constantes de formación de iones complejos a 25 °C

Ion complejo	K_f	Ion complejo	K_f
$Ag(CN)_2^-$	3.0×10^{20}	$Ga(OH)_4^-$	3×10^{39}
$Ag(NH_3)_2^+$	1.7×10^{7}	$Ni(CN)_4^{2-}$	1.7×10^{30}
$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	4.7×10^{13}	$Ni(NH_3)_6^{2+}$	2.0×10^{8}
$Al(OH)_4^-$	3×10^{33}	$Ni(en)_3^{2+}$	4×10^{17}
$Be(OH)_4^{2-}$	4×10^{18}	$Pb(OH)_3^-$	8×10^{13}
$Cr(OH)_4^-$	8×10^{29}	$Sn(OH)_3^-$	3×10^{25}
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	5.6×10^{11}	$Zn(CN)_4^{2-}$	4.7×10^{19}
$Fe(CN)_6^{4-}$	3×10^{35}	$Zn(NH_3)_4^{2+}$	7.8×10^{8}
$Fe(CN)_6^{3-}$	4×10^{43}	$Zn(OH)_4^{2-}$	3×10^{15}

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

APÉNDICE D

Potenciales de reducción estándar a 25 °C

Media reacción	$E°$ (V)
$F_2(g) + 2\,e^- \rightarrow 2\,F^-(ac)$	2.87
$O_3(g) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \rightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	2.08
$S_2O_8^{2-}(ac) + 2\,e^- \rightarrow 2\,SO_4^{2-}(ac)$	2.01
$Co^{3+}(ac) + e^- \rightarrow Co^{2+}(ac)$	1.81
$H_2O_2(ac) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \rightarrow 2\,H_2O(l)$	1.78
$Ce^{4+}(ac) + e^- \rightarrow Ce^{3+}(ac)$	1.72
$MnO_4^-(ac) + 4\,H^+(ac) + 3\,e^- \rightarrow MnO_2(s) + 2\,H_2O(l)$	1.68
$PbO_2(s) + 3\,H^+(ac) + HSO_4^-(ac) + 2\,e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l)$	1.628
$2\,HClO(ac) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \rightarrow Cl_2(g) + 2\,H_2O(l)$	1.61
$Mn^{3+}(ac) + e^- \rightarrow Mn^{2+}(ac)$	1.54
$MnO_4^-(ac) + 8\,H^+(ac) + 5\,e^- \rightarrow Mn^{2+}(ac) + 4\,H_2O(l)$	1.51
$ClO_3^-(ac) + 6\,H^+(ac) + 5\,e^- \rightarrow 1/2\,Cl_2(g) + 3\,H_2O(l)$	1.47
$Au^{3+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Au^+(ac)$	1.40
$2\,BrO_3^-(ac) + 12\,H^+(ac) + 10\,e^- \rightarrow Br_2(l) + 6\,H_2O(l)$	1.48
$Cl_2(g) + 2\,e^- \rightarrow 2\,Cl^-(ac)$	1.36
$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\,H^+(ac) + 6\,e^- \rightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 7\,H_2O(l)$	1.33
$O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O(l)$	1.23
$MnO_2(s) + 4\,H^+(ac) + 2\,e^- \rightarrow Mn^{2+}(ac) + 2\,H_2O(l)$	1.22
$2\,IO_3^-(ac) + 12\,H^+(ac) + 10\,e^- \rightarrow I_2(s) + 6\,H_2O(l)$	1.20
$Br_2(ac) + 2\,e^- \rightarrow 2\,Br^-(ac)$	1.09
$HNO_2(ac) + H^+(ac) + e^- \rightarrow NO(g) + H_2O(l)$	0.98
$NO_3^-(ac) + 4\,H^+(ac) + 3\,e^- \rightarrow NO(g) + 2\,H_2O(l)$	0.96
$2\,Hg^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Hg_2^{2+}(ac)$	0.92
$HO_2^-(ac) + H_2O(l) + 2\,e^- \rightarrow 3\,OH^-(ac)$	0.88
$Hg^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Hg(l)$	0.85
$ClO^-(ac) + H_2O(l) + 2\,e^- \rightarrow Cl^-(ac) + 2\,OH^-(ac)$	0.81
$Ag^+(ac) + e^- \rightarrow Ag(s)$	0.80
$Hg_2^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow 2\,Hg(l)$	0.80
$NO_3^-(ac) + 2\,H^+(ac) + e^- \rightarrow NO_2(g) + H_2O(l)$	0.79
$Fe^{3+}(ac) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(ac)$	0.77
$O_2(g) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \rightarrow H_2O_2(ac)$	0.70
$MnO_4^-(ac) + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}(ac)$	0.56
$H_3AsO_4(ac) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \rightarrow H_3AsO_3(ac) + H_2O(l)$	0.56
$I_2(s) + 2\,e^- \rightarrow 2\,I^-(ac)$	0.54
$Cu^+(ac) + e^- \rightarrow Cu(s)$	0.52
$H_2SO_3(ac) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \rightarrow S(s) + 3\,H_2O(l)$	0.45
$O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^- \rightarrow 4\,OH^-(ac)$	0.40
$Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Cu(s)$	0.34
$BiO^+(ac) + 2\,H^+(ac) + 3\,e^- \rightarrow Bi(s) + H_2O(l)$	0.32
$Hg_2Cl_2(s) + 2\,e^- \rightarrow 2\,Hg(l) + 2\,Cl^-(ac)$	0.28
$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(ac)$	0.22

Media reacción	$E°$ (V)
$SO_4^{2-}(ac) + 4\,H^+(ac) + 2\,e^- \rightarrow H_2SO_3(ac) + H_2O(l)$	0.17
$Cu^{2+}(ac) + e^- \rightarrow Cu^+(ac)$	0.15
$Sn^{4+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Sn^{2+}(ac)$	0.15
$S(s) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \rightarrow H_2S(ac)$	0.14
$AgBr(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Br^-(ac)$	0.07
$2\,H^+(ac) + 2\,e^- \rightarrow H_2(g)$	0
$Fe^{3+}(ac) + 3\,e^- \rightarrow Fe(s)$	−0.04
$Pb^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Pb(s)$	−0.13
$CrO_4^{2-}(ac) + 4\,H_2O(l) + 3\,e^- \rightarrow Cr(OH)_3(s) + 5\,OH^-(ac)$	−0.13
$Sn^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Sn(s)$	−0.14
$AgI(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + I^-(ac)$	−0.15
$Ni^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Ni(s)$	−0.26
$Co^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Co(s)$	−0.28
$PbSO_4(s) + H^+(ac) + 2\,e^- \rightarrow Pb(s) + HSO_4^-(ac)$	−0.296
$Tl^+(ac) + e^- \rightarrow Tl(s)$	−0.34
$Se(s) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \rightarrow H_2Se(ac)$	−0.40
$Cd^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Cd(s)$	−0.40
$Cr^{3+}(ac) + e^- \rightarrow Cr^{2+}(ac)$	−0.41
$Fe^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Fe(s)$	−0.45
$2\,CO_2(g) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \rightarrow H_2C_2O_4(ac)$	−0.49
$Ga^{3+}(ac) + 3\,e^- \rightarrow Ga(s)$	−0.55
$Cr^{3+}(ac) + 3\,e^- \rightarrow Cr(s)$	−0.74
$Zn^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Zn(s)$	−0.76
$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \rightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(ac)$	−0.83
$Cr^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Cr(s)$	−0.91
$Mn^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Mn(s)$	−1.18
$Al^{3+}(ac) + 3\,e^- \rightarrow Al(s)$	−1.66
$Mg^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Mg(s)$	−2.37
$Na^+(ac) + e^- \rightarrow Na(s)$	−2.71
$Ca^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Ca(s)$	−2.87
$Ba^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Ba(s)$	−2.91
$K^+(ac) + e^- \rightarrow K(s)$	−2.93
$Li^+(ac) + e^- \rightarrow Li(s)$	−3.04

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

APÉNDICE E

Propiedades del agua

Punto de fusión normal	0 °C = 273.15 K
Punto de ebullición normal	100 °C = 373.15 K
Calor de fusión	6.01 kJ/mol a 0 °C
Calor de vaporización	44.94 kJ/mol a 0 °C 44.02 kJ/mol a 25 °C 40.67 kJ/mol a 100 °C
Calor específico	4.179 J/(g · °C) a 25 °C
Constante de producto iónico, K_w	1.15×10^{-15} a 0 °C 1.01×10^{-14} a 25 °C 5.43×10^{-13} a 100 °C

TABLA E.1 Presión de vapor del agua a varias temperaturas

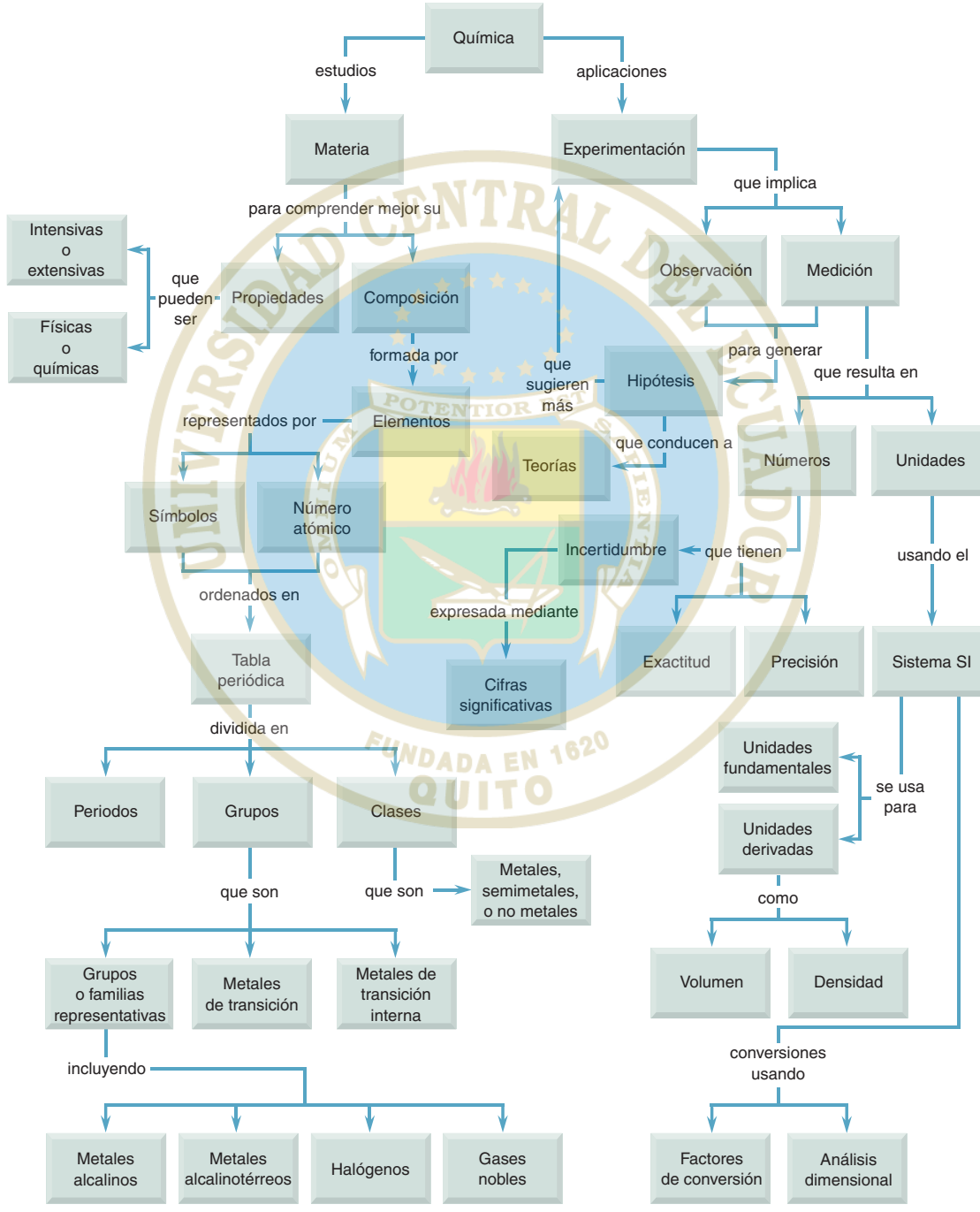
Temp (°C)	P_{vap} (mm Hg)	Temp (°C)	P_{vap} (mm Hg)
0	4.58	60	149.4
10	9.21	70	233.7
20	17.5	80	355.1
30	31.8	90	525.9
40	55.3	100	760.0
50	92.5	105	906.0

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

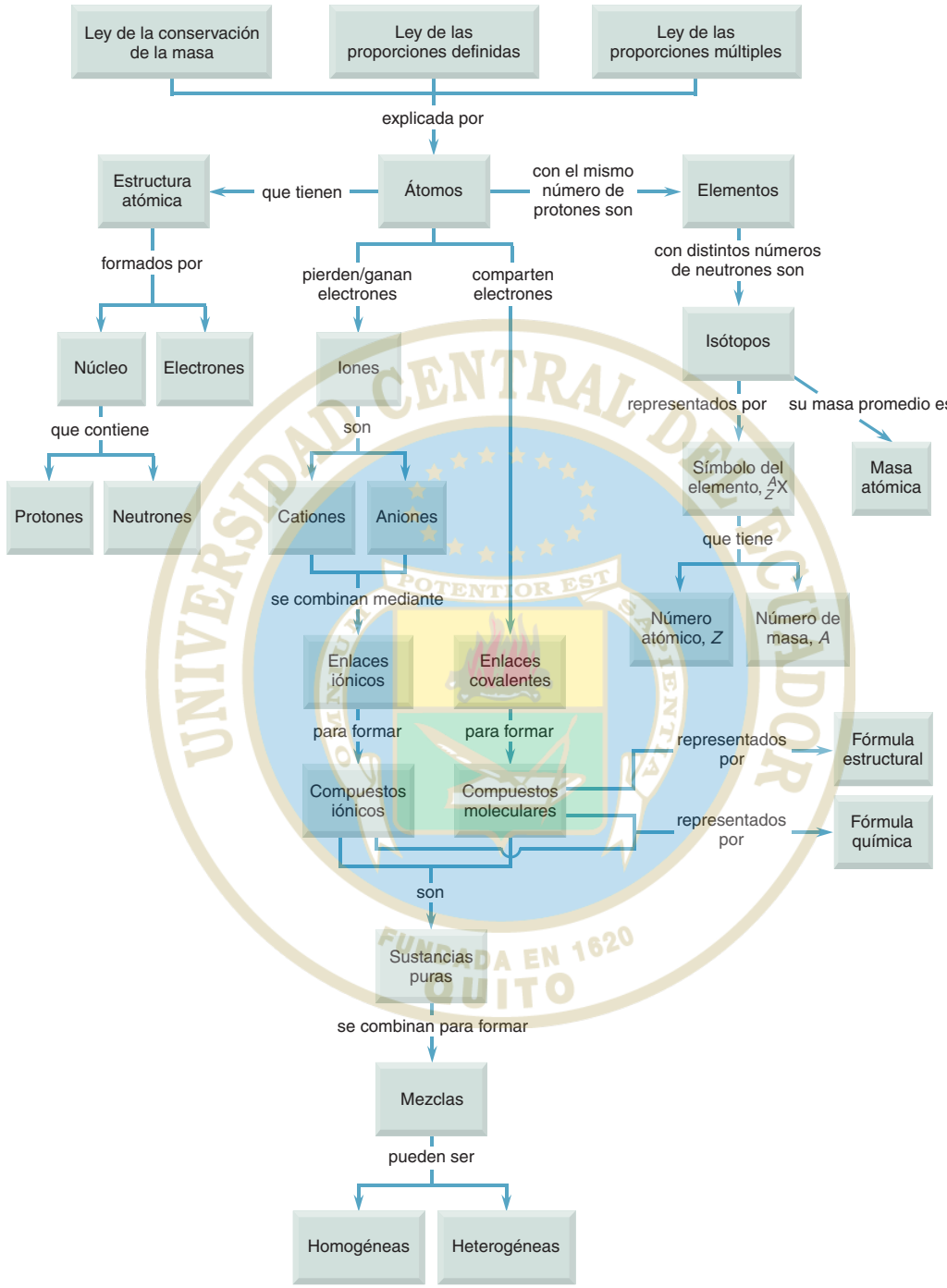
APÉNDICE F

Resúmenes de conceptos clave

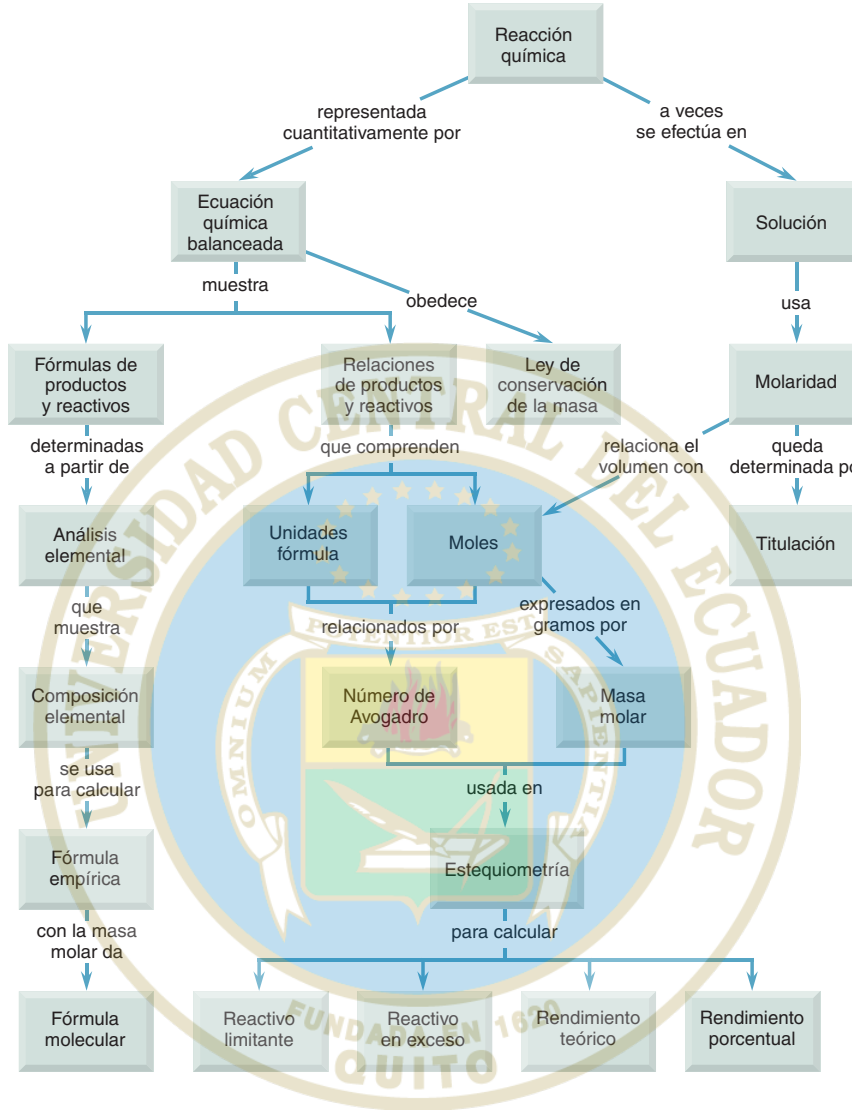
Resumen de conceptos clave para el capítulo 1



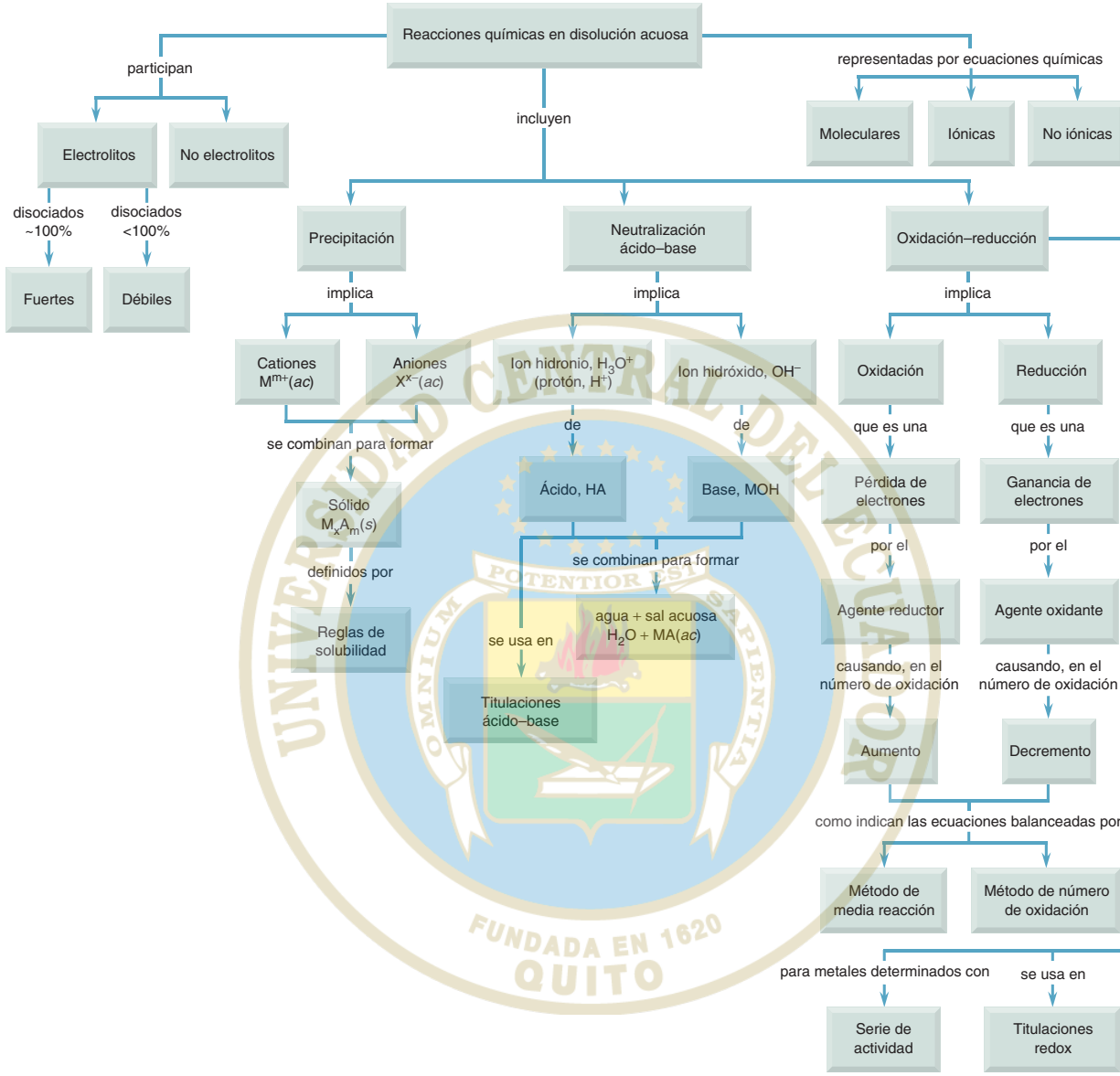
Resumen de conceptos clave del capítulo 2



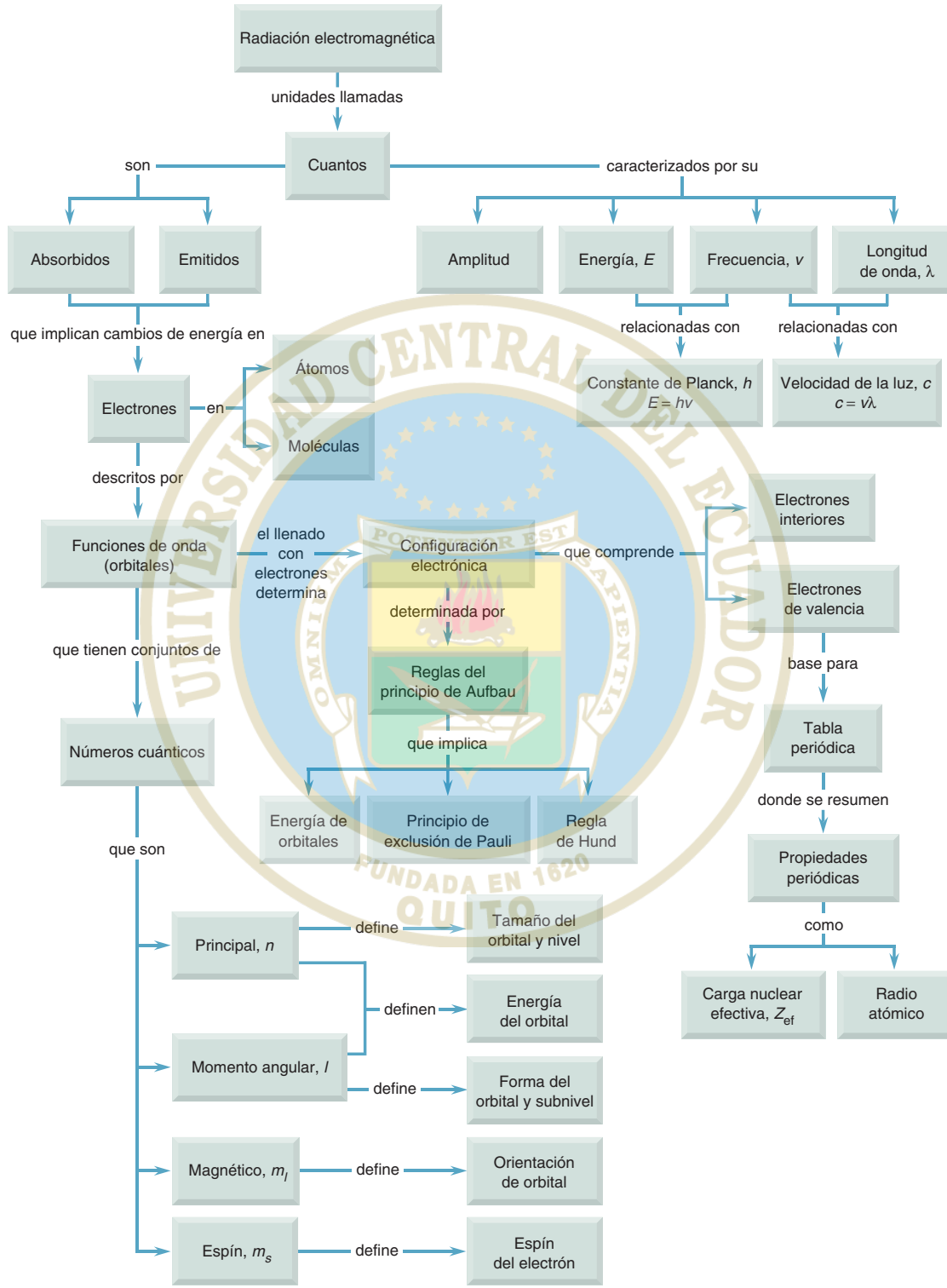
Resumen de los conceptos clave del capítulo 3



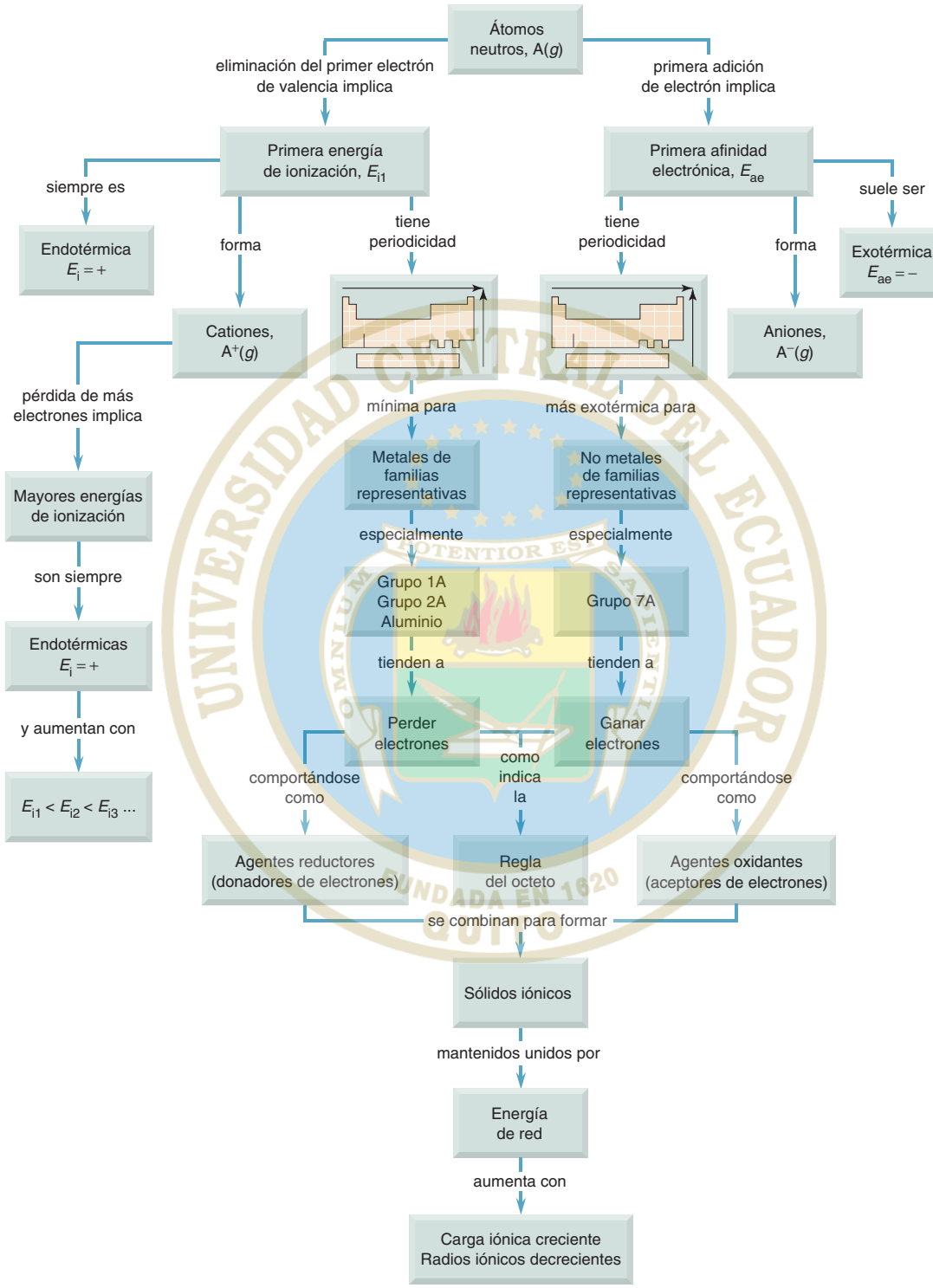
Resumen de los conceptos clave del capítulo 4



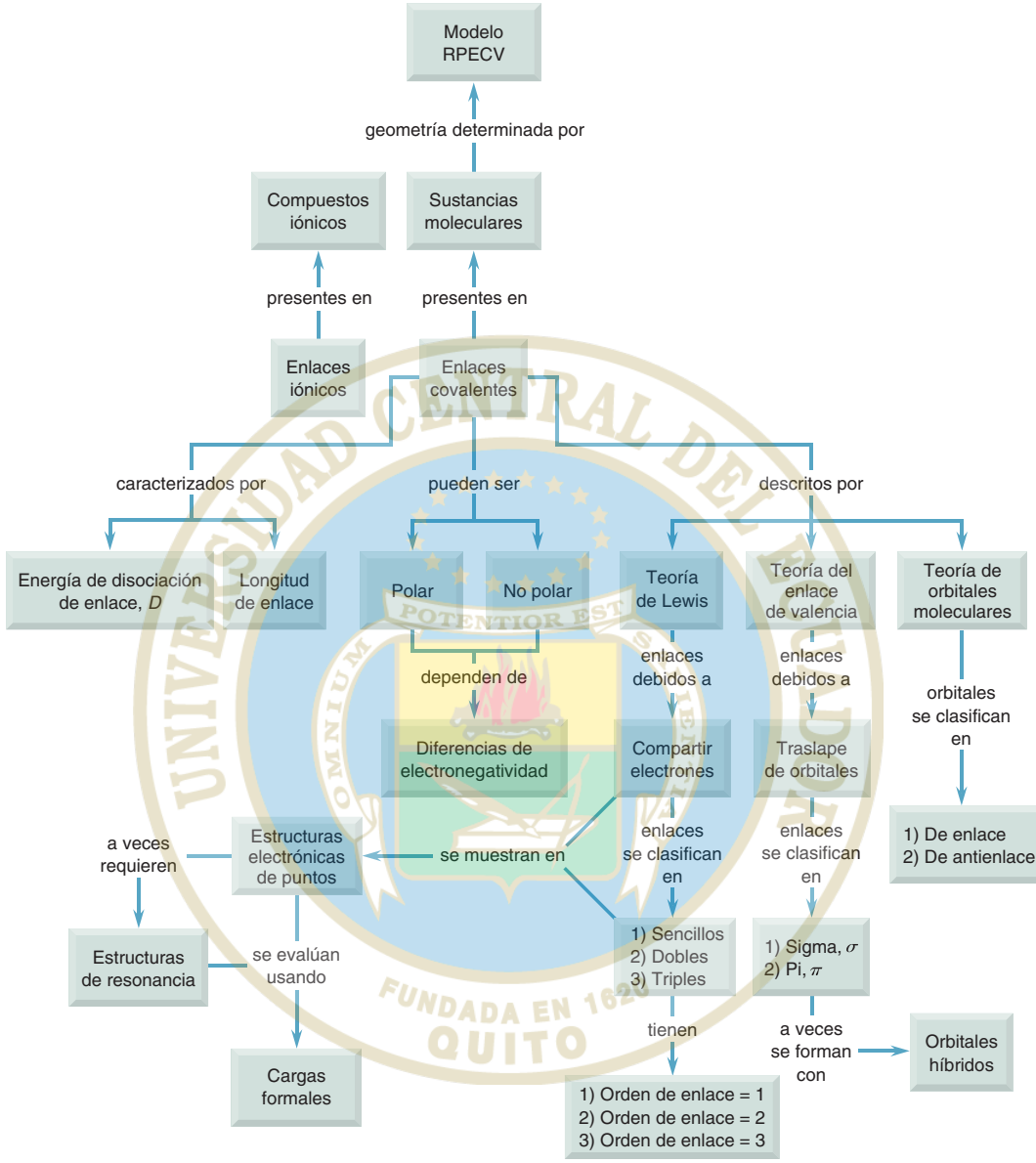
Resumen de conceptos clave del capítulo 5



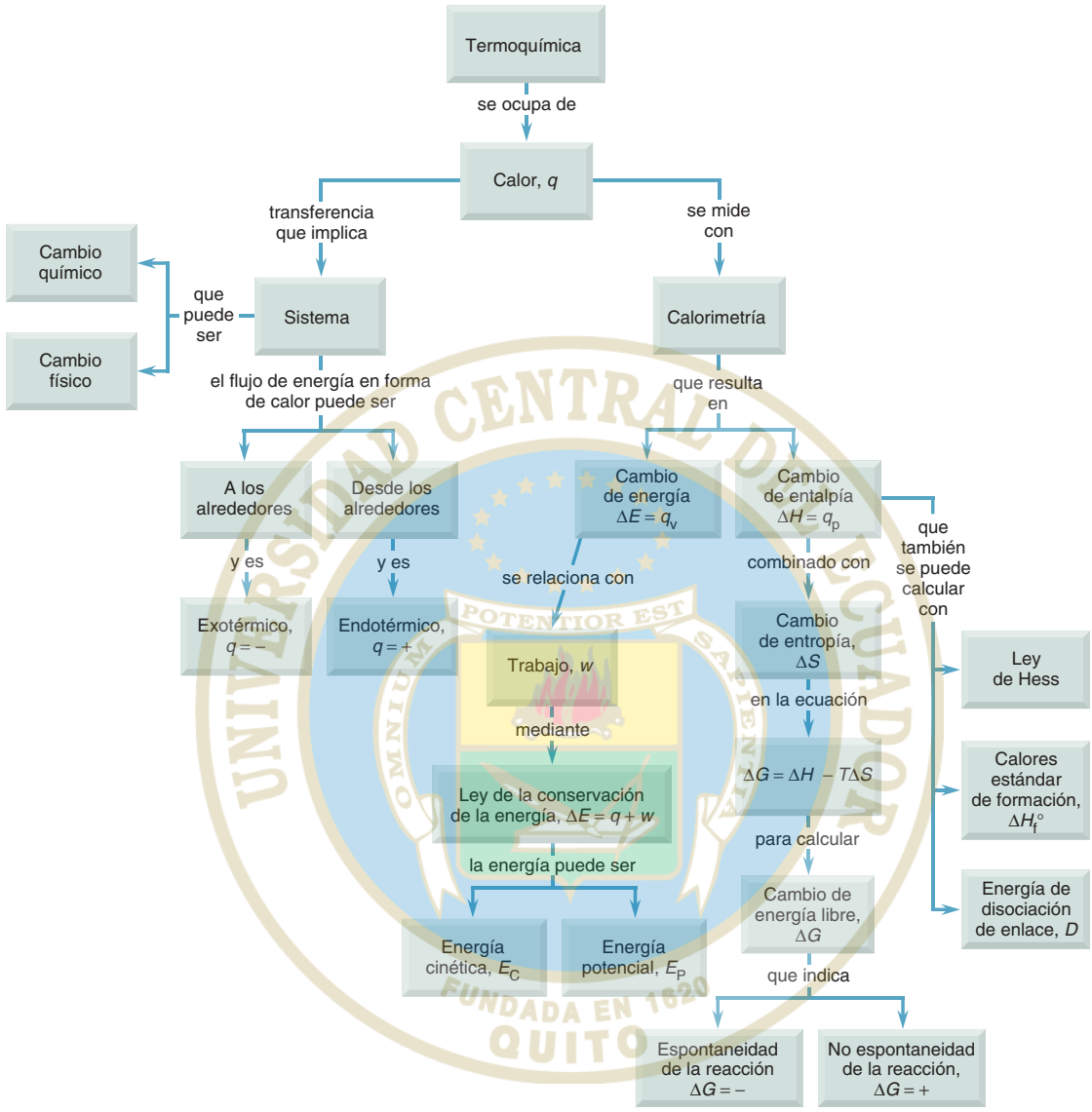
Resumen de conceptos clave del capítulo 6



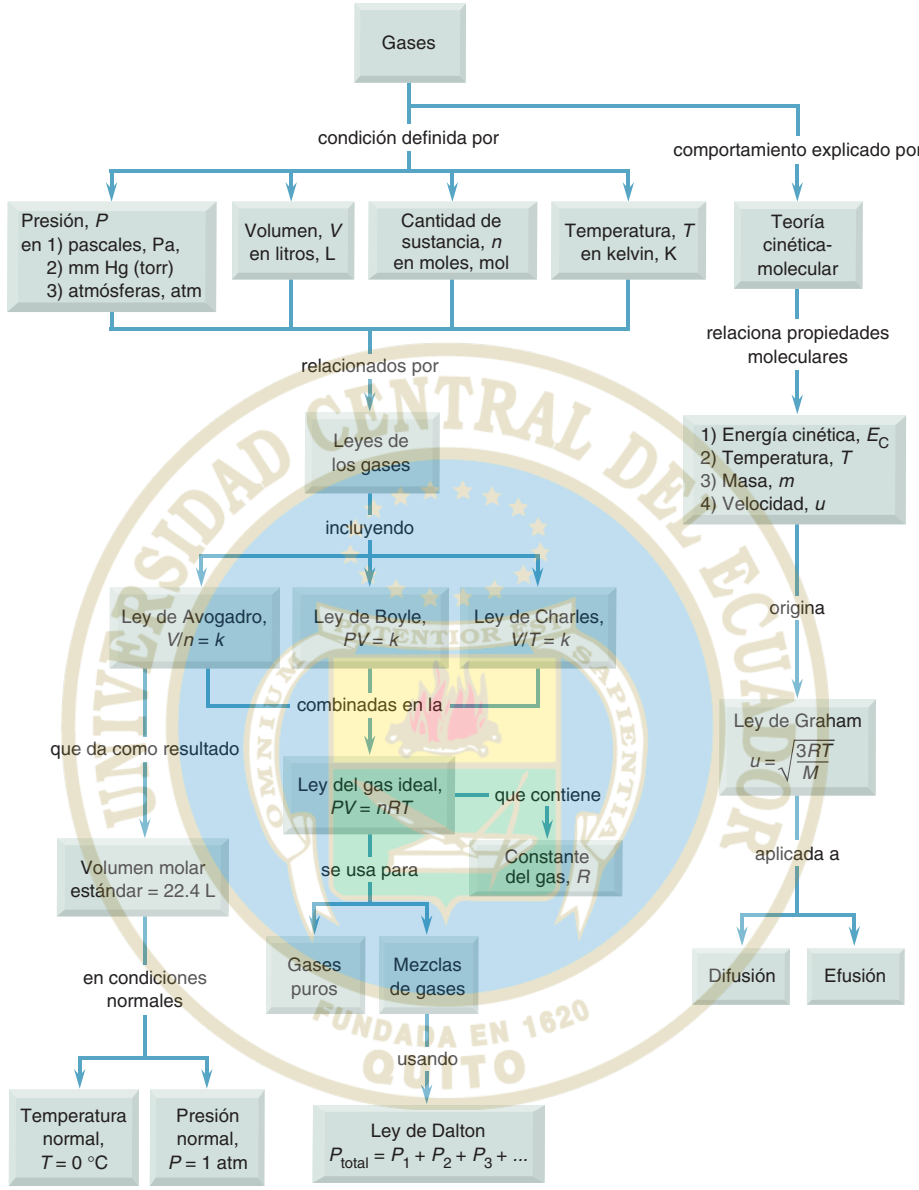
Resumen de conceptos clave del capítulo 7



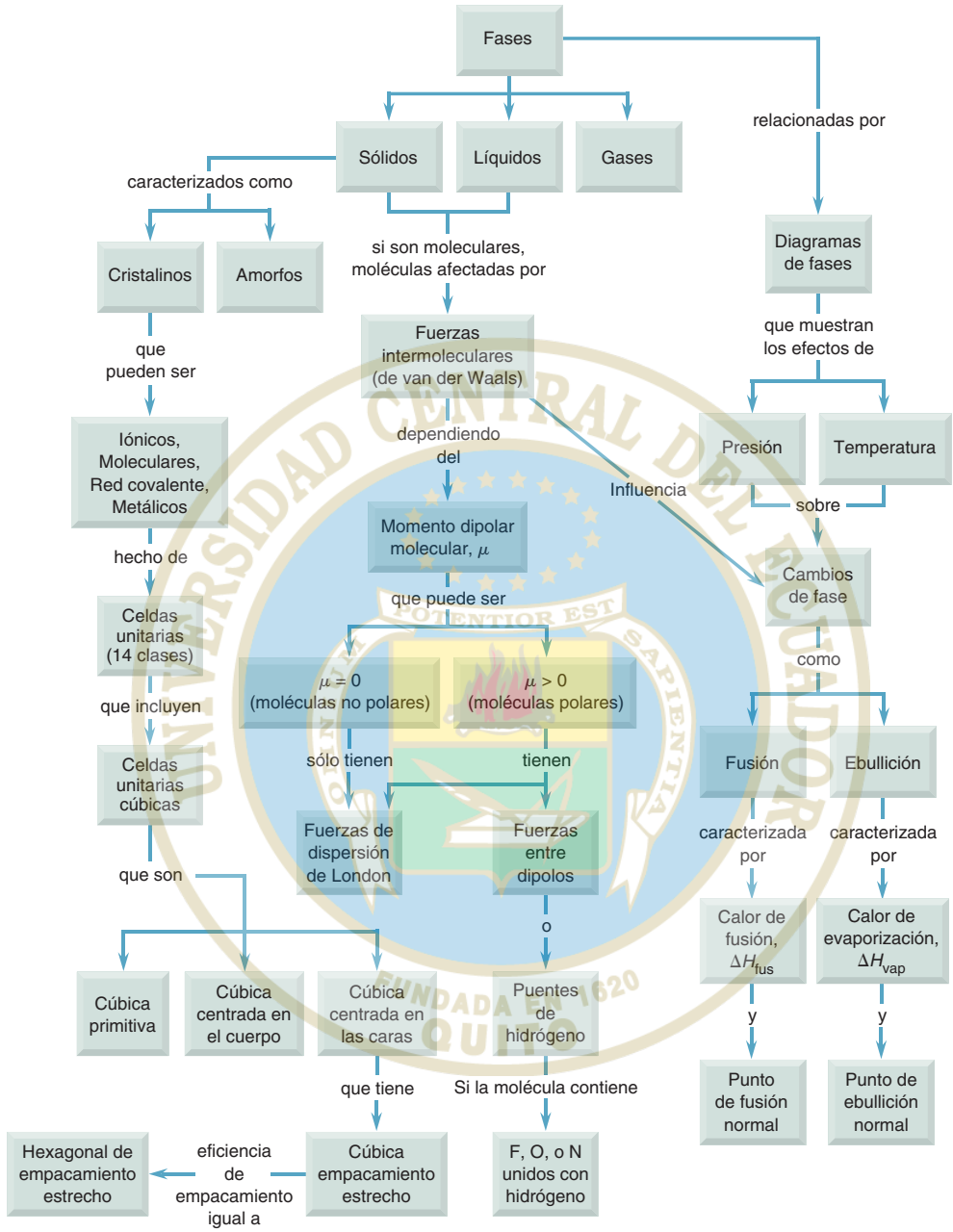
Resumen de conceptos clave del capítulo 8



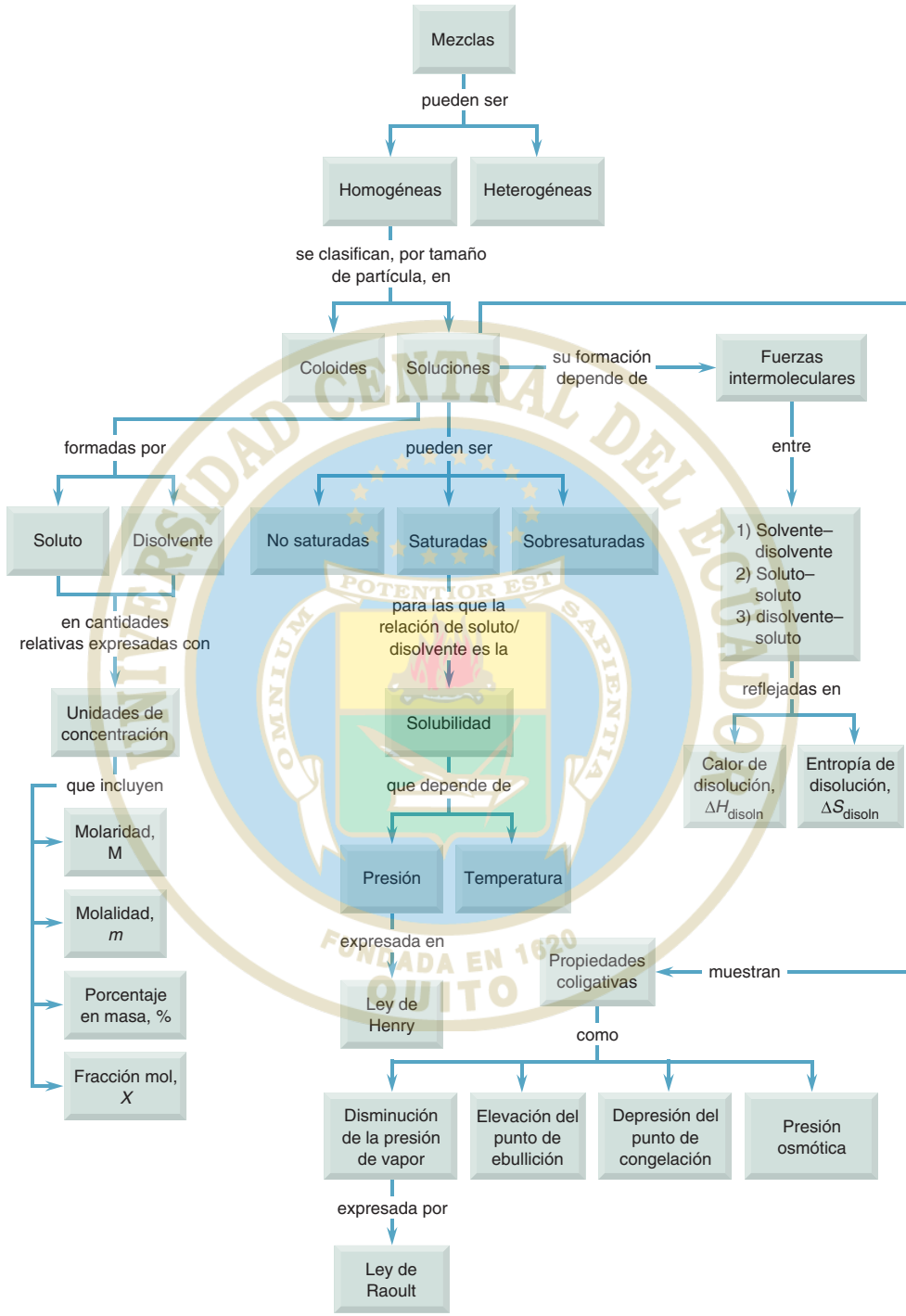
Resumen de conceptos clave del capítulo 9



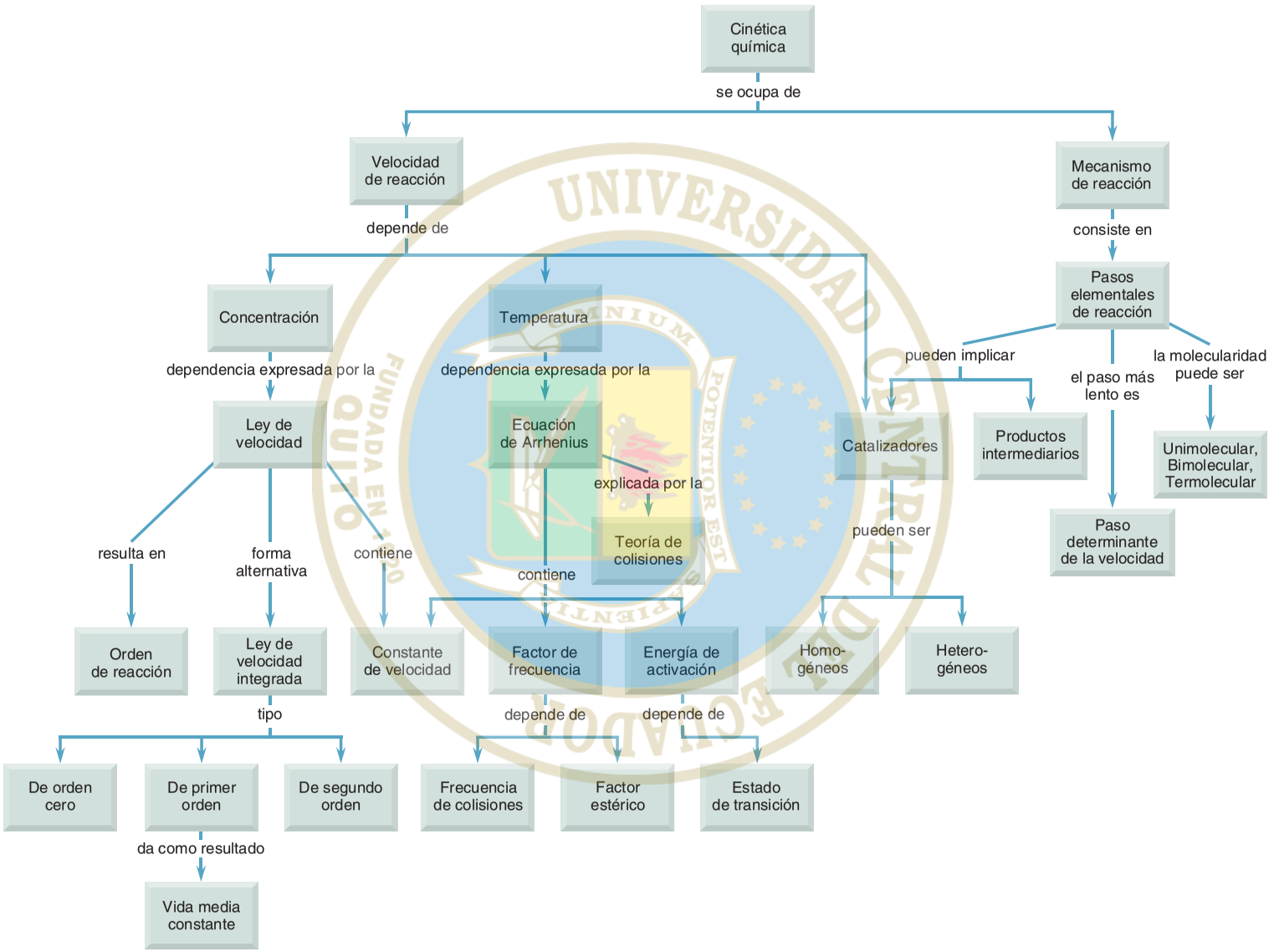
Resumen de conceptos clave del capítulo 10



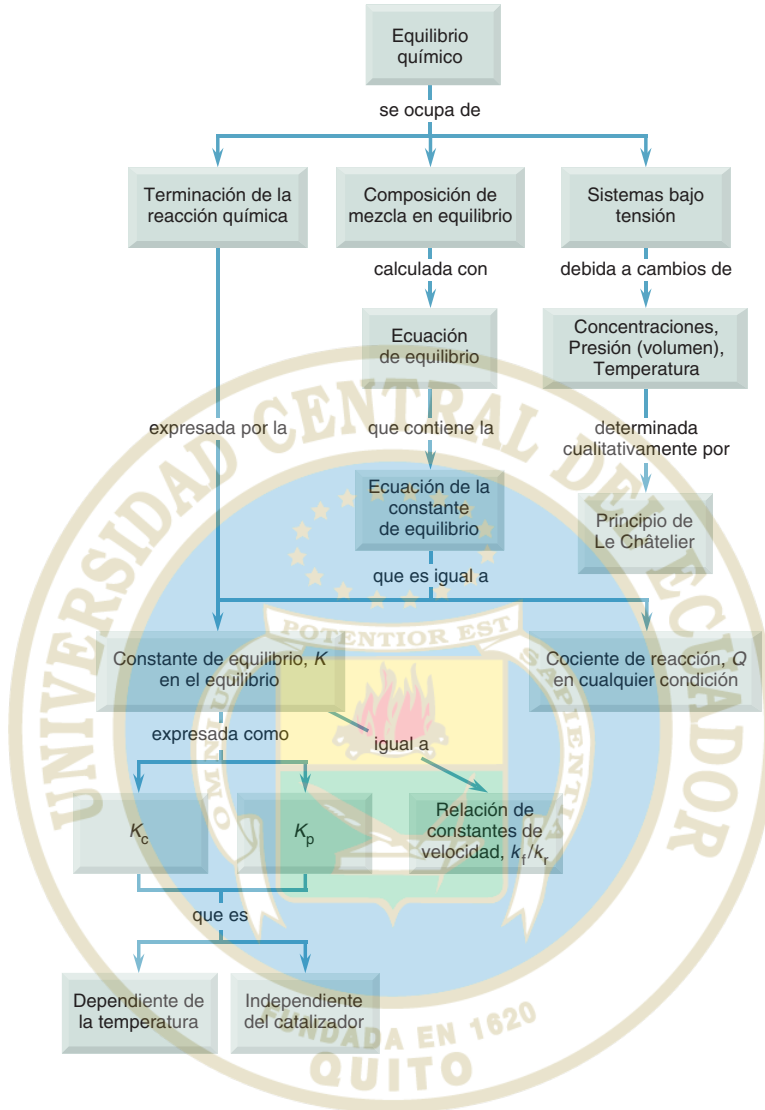
Resumen de conceptos clave del capítulo 11



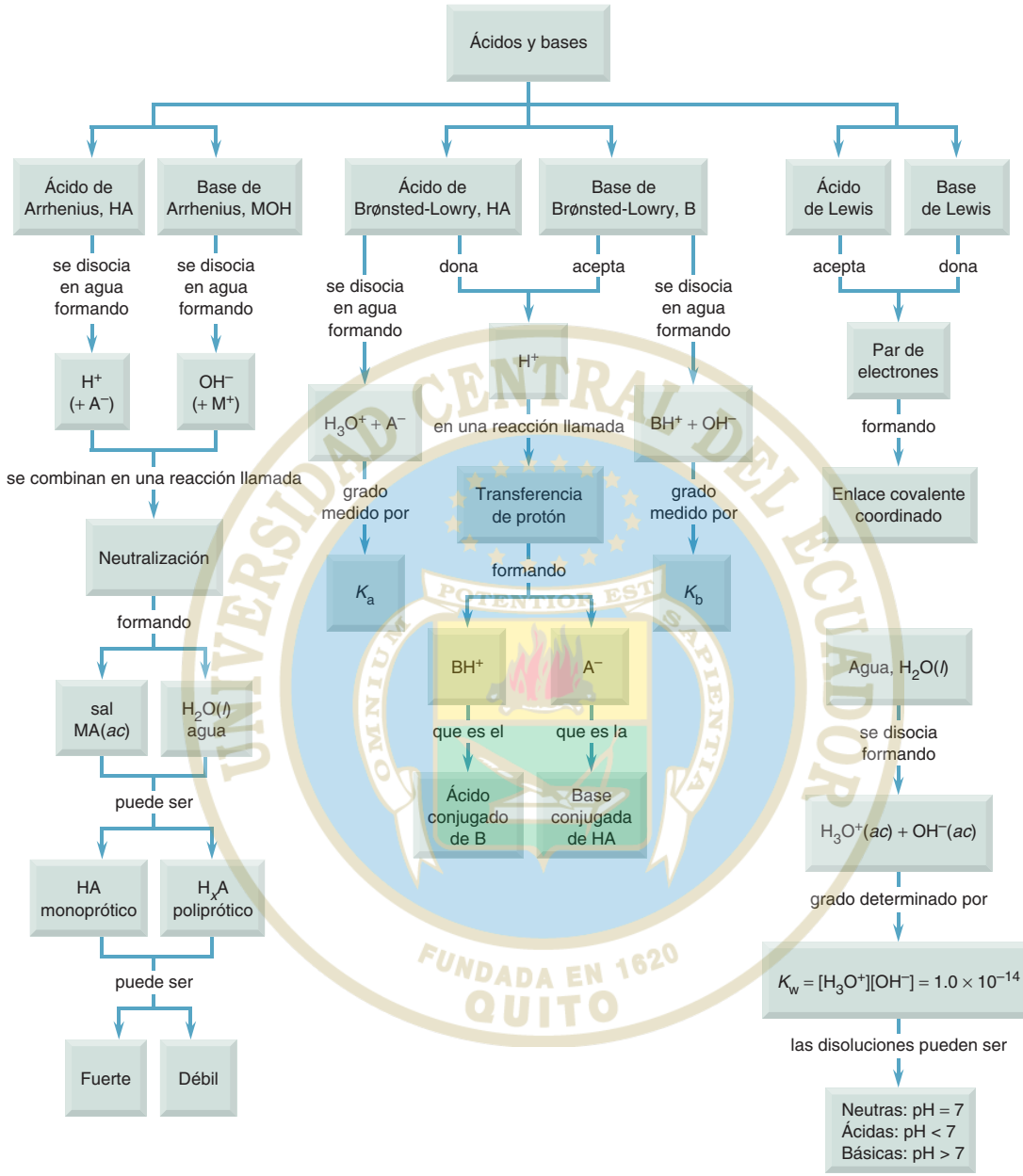
Resumen de los conceptos clave del capítulo 12



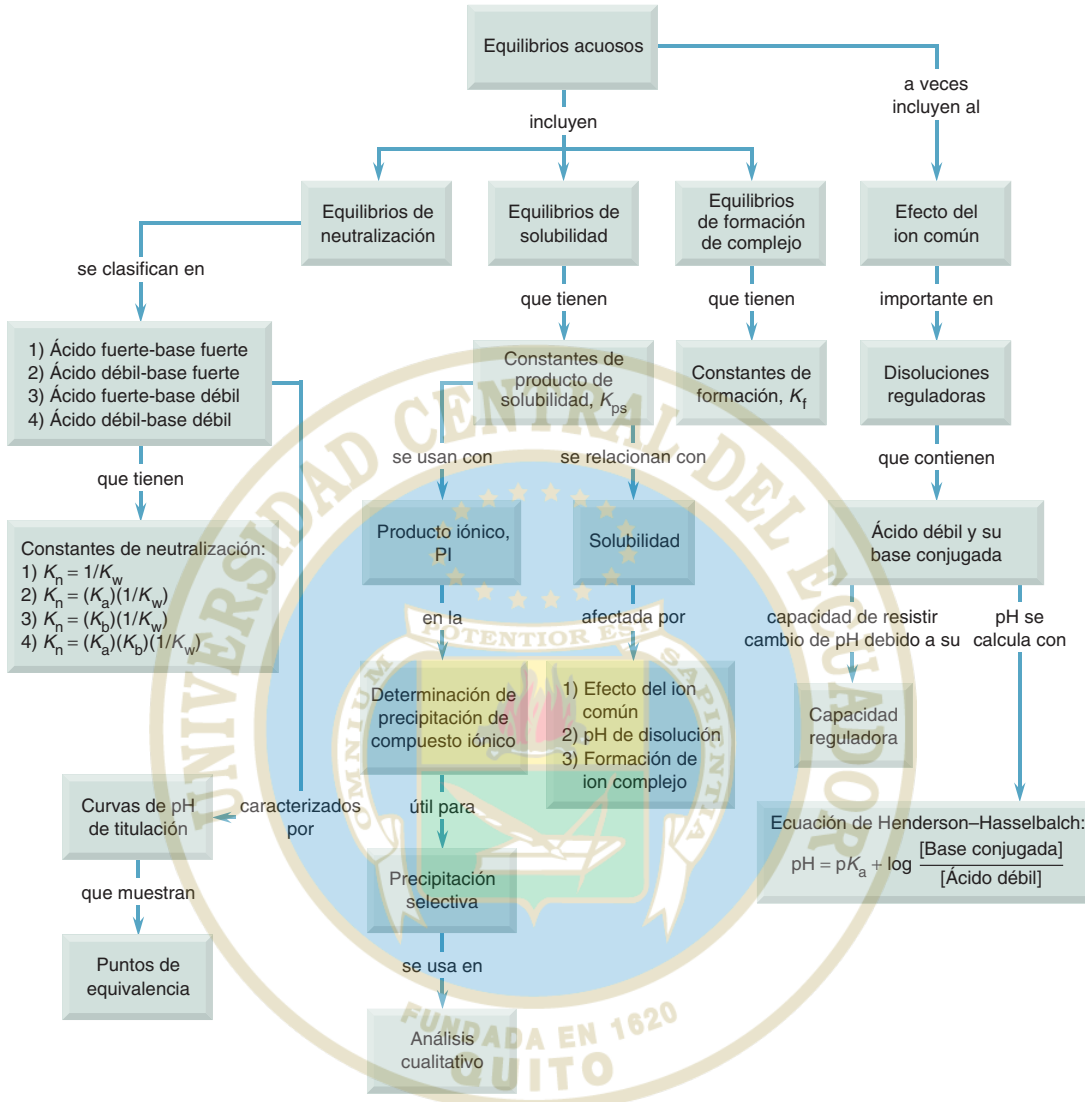
Resumen de los conceptos clave del capítulo 13



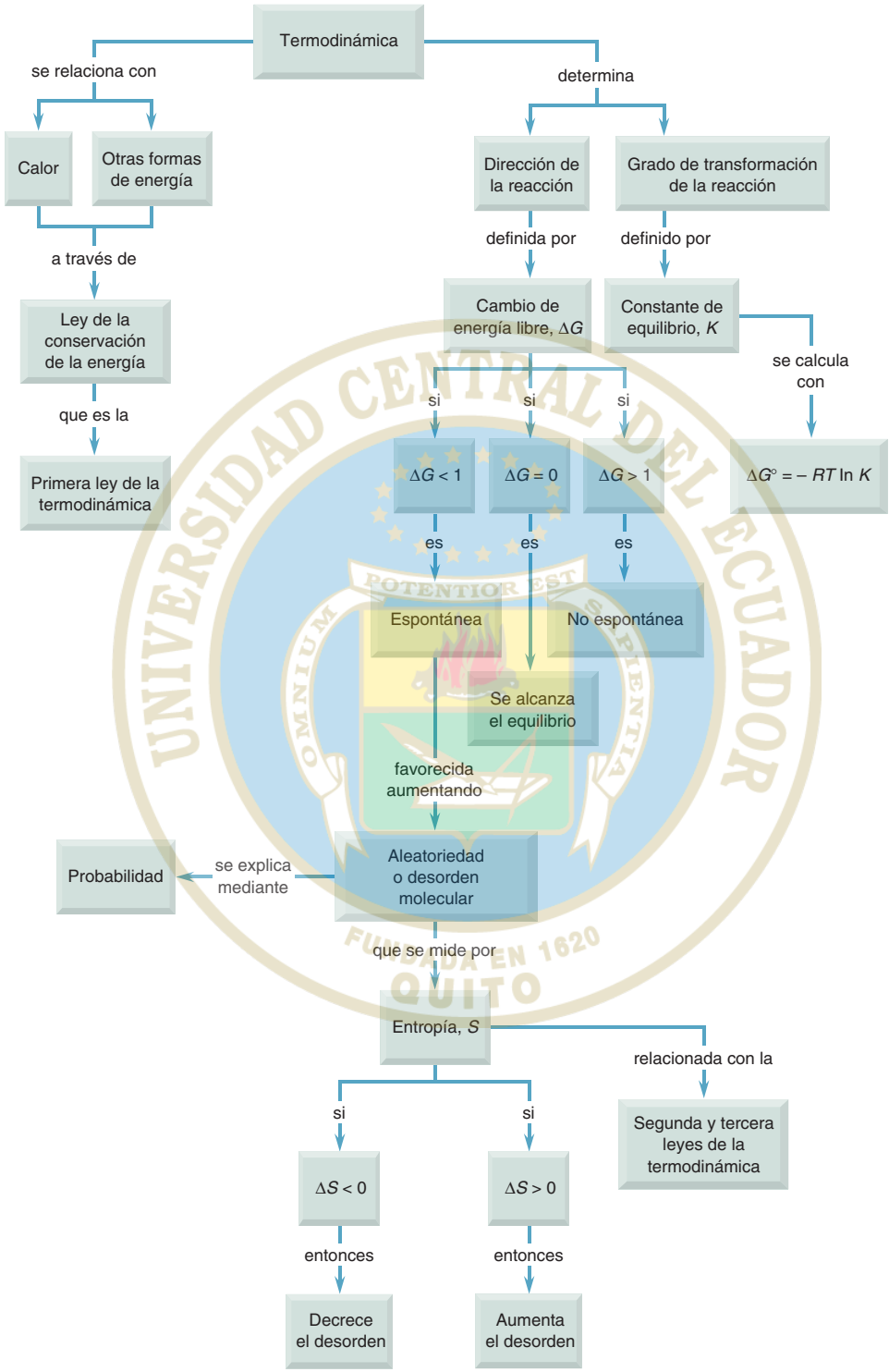
Resumen de conceptos clave del capítulo 14



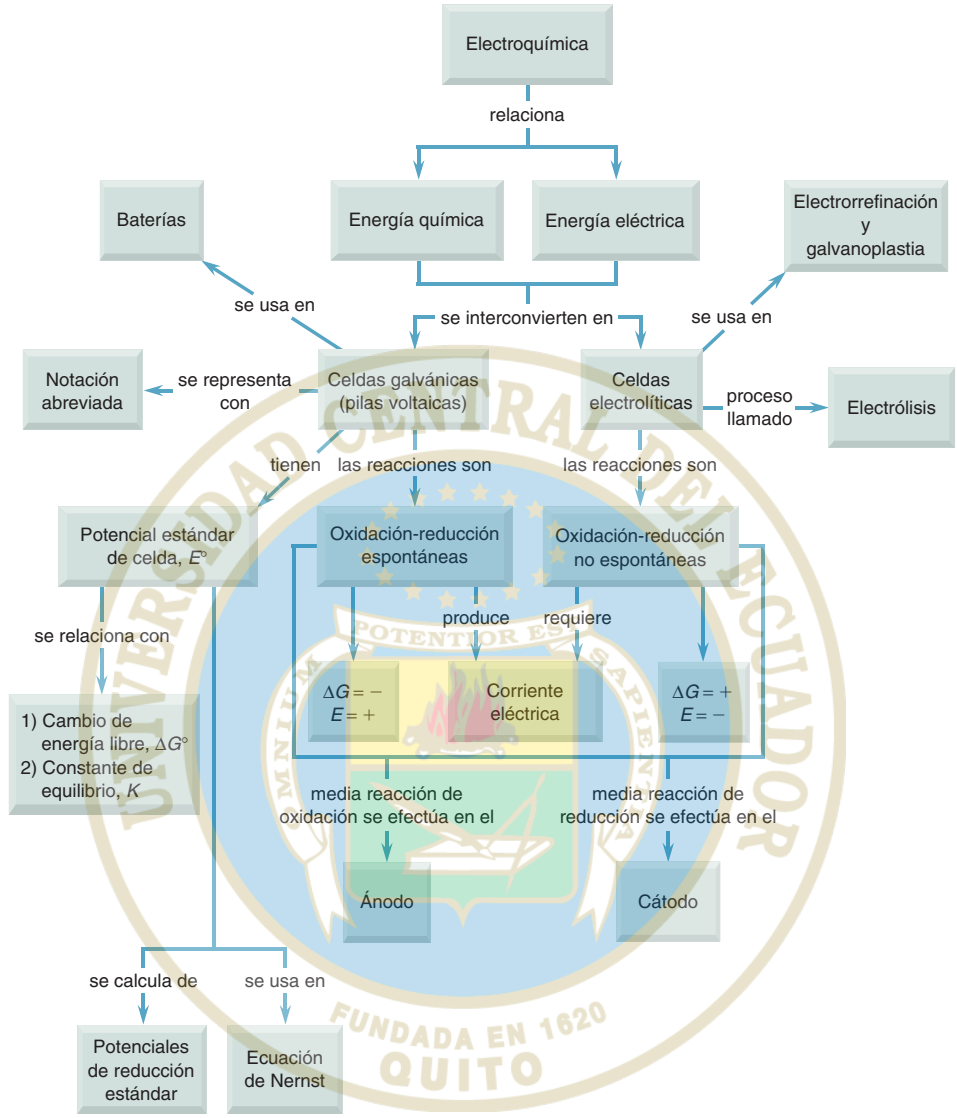
Resumen de conceptos clave del capítulo 15



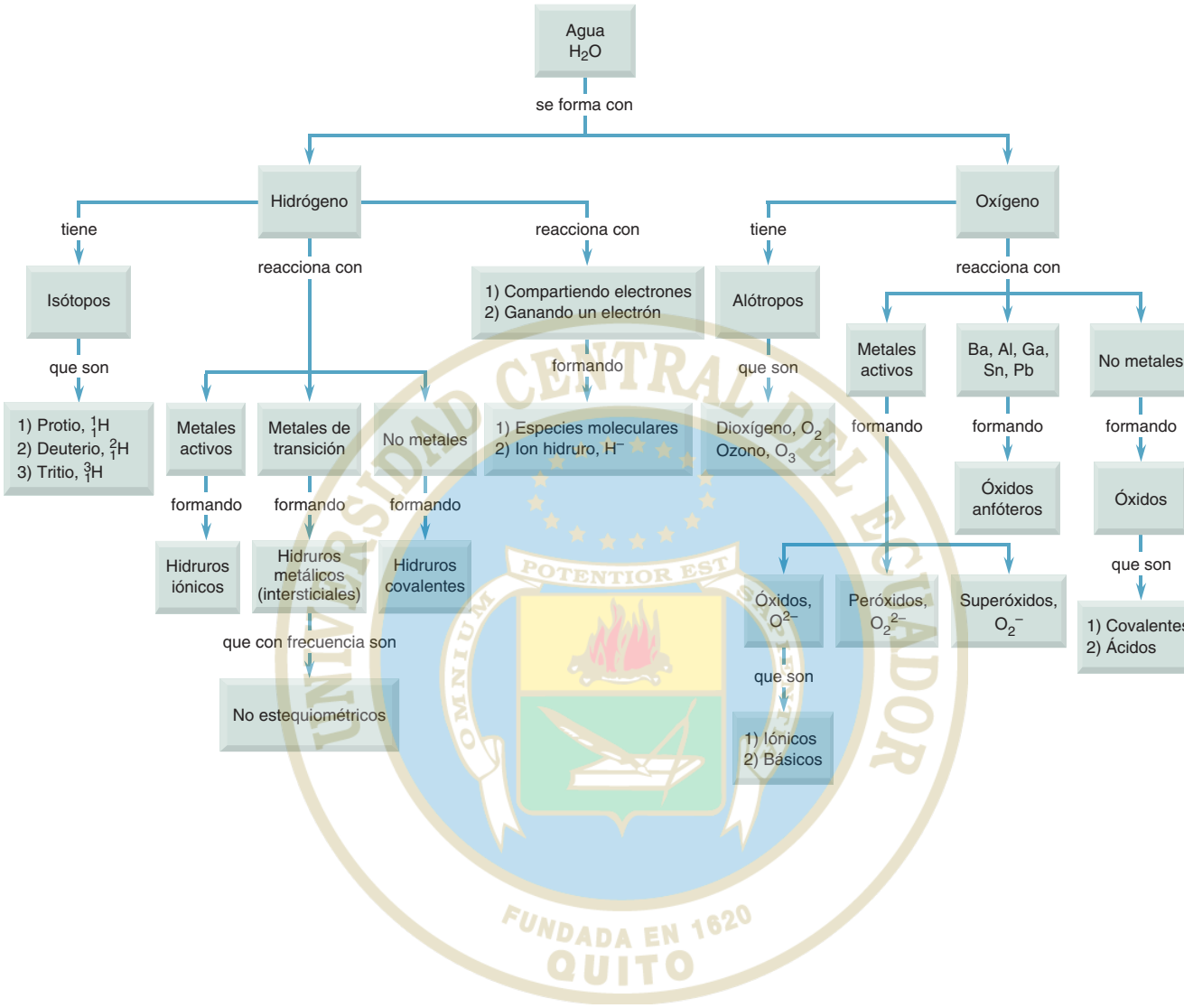
Resumen de conceptos clave del capítulo 16



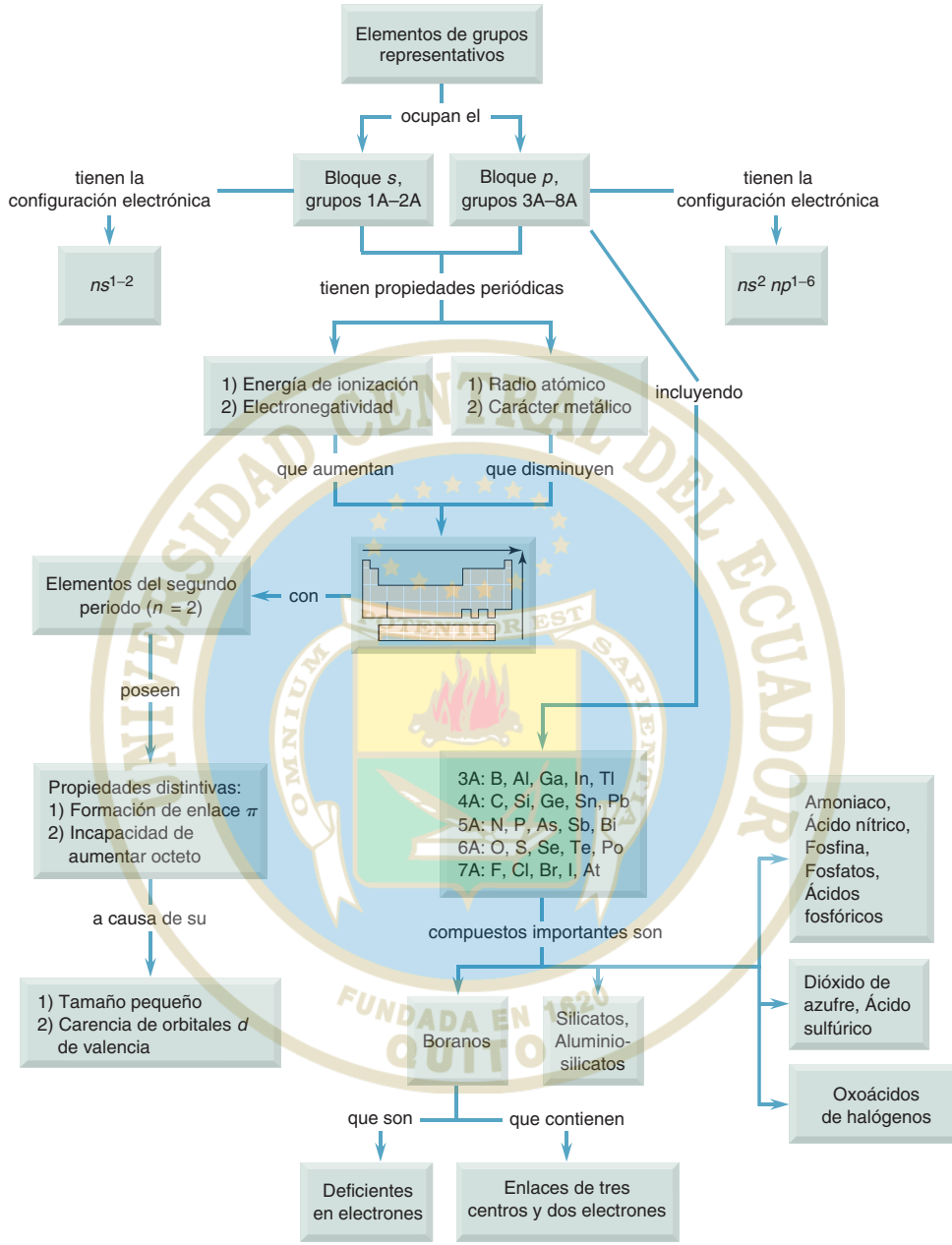
Resumen de conceptos clave del capítulo 17



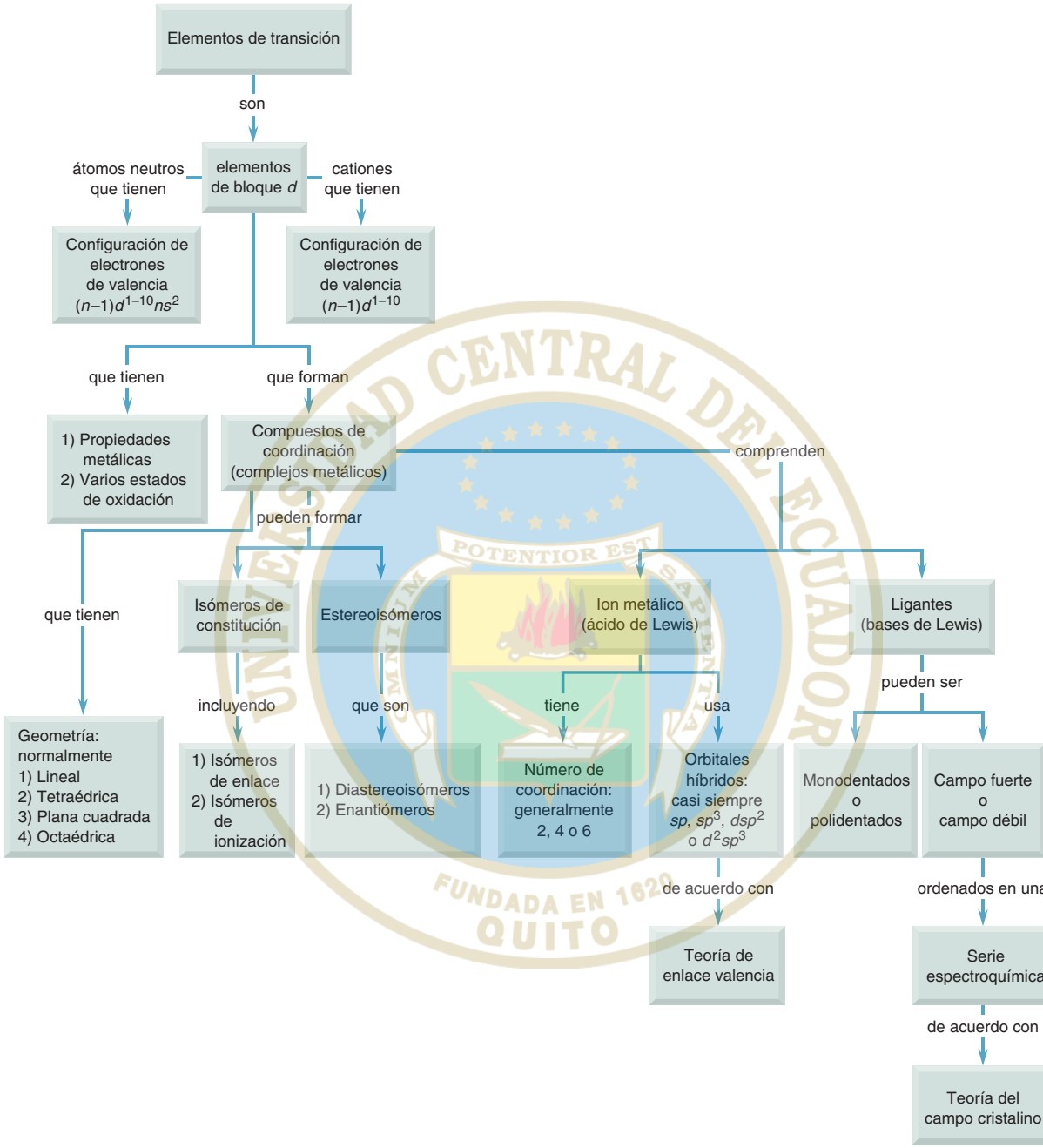
Resumen de conceptos clave del capítulo 18



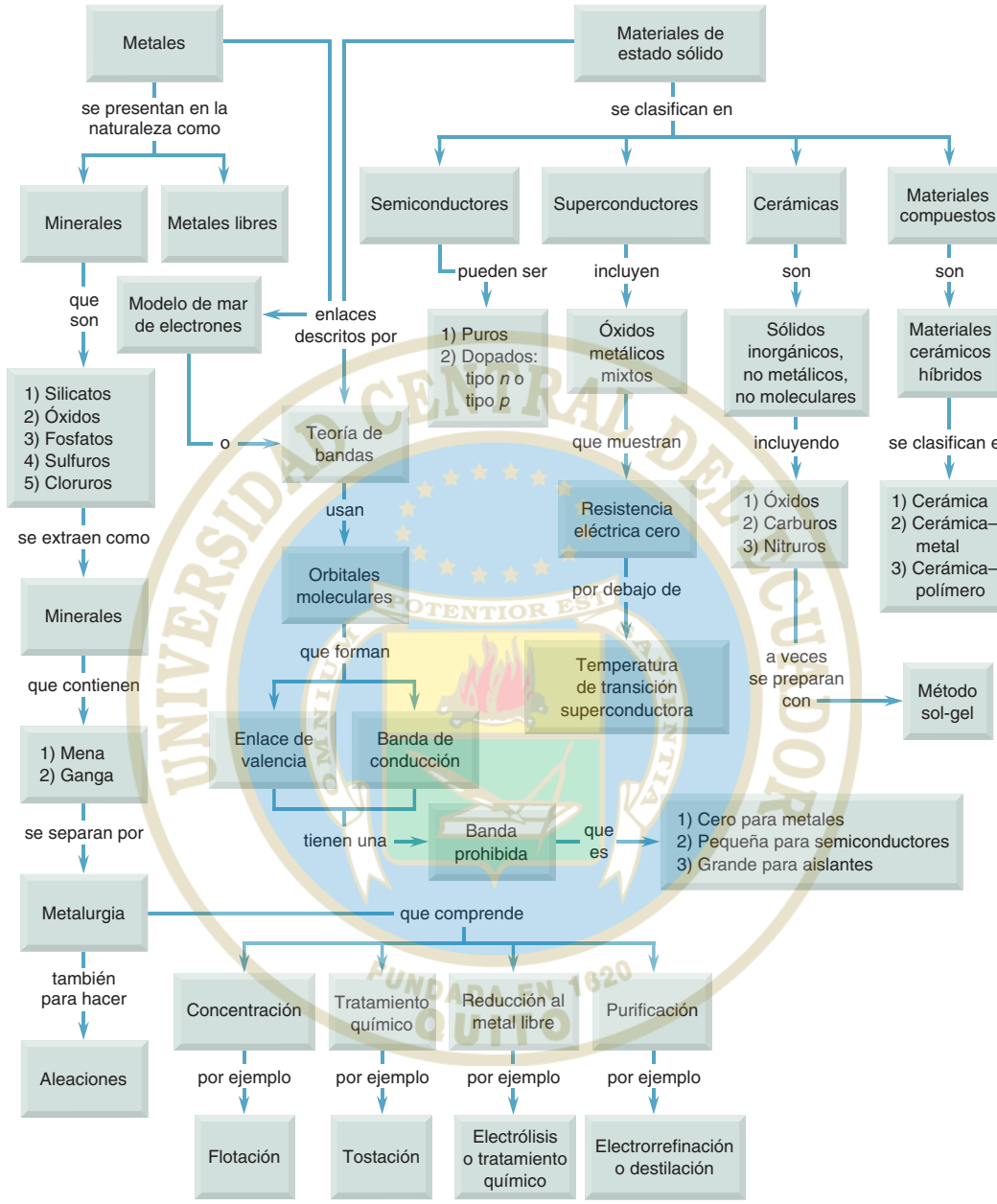
Resumen de conceptos clave del capítulo 19



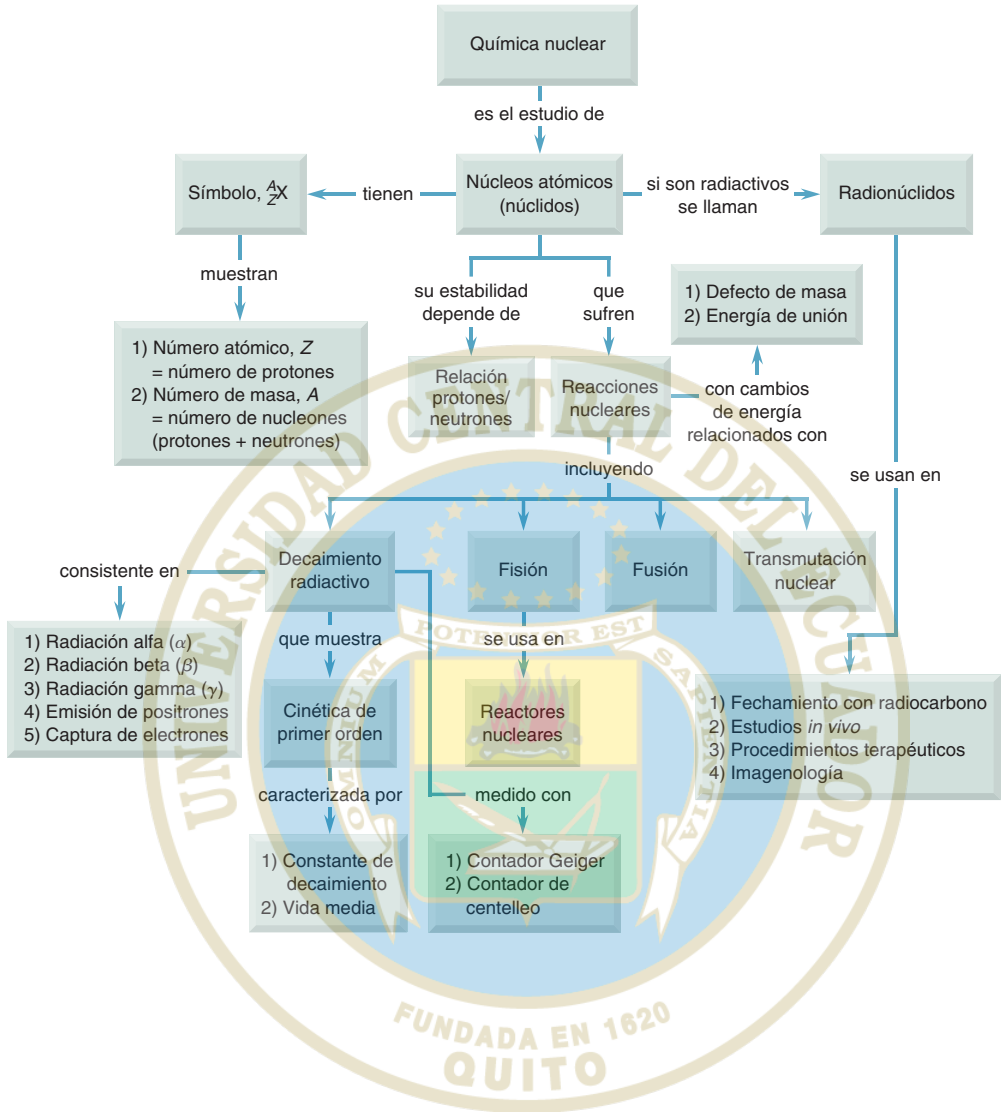
Resumen de conceptos clave del capítulo 20



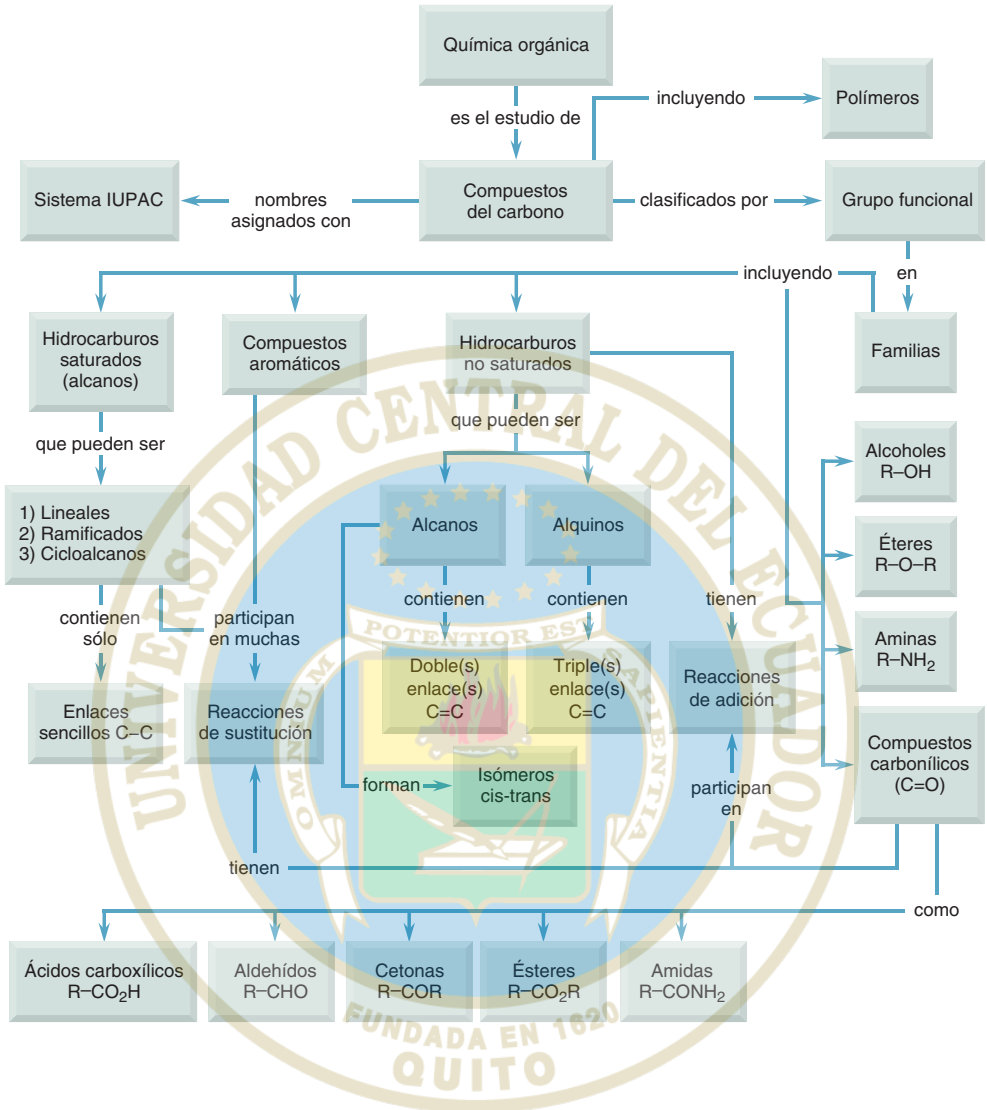
Resumen de conceptos clave del capítulo 21



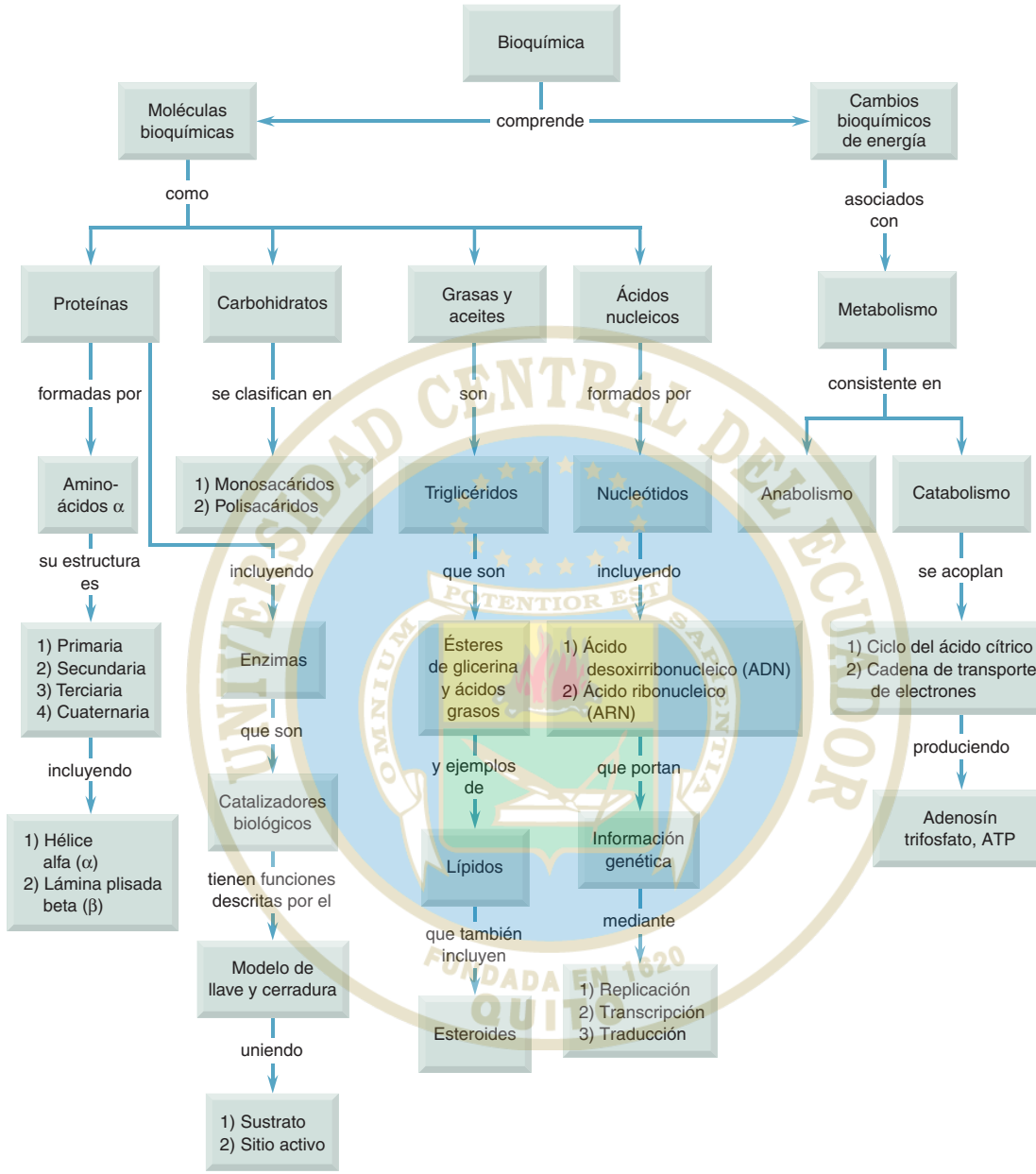
Conceptos clave para el capítulo 22



Resumen de conceptos clave del capítulo 23



Resumen de conceptos clave del capítulo 24

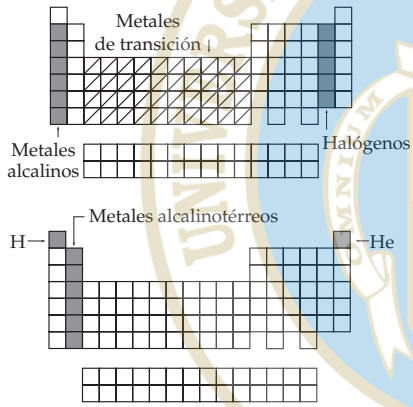


Respuestas a problemas seleccionados

Capítulo 1

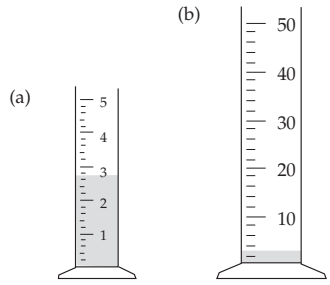
1.1 (a) Cd; (b) Sb; (c) Am **1.2** (a) plata; (b) rodio; (c) renio; (d) cesio; (e) argón; (f) arsénico **1.3** (a) Ti, metal; (b) Te, semimetal; (c) Se, no metal; (d) Sc, metal; (e) At, semimetal; (f) Ar, no metal **1.4** cobre (Cu), plata (Ag) y oro (Au) **1.5** (a) 3.72×10^{-10} m; (b) 1.5×10^{11} m **1.6** (a) microgramo; (b) decímetro; c) picosegundo; (d) kiloampere; (e) milimol **1.7** 37.0 °C; 310.2 K **1.8** (a) 195 K; (b) 316 °F; (c) 215 °F **1.9** 2.212 g/cm^3 **1.10** 6.32 mL **1.11** Los resultados son precisos y exactos. **1.12** (a) 5 cifras significativas; (b) 6 cifras significativas; (c) 1, 2, 3 o 4 cifras significativas; (d) 3 cifras significativas; (e) 18 es un número exacto; (f) 1 cifra significativa; (g) 4 cifras significativas; (h) 3 o 4 cifras significativas **1.13** (a) 3.774 L; (b) 255 K; (c) 55.26 kg **1.14** (a) 24.612 g; (b) 1.26×10^3 g/L; (c) 41.1 mL **1.15** 32.6 °C **1.16** (a) Cálculo: 1947 °F; (b) Cálculo: 6×10^{-11} cm^3 **1.17** 8.88 g; 0.313 onzas **1.18** 2.52 cm^3; 4.45×10^{23} C átomos. **1.19** 300 g

Problemas de conceptos clave **1.20**



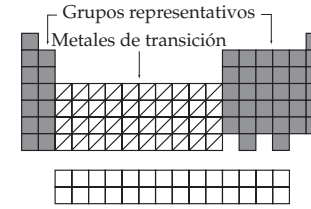
1.22 rojo-gas; azul-42; verde-sodio **1.24** (a) buena precisión, mala exactitud; (b) buena precisión, buena exactitud; (c) mala precisión, mala exactitud

1.26

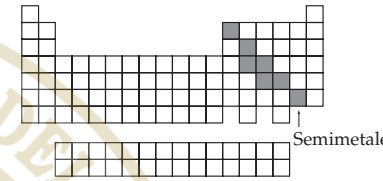


Con la probeta graduada de 5 mL se obtienen mediciones más exactas. ***Problemas por secciones*** **1.28** Al presente se conocen 114 elementos. Unos 90 existen en la naturaleza. **1.30** Hay 18 grupos en la tabla periódica. Se nombran de la siguiente manera: 1A, 2A, 3B, 4B, 5B, 6B, 7B, 8B (tres grupos), 1B, 2B, 3A, 4A, 5A, 6A, 7A, 8A.

1.32



1.34



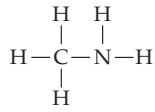
1.36 Li, Na, K, Rb y Cs **1.38** F, Cl, Br y I **1.40** (a) Gd; (b) Ge; (c) Tc; (d) As **1.42** (a) teluro; (b) renio; (c) berilio; (d) argón; (e) plutonio **1.44** (a) Sn es estaño; Ti es titanio. (b) Mn es manganeso; Mg es magnesio. (c) K es potasio; Po es polonio. (d) El símbolo del helio es He. **1.46** La masa mide la materia en un objeto, mientras que el peso mide la atracción de la gravedad sobre un objeto, en la Tierra u otro cuerpo celeste. **1.48** (a) kilogramo, kg; (b) metro, m; (c) kelvin, K; (d) metro cúbico, m^3 **1.50** El grado Celsius es mayor que el grado Fahrenheit en un factor de 9/5. **1.52** El volumen de un decímetro cúbico (dm^3) y de un litro (L) son iguales. **1.54** (a) es exacta; (b) y (c) no son exactas. **1.56** cL es centilitro (10^{-2} L) **1.58** 1×10^9 pg/mg; 3.5×10^4 pg/35 ng **1.60** (a) 5 pm $= 5 \times 10^{-10}$ cm $= 5 \times 10^{-3}$ nm; (b) 8.5 cm^3 $= 8.5 \times 10^{-6}$ m^3 $= 8.5 \times 10^3$ mm^3; (c) 65.2 mg $= 0.0652$ g $= 6.52 \times 10^{10}$ pg **1.62** (a) 6 cifras significativas; (b) 6 cifras significativas; (c) 4 cifras significativas; (d) 3 cifras significativas; (e) 2, 3, 4 o 5 cifras significativas; (f) 5 cifras significativas **1.64** 3.6665 $\times 10^6$ m^3. **1.66** (a) 4.5332×10^2 mg; (b) 4.21×10^{-5} mL; (c) 6.67×10^5 g **1.68** (a) 3.567×10^4 o 35,670 m (4 cifras significativas), 35,670.1 m (6 cifras significativas); (b) 69 g (2 cifras significativas), 68.5 g (3 cifras significativas); (c) 4.99×10^3 cm (3 cifras significativas); (d) 2.3098×10^{-4} kg (5 cifras significativas) **1.70** (a) 10.0; (b) 26; (c) 0.039; (d) 5526; (e) 87.6; (f) 13 **1.72** (a) 110 g; (b) 443.2 m; (c) 7.6181×10^{12} m^2 **1.74** (a) 43,560 pies^3; (b) 3.92×10^8 acre-pie **1.76** (a) 2000 mg/L; (b) 2000 mg/mL; (c) 2 g/L; (d) 2000 ng/mL; (e) 10 g **1.78** 0.61 cm/instante **1.80** 103.8 °F; 72.0 °F **1.82** 3422 °C; 3695 K **1.84** (a) 1.021 °E/°C; (b) 0.5675 °E/°F; (c) punto de fusión de H_2O = 119.8 °E; punto de ebullición de H_2O = 222.0 °E; (d) 157.6 °E; (e) Como la temperatura externa es de 50.0 °F, usaría un suéter o una chamarra ligera. **1.86** 0.18 cm^3; 162,000 cm^3 **1.88** 11 g/cm^3 **1.90** 2.33 g/cm^3

Problemas del capítulo **1.92** (a) Se; (b) Re; (c) Co; (d) Rh **1.94** pf = 801 °C = 1474 °F; p eb = 1413 °C = 2575 °F **1.96** 75.85 mL **1.98** 2.162×10^{10} L **1.100** (a) 0.95861 g/mL; (b) 4047 m^2; (c) 1400 kg; (d) 140 kg; (e) 792 Cal de la grasa **1.102** (a) 200 chocolates; (b) 3.3 mL; (c) 26 Cal/chocolate; (d) 51% **1.104** Las escalas Celsius y Fahrenheit se "cruzan" en −40 °C (−40 °F). **1.106** 34.1 °C **1.108** 45.9 g **1.110** (a) un metal; (b) indio; (c) 5.904 g/cm^3; (d) 355 °G

Capítulo 2

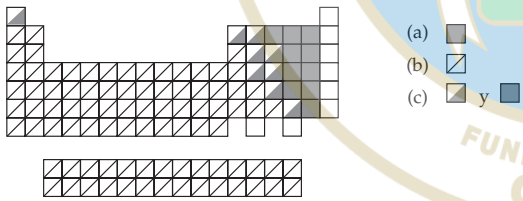
2.1 3/2 **2.2** 2×10^4 átomos de Au **2.3** ~40 veces **2.4** 34 p, 34 e^- y 41 n **2.5** $^{35}_{17}Cl$ tiene 18 n; $^{37}_{17}Cl$ tiene 20 n **2.6** $^{109}_{47}Ag$ **2.7** 63.55 uma **2.8** 2.04×10^{22} átomos de Cu

2.9



2.10 $C_5H_{11}NO_2S$ **2.11** (b) representa un conjunto de moléculas de peróxido de hidrógeno (H_2O_2). **2.12** $C_9H_{13}NO_3$ **2.13** (a) iónico; (b) molecular; (c) molecular; (d) iónico **2.14** (a) representa un compuesto iónico, porque no están presentes moléculas discretas; (b) representa un compuesto molecular, porque hay moléculas discretas. **2.15** (a) El HF es un ácido. En agua, el HF se disocia formando $H^+(ac)$; (b) El $Ca(OH)_2$ es una base. En agua, el $Ca(OH)_2$ se disocia y produce $OH^-(ac)$; (c) el LiOH es una base. En agua, el LiOH se disocia formando $OH^-(ac)$. (d) El HCN es un ácido. En agua, el HCN se disocia para producir $H^+(ac)$. **2.16** (a) fluoruro de cesio; (b) óxido de potasio; (c) óxido de cobre(II); (d) sulfuro de bario; (e) bromuro de berilio **2.17** (a) VCl_3; (b) MnO_2; (c) CuS; (d) Al_2O_3 **2.18** rojo-sulfuro de potasio, K_2S; verde-yoduro de estroncio, SrI_2; azul-óxido de galio, Ga_2O_3 **2.19** (a) tricloruro de nitrógeno; (b) hexaóxido de tetrafósforo; (c) difluoruro de diazufre; (d) dióxido de selenio **2.20** (a) S_2Cl_2; (b) ICl; (c) NI_3 **2.21** (a) pentacloruro de fósforo; (b) monóxido de dinitrógeno **2.22** (a) hipoclorito de calcio; (b) tiosulfato de plata(I), o tiosulfato de plata; (c) dihidrogenfosfato de sodio; (d) nitrato de estaño(II); (e) acetato de plomo (IV); (f) sulfato de amonio **2.23** (a) Li_3PO_4; (b) $Mg(HSO_4)_2$; (c) $Mn(NO_3)_2$; (d) $Cr_2(SO_4)_3$ **2.24** Sólo el $CaCl_2$ es consistente con el dibujo 1. Tanto (a), LiBr, como (b), $NaNO_2$, son consistentes con el dibujo 2. **2.25** (a) ácido peryódico; (b) ácido bromoso; (c) ácido crómico **2.26** La imagen obtenida con un microscopio de barrido y filtración cuántica es una gráfica tridimensional de datos, generada en computadora, que usa la corriente de filtración cuántica para reproducir la percepción de profundidad. ***Problemas de conceptos clave*** **2.28** (d) **2.30** (a) $C_3H_7NO_2$; (b) $C_2H_6O_2$; (c) $C_2H_4O_2$

2.32



Problemas por secciones **2.34** La ley de la conservación de la masa, en función de la teoría atómica de Dalton, indica que las reacciones químicas sólo ordenan la forma en la cual se combinan los átomos; los átomos mismos no cambian. La ley de las propiedades definidas, en términos de la teoría atómica de Dalton, establece que la combinación química de elementos para formar sustancias diferentes ocurre cuando se unen átomos en relaciones pequeñas de números enteros.

2.36

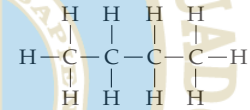
$$\frac{\text{Relación de masas C : H en benceno}}{\text{Relación de masas C : H en etano}} = \frac{12}{4.00} = \frac{3}{1}$$

$$\frac{\text{Relación de masas C : H en benceno}}{\text{Relación de masas C : H en etileno}} = \frac{12}{6.0} = \frac{2}{1}$$

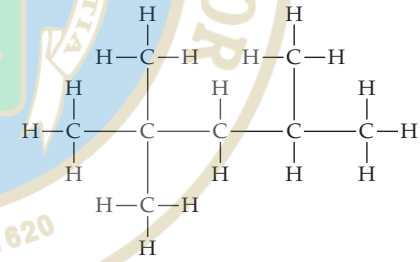
$$\frac{\text{Relación de masas C : H en etileno}}{\text{Relación de masas C : H en etano}} = \frac{6.0}{4.00} = \frac{3}{2}$$

2.38 (a) benceno, CH; etano, CH_3; etileno, CH_2; (b) Estas relaciones son consistentes con sus fórmulas actuales. **2.40** (a) 1.01 g. El resultado es numéricamente igual a la masa atómica del H en gramos. (b) 16.0 g. El resultado es numéricamente igual a la masa atómica del O en gramos. **2.42** 1 Zn/1 S **2.44** El número atómico es igual al número de protones. El número de masa es igual a la suma de protones y neutrones. **2.46** Los átomos del mismo elemento que tienen diferente número de neutrones se conocen como isótopos. **2.48** El subíndice que indica el número atómico de un átomo con frecuencia se omite del símbolo del isótopo, porque se puede ver con facilidad el número atómico en la tabla periódica. **2.50** (a) carbono, C; (b) argón, Ar; (c) vanadio, V **2.52** (a) $^{220}_{86}Rn$; (b) $^{210}_{84}Po$; (c) $^{197}_{79}Au$ **2.54** (a) 7 p, 7 e^-, 8 n; (b) 27 p, 27 e^-, 33 n; (c) 53 p, 53 e^-, 78 n; (d) 58 p, 58 e^-, 84 n. **2.56** (a) $^{24}_{12}Mg$, magnesio; (b) $^{58}_{28}Ni$, níquel; (c) $^{104}_{46}Pd$, paladio; (d) $^{183}_{74}W$, tungsteno **2.58** 10.8 uma **2.60** 25.982 uma para ^{26}Mg **2.62** (a) heterogénea; (b) heterogénea; (c) homogénea; (d) homogénea (heterogénea si contiene burbujas de CO_2) **2.64** Un átomo es la partícula más pequeña que conserva las propiedades químicas de un elemento. Una molécula es lo que resulta cuando se unen dos o más átomos por enlaces covalentes. H y O son átomos, H_2O es una molécula de agua. **2.66** Un enlace covalente se forma cuando dos átomos comparten varios (generalmente dos) de sus electrones. Un enlace iónico se forma con una transferencia completa de uno o más electrones de un átomo a otro. Los enlaces C–H, en el metano (CH_4), son covalentes. El enlace en el NaCl (Na^+Cl^-) es iónico. **2.68** Los símbolos de los elementos tienen una o dos letras. Si el símbolo del elemento cuenta con dos letras, la primera es mayúscula y la segunda es minúscula. CO representa el carbono y el oxígeno en el monóxido de carbono. **2.70** (a) 4 p, 2 e^-; (b) 37 p, 36 e^-; (c) 34 p, 36 e^-; (d) 79 p, 76 e^- **2.72** C_3H_8O

2.74



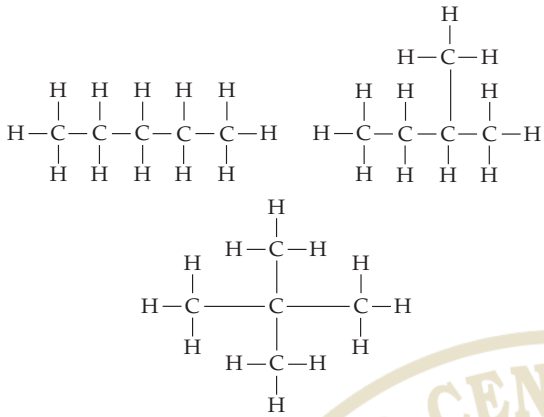
2.76



2.78 (a) ácido; (b) base; (c) ácido; (d) base; (e) ácido **2.80** (a) I^-; (b) principalmente $H_2PO_4^-$; (c) principalmente HCO_3^- **2.82** (a) KCl; (b) $SnBr_2$; (c) CaO; (d) $BaCl_2$; (e) AlH_3 **2.84** (a) ion bario; (b) ion cesio; (c) ion vanadio(III); (d) ion hidrogencarbonato; (e) ion amonio; (f) ion níquel(II); (g) ion nitrito; (h) ion clorito; (i) ion manganeso(II); (j) ion perclorato **2.86** (a) SO_3^{2-}; (b) PO_4^{3-}; (c) Zr^{4+}; (d) CrO_4^{2-}; (e) $CH_3CO_2^-$; (f) $S_2O_3^{2-}$ **2.88** (a) cianuro de cinc(II); (b) nitrito de hierro(III); (c) sulfato de titanio(IV); (d) fosfato de estaño(II); (e) sulfuro de mercurio(I); (f) óxido de manganeso(IV); (g) peryodato de potasio; (h) acetato de cobre(II) **2.90** (a) Na_2SO_4; (b) $Ba_3(PO_4)_2$; (c) $Ga_2(SO_4)_3$ ***Problemas del capítulo*** **2.92** 72.6 uma **2.94** (a) bromato de sodio; (b) ácido fosfórico; (c) ácido fosforoso; (d) óxido de vanadio(V) **2.96** Para NH_3, 0.505 g de H; Para N_2H_6, 0.337 g de H **2.98** TeO_4^{2-}, telurato; TeO_3^{2-}, telurito. TeO_4^{2-} y TeO_3^{2-} son análogos al SO_4^{2-} y SO_3^{2-}. **2.100** (a) I^-; (b) Au^{3+}; (c) Kr **2.102** 39.9641 uma **2.104** (a) ^{40}Ca; (b) No hay suficiente información; varios isótopos diferentes pueden tener 63 neutrones. (c) $^{56}Fe^{3+}$; (d) Se^{2-} **2.106** $^1H^{35}Cl$ tiene 18 p, 18 n, 18 e^-; $^1H^{37}Cl$ tiene 18 p, 20 n, 18 e^-; $^2H^{35}Cl$ tiene 18 p, 19 n, 18 e^-; $^2H^{37}Cl$ tiene 18 p, 21 n, 18 e^-;

$^3H^{35}Cl$ tiene 18 p, 20 n, 18 e^-; $^3H^{37}Cl$ tiene 18 p, 22 n, 18 e^- **2.108** (a) $MgCl_2$, cloruro de magnesio; (b) CaO, óxido de calcio; (c) Li_3N, nitruro de litio; (d) Al_2O_3, óxido de aluminio

2.110



2.112 151.165 uma **2.114** (a) un compuesto molecular; (b) $C_9H_8O_4$ **2.116** 65.91

Capítulo 3

3.1 $2\ NaClO_3 \rightarrow 2\ NaCl + 3\ O_2$ **3.2** (a) $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\ C_2H_6O + 2\ CO_2$; (b) $6\ CO_2 + 6\ H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2$ (c) $4\ NH_3 + Cl_2 \rightarrow N_2H_4 + 2\ NH_4Cl$ **3.3** $3\ A_2 + 2\ B \rightarrow 2\ BA_3$ **3.4** (a) 159.7 uma; (b) 98.1 uma; (c) 192.1 uma; (d) 334.4 uma **3.5** $Fe_2O_3(s) + 3\ CO(g) \rightarrow 2\ Fe(s) + 3\ CO_2(g)$; 1.50 mol CO **3.6** $C_5H_{11}NO_2S$; 149.24 uma **3.7** 2.77×10^{-3} mol; 1.67×10^{21} moléculas **3.8** 3.33 g $C_4H_6O_3$; 5.87 g $C_9H_8O_4$; 1.96 g $C_2H_4O_2$ **3.9** 63% **3.10** 4220 g **3.11** El Li_2O es el reactivo limitante; 41 kg H_2O **3.12** 921 g CO_2 **3.13** (a) $A + B_2 \rightarrow AB_2$. A es el reactivo limitante. (b) 1.0 mol de AB_2 **3.14** (a) 0.025 mol; (b) 1.62 mol **3.15** (a) 25.0 g; (b) 67.6 g **3.16** 690 mL **3.17** 1 g **3.18** 0.656 M **3.19** Diluir 6.94 mL de 18.0 M H_2SO_4 en el agua suficiente para obtener 250.0 mL de disolución. **3.20** 10.0 mL **3.21** 5.47×10^{-2} M **3.22** 0.758 M **3.23** Como los dos volúmenes son iguales y las concentraciones son proporcionales al número de iones de soluto, $[OH^-] = 0.67$ M. **3.24** CH_4N; 39.9% C, 13.4% H, 46.6% N **3.25** $MgCO_3$ **3.26** C, 37.5% H, 4.21%, O, 58.3% **3.27** $C_{10}H_{20}O$ **3.28** $C_5H_{10}O_5$ **3.29** (a) B_2H_6; (b) $C_3H_6O_3$ **3.30** los supuestos de que (i) las moléculas de aceite son cubos diminutos, (ii) la capa de aceite tiene una molécula de espesor, (iii) la masa molecular de 200 para el aceite **3.31** 2.3×10^{23} moléculas/mol

Problemas de conceptos clave **3.32** caja (b) **3.34** 0.004 mol CO_2; 0.0025 mol H_2O **3.36** $C_{17}H_{18}F_3NO$; 309.36 uma **3.38** (a) $A_2 + 3\ B_2 \rightarrow 2\ AB_3$; B_2 es el reactivo limitante. (b) 2/3 mol AB_3

Problemas por secciones **3.40** La ecuación (b) está balanceada; (a) no está balanceada. **3.42** (a) $Mg + 2\ HNO_3 \rightarrow H_2 + Mg(NO_3)_2$; (b) $CaC_2 + 2\ H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$; (c) $2\ S + 3\ O_2 \rightarrow 2\ SO_3$; (d) $UO_2 + 4\ HF \rightarrow UF_4 + 2\ H_2O$ **3.44** Hg_2Cl_2: 472.1 uma; $C_4H_8O_2$: 88.1 uma; CF_2Cl_2: 120.9 uma **3.46** (a) 47.88 g; (b) 159.81 g; (c) 200.59 g; (d) 18.02 g **3.48** 5.0 mol **3.50.** 0.867 mol **3.52** 119 uma **3.54** 1.97×10^{-3} mol de $FeSO_4$; 1.19×10^{21} átomos de Fe(II) **3.56** 6.44×10^{-4} mol; 3.88×10^{20} moléculas **3.58** (a) 0.14 mol; (b) 0.0051 mol; (c) 2.7×10^{-3} mol **3.60** 166.8 kg **3.62** (a) $2\ Fe_2O_3 + 3\ C \rightarrow 4\ Fe + 3\ CO_2$; (b) 4.93 mol C; (c) 59.2 g C **3.64** (a) $2\ Mg + O_2 \rightarrow 2\ MgO$; (b) 16.5 g O_2, 41.5 g MgO; (c) 38.0 g Mg, 63.0 g MgO **3.66** (a) $2\ HgO \rightarrow 2\ Hg + O_2$; (b) 42.1 g Hg, 3.36 g O_2; (c) 451 g HgO **3.68** AgCl **3.70** 15.8 g de NH_3; sobran 83.3 g de N_2 **3.72** 5.22 g $C_2H_4Cl_2$ **3.74** 0.526 L de CO_2; el reactivo limitante es $CaCO_3$. **3.76** 3.2 g **3.78** 86.8% **3.80** (a) 0.0420 mol; (b) 0.12 mol **3.82** 160 mL **3.84** 0.0685 M **3.86** Na^+, 0.147 M; Ca^{2+}, 0.002 98 M; K^+, 0.004 02 M; Cl^-, 0.157 M **3.88** 1.71 M **3.90** 15.5 g **3.92** 57.2 mL **3.94** 20.0% C; 6.72% H; 46.6% N; 26.6% O **3.96** SnF_2 **3.98** C_7H_8 **3.100** 13,000 uma **3.102** El disilano es Si_2H_6. ***Problemas del capítulo*** **3.104** (a) 39.99% C, 6.713% H, 53.27% O; (b) 2.055% H, 32.70% S, 65.25% O; (c) 24.75% K, 34.77% Mn, 40.51% O; (d) 45.89% C, 2.751% H, 7.647% N, 26.20% O, 17.51% S **3.106** (a) $SiCl_4 + 2\ H_2O \rightarrow SiO_2 + 4\ HCl$; (b) $P_4O_{10} + 6\ H_2O \rightarrow 4\ H_3PO_4$; (c) $CaCN_2 + 3\ H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2\ NH_3$;(d) $3\ NO_2 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_3 + NO$ **3.108** $C_{10}H_{10}Fe$ **3.110** Na^+, 0.295 M; Li^+, 0.0406 M; SO_4^{2-}, 0.0590 M; PO_4^{3-}, 0.0725 M **3.112** La espectrometría de masas con alta resolución es capaz de medir la masa de moléculas con determinada composición isotópica. **3.114** 18.1 lb **3.116** $C_3H_{12}N_2Cl_2$ **3.118** La fórmula empírica es $C_7H_6O_3$; la fórmula molecular es $C_7H_6O_3$. **3.120** 0.63 g de ácido benzoico y 0.37 g de ácido gálico **3.122** 4.4 g Fe_2O_3; 5.6 g FeO **3.124** $C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2 \rightarrow 6\ CO_2 + 6\ H_2O$; 97.2 g CO_2, 56.1 L CO_2 **3.126** (a) 79.91% Cu, 20.1% S; (b) Cu_2S; (c) 4.2×10^{22} Cu^+ iones/cm^3 **3.128** 5.32 g PCl_3; 4.68 g PCl_5 **3.130** La relación de masas de NH_4NO_3 a $(NH_4)_2HPO_4$ en la mezcla es 2 a 1. **3.132** (a) 80 uma; Br; (b) 64 uma; Cu

Capítulo 4

4.1 (a) precipitación; (b) redox; (c) neutralización ácido-base **4.2** 0.675 M **4.3** A_2Y es el electrolito más fuerte, porque está totalmente disociado en iones. A_2X es el electrolito más débil, porque es el menos disociado.

4.4 (a) $2\ Ag^+(ac) + CrO_4^{2-}(ac) \rightarrow Ag_2CrO_4(s)$; (b) $2\ H^+(ac) + MgCO_3(s) \rightarrow H_2O(l) + CO_2(g) + Mg^{2+}(ac)$; (c) $Hg^{2+}(ac) + 2\ I^-(ac) \rightarrow HgI_2(s)$ **4.5** (a) $CdCO_3$, insoluble; (b) MgO, insoluble; (c) Na_2S, soluble; (d) $PbSO_4$, insoluble; (e) $(NH_4)_3PO_4$, soluble; (f) $HgCl_2$, soluble

4.6 (a) $Ni^{2+}(ac) + S^{2-}(ac) \rightarrow NiS(s)$; (b) $Pb^{2+}(ac) + CrO_4^{2-}(ac) \rightarrow PbCrO_4(s)$; (c) $Ag^+(ac) + Br^-(ac) \rightarrow AgBr(s)$; (d) $Zn^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac) \rightarrow ZnCO_3(s)$

4.7 $3\ CaCl_2(ac) + 2\ Na_3PO_4(ac) \rightarrow Ca_3(PO_4)_2(s) + 6\ NaCl(ac)$; $3\ Ca^{2+}(ac) + 2\ PO_4^{3-}(ac) \rightarrow Ca_3(PO_4)_2(s)$ **4.8** El precipitado es $Mg_3(PO_4)_2$ o $Zn_3(PO_4)_2$. **4.9** (a) $2\ Cs^+(ac) + 2\ OH^-(ac) + 2\ H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) \rightarrow 2\ Cs^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) + 2\ H_2O(l)$; $H^+(ac) + OH^-(ac) \rightarrow H_2O(l)$; (b) $Ca^{2+}(ac) + 2\ OH^-(ac) + 2\ CH_3CO_2H(ac) \rightarrow Ca^{2+}(ac) + 2\ CH_3CO_2^-(ac) + 2\ H_2O(l)$; $CH_3CO_2H(ac) + OH^-(ac) \rightarrow CH_3CO_2^-(ac) + H_2O(l)$

4.10 HY es el ácido más fuerte; HX es el ácido más débil.

4.11 (a) Cl 1−, Sn 4+; (b) O 2−, Cr 6+; (c) O 2−, Cl 1−, V 5+; (d) O 2−, V 3+; (e) O 2−, H 1+, N 5+; (f) O 2−, S 6+, Fe 2+

4.12 $2\ Cu^{2+}(ac) + 4\ I^-(ac) \rightarrow 2\ CuI(s) + I_2(ac)$; Cu^{2+} +2; I^- −1; CuI: Cu +1, I −1; I_2: 0; agente oxidante, Cu^{2+}; agente reductor, I^-

4.13 (a) Se oxida C. C es el agente reductor. El Sn en el SnO_2 se reduce. El SnO_2 es el agente oxidante. (b) El Sn^{2+} se oxida. El Sn^{2+} es el agente reductor. El Fe^{3+} se reduce. El Fe^{3+} es el agente oxidante. (c) El N del NH_3 se oxida. El NH_3 es el agente reductor. Cada O del O_2 se reduce. El O_2 es el agente oxidante. **4.14** (a) N. R.; (b) N. R.

4.15 Como B reduce a A^+, B está arriba de A en la serie de actividades. Como B no reduce a C^+, C está arriba de B en la serie de actividades. Por consiguiente, C debe estar arriba de A en la serie de actividades, y C reducirá a A^+. **4.16** A > D > B > C

4.17 $8\ H^+(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) + I^-(ac) \rightarrow 2\ Cr^{3+}(ac) + IO_3^-(ac) + 4\ H_2O(l)$ **4.18** $H_2O(l) + 2\ MnO_4^-(ac) + Br^-(ac) \rightarrow 2\ MnO_2(s) + BrO_3^-(ac) + 2\ OH^-(ac)$ **4.19** (a) $MnO_4^-(ac) \rightarrow MnO_2(s)$, $IO_3^-(ac) \rightarrow IO_4^-(ac)$; (b) $NO_3^-(ac) \rightarrow NO_2(g)$, $SO_2(ac) \rightarrow SO_4^{2-}(ac)$

4.20 $2\ NO_3^-(ac) + 8\ H^+(ac) + 3\ Cu(s) \rightarrow 3\ Cu^{2+}(ac) + 2\ NO(g) 4\ H_2O(l)$ **4.21** $4\ Fe(OH)_2(s) + 2\ H_2O(l) + O_2(g) \rightarrow 4\ Fe(OH)_3(s)$

4.22 1.98 M **4.23** $Pb(s) + PbO_2(s) + 2\ HSO_4^-(ac) + 2\ H^+(ac) \rightarrow$

$2\ PbSO_4(s) + 2\ H_2O(l)$ **4.24** Para que el proceso sea "verde", hay que buscar un disolvente que sea seguro, no tóxico, no contaminante y renovable. Un disolvente "verde" excelente sería el H_2O. ***Problemas de conceptos clave*** **4.26** En el precipitado hay dos cationes (esferas azules) por cada anión (esferas verdes), así que el anión debe tener la carga 2− y el catión, la carga 1+, para que el precipitado sea de carga neutra. El catión tiene que ser Ag^+, porque todas las sales de Na^+ son solubles. El Ag_2CrO_4 y el Ag_2CO_3 son insolubles, por lo que pueden dar el resultado observado. **4.28** La concentración de NaOCl es de 0.040 M. 67% de la disolución de I^- en la bureta debe agregarse al matraz para que reaccione con todo el OCl^-. **4.30** (a) No reaccionan. (b) Habría una reacción. (c) Habría una reacción. ***Problemas por secciones*** **4.32** (a) precipitación; (b) redox; (c) neutralización ácido-base **4.34** (a) $Hg^{2+}(ac) + 2\ I^-(ac) \rightarrow HgI_2(s)$ (b) $2\ HgO(s) \xrightarrow{\text{Calor}} + 2\ Hg(l) + O_2(g)$ (c) $H_3PO_4(ac) + 3\ OH^-(ac) \rightarrow PO_4^{3-}(ac) + 3\ H_2O(l)$ **4.36** El $Ba(OH)_2$ es soluble en disolución acuosa; se disocia en $Ba^{2+}(ac)$ y $2\ OH^-(ac)$ y conduce la electricidad. El H_2SO_4 se disocia en $H^+(ac)$ y $HSO_4^-(ac)$ y conduce la electricidad. Cuando se mezclan disoluciones molares iguales de $Ba(OH)_2$ y H_2SO_4, se forma el $BaSO_4$ insoluble, junto con dos moléculas de H_2O. En agua, el $BaSO_4$ no produce una cantidad apreciable de iones; por lo tanto, la mezcla no conduce la electricidad. **4.38** (a) fuerte; (b) débil; (c) fuerte; (d) fuerte; (e) débil; (f) no electrolito **4.40** (a) 2.25 M; (b) 1.42 M **4.42** (a) insoluble; (b) soluble; (c) insoluble; (d) insoluble **4.44** (a) No se formará precipitado; (b) Precipitará $Fe(OH)_2(s)$; (c) No se formará precipitado; (d) No se formará precipitado. **4.46** (a) $Pb(NO_3)_2(ac) + Na_2SO_4(ac) \rightarrow PbSO_4(s) + 2\ NaNO_3(ac)$; (b) $3\ MgCl_2(ac) + 2\ K_3PO_4(ac) \rightarrow Mg_3(PO_4)_2(s) + 6\ KCl(ac)$; (c) $ZnSO_4(ac) + Na_2CrO_4(ac) \rightarrow ZnCrO_4(s) + Na_2SO_4(ac)$**4.48** Agregar $HCl(ac)$; precipitará selectivamente $AgCl(s)$. **4.50** Cs^+ y/o NH_4^+ **4.52** Se agrega la disolución a un metal activo, como magnesio. Las burbujas de H_2 gaseoso indican la presencia de un ácido. **4.54** (a) $2\ H^+(ac) + 2\ ClO_4^-(ac) + Ca^{2+}(ac) + 2\ OH^-(ac) \rightarrow Ca^{2+}(ac) + 2\ ClO_4^-(ac) + 2\ H_2O(l)$; (b) $CH_3CO_2H(ac) + Na^+(ac) + OH^-(ac) \rightarrow CH_3CO_2^-(ac) + Na^+(ac) + H_2O(l)$ **4.56** (a) $H^+(ac) + OH^-(ac) \rightarrow H_2O(l)$; (b) $H^+(ac) + OH^-(ac) \rightarrow H_2O(l)$ **4.58** mejores agentes reductores, abajo a la izquierda; mejores agentes oxidantes, arriba a la derecha de la tabla periódica (excluyendo a los gases nobles) **4.60** (a) gana electrones; (b) pierde electrones; (c) pierde electrones; (d) gana electrones **4.62** (a) NO_2: O 2−, N 4+; (b) SO_3: O 2−, S 6+; (c) $COCl_2$: O 2−, Cl 1−, C 4+; (d) CH_2Cl_2: Cl 1−, H 1+, C 0; (e) $KClO_3$: O 2−, K 1+, Cl 5+; (f) HNO_3: O 2−, H 1+, N 5+ **4.64** (a) ClO_3^-: O 2−, Cl 5+; (b) SO_3^{2-}: O 2−, S 4+; (c) $C_2O_4^{2-}$: O 2−, C 3+; (d) NO_2^-: O 2−, N 3+; (e) BrO^-: O 2−, Br 1+; (f) AsO_4^{3-}: O 2−, As 5+ **4.66** (a) Se oxida el Ca(s); se reduce $Sn^{2+}(ac)$; no es reacción redox **4.68** N. R.; (b) N. R.; (c) N. R.; (d) $Au^{3+}(ac) + 3\ Ag(s) \rightarrow 3\ Ag^+(ac) + Au(s)$ **4.70** (a) A > B > C > D; (b) (1) N. R.; (2) N. R. **4.72** (a) reducción; (b) oxidación; (c) oxidación; (d) reducción **4.74** (a) $3\ e^- + 4\ H^+(ac) + NO_3^-(ac) \rightarrow NO(g) + 2\ H_2O(l)$; (b) $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(ac) + 2\ e^-$; (c) $Ti^{3+}(ac) + 2\ H_2O(l) \rightarrow TiO_2(s) + 4\ H^+(ac) + e^-$; (d) $Sn^{4+}(ac) + 2\ e^- \rightarrow Sn^{2+}(ac)$ **4.76** (a) oxidación: $Te(s) \rightarrow TeO_2(s)$, reducción: $NO_3^-(ac) \rightarrow NO(g)$; (b) oxidación: $Fe^{2+}(ac) \rightarrow Fe^{3+}(ac)$, reducción: $H_2O_2(ac) \rightarrow H_2O(l)$ **4.78** (a) $14\ H^+(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+}(ac) + 7\ H_2O(l)$; (b) $4\ H_2O(l) + CrO_4^{2-}(ac) + 3\ e^- \rightarrow Cr(OH)_4^-(ac) + 4\ OH^-(ac)$; (c) $Bi^{3+}(ac) + 6\ OH^-(ac) \rightarrow BiO_3^-(ac) + 3\ H_2O(l) + 2\ e^-$; (d) $H_2O(l) + ClO^-(ac) + 2\ e^- \rightarrow Cl^-(ac) + 2\ OH^-(ac)$ **4.80** (a) $H_2O(l) + 2\ MnO_4^-(ac) + 3\ IO_3^-(ac) \rightarrow 2\ MnO_2(s) + 3\ IO_4^-(ac) + 2\ OH^-(ac)$; (b) $2\ Cu(OH)_2(s) + N_2H_4(ac) \rightarrow 2\ Cu(s) + 4\ H_2O(l) + N_2(g)$; (c) $3\ Fe(OH)_2(s) + 4\ H_2O(l) + CrO_4^{2-}(ac) \rightarrow 3\ Fe(OH)_3(s) + Cr(OH)_4^-(ac) + OH^-(ac)$; (d) $ClO_4^-(ac) + 2\ H_2O_2(ac) \rightarrow ClO_2^-(ac) + 2\ H_2O(l) + 2\ O_2(g)$ **4.82** (a) $Zn(s) + 2\ VO^{2+}(ac) + 4\ H^+(ac) \rightarrow Zn^{2+}(ac) + 2\ V^{3+}(ac) + 2\ H_2O(l)$; (b) $2\ H^+(ac) + Ag(s) + NO_3^-(ac) \rightarrow Ag^+(ac) + NO_2(g) + H_2O(l)$; (c) $3\ Mg(s) + 16\ H^+(ac) + 2\ VO_4^{3-}(ac) \rightarrow 3\ Mg^{2+}(ac) + 2\ V^{2+}(ac) + 8\ H_2O(l)$; (d) $6\ H^+(ac) + IO_3^-(ac) + 8\ I^-(ac) \rightarrow 3\ I_3^-(ac) + 3\ H_2O(l)$ **4.84** 0.670 g I_2 **4.86** 0.134 M **4.88** 80.32% **4.90** 0.101% ***Problemas del capítulo*** **4.92** (a) $4[Fe(CN)_6]^{3-}(ac) + N_2H_4(ac) + 4\ OH^-(ac) \rightarrow 4[Fe(CN)_6]^{4-}(ac) + N_2(g) + 4\ H_2O(l)$; (b) $SeO_3^{2-}(ac) + Cl_2(g) + 2\ OH^-(ac) \rightarrow SeO_4^{2-}(ac) + 2\ Cl^-(ac) + H_2O(l)$; (c) $2\ CoCl_2(ac) + H_2O(l) + HO_2^-(ac) + 3\ OH^-(ac) \rightarrow 2\ Co(OH)_3(s) + 4\ Cl^-(ac)$ **4.94** (a) C_2H_6: H 1+, C 3−; (b) $Na_2B_4O_7$: O 2−, Na 1+, B 3+; (c) Mg_2SiO_4: O 2−, Mg 2+, Si 4+ **4.96** (a) C > A > D > B; (b) (1) se efectuará $A^+ + C \rightarrow A + C^+$; (2) no se efectuará $A^+ + B \rightarrow A + B^+$ **4.98** $K_{ps} = [Mg^{2+}][F^-]^2 = 7.0 \times 10^{-11}$ **4.100** (a) Agregar HCl: $Hg_2^{2+}(ac) + 2\ Cl^-(ac) \rightarrow Hg_2Cl_2(s)$; (b) Agregar H_2SO_4: $Pb^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac) \rightarrow PbSO_4(s)$; (c) Agregar Na_2CO_3: $Ca^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac) \rightarrow CaCO_3(s)$; (d) Agregar Na_2SO_4: $Ba^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac) \rightarrow BaSO_4(s)$ **4.102** (a) $2\ Mn(OH)_2(s) + H_2O_2(ac) \rightarrow 2\ Mn(OH)_3(s)$; (b) $4\ H^+(ac) + 3\ MnO_4^{2-}(ac) \rightarrow MnO_2(s) + 2\ MnO_4^-(ac) + 2\ H_2O(l)$; (c) $8\ I^-(ac) + IO_3^-(ac) + 6\ H^+(ac) \rightarrow 3\ I_3^-(ac) + 3\ H_2O(l)$; (d) $2\ H_2O(l) + 2\ P(s) + 3\ PO_4^{3-}(ac) + OH^-(ac) \rightarrow 5\ HPO_3^{2-}(ac)$ **4.104** (a) $20\ H^+(ac) + S_4O_6^{2-}(ac) + 6\ Al(s) \rightarrow 4\ H_2S(ac) + 6\ Al^{3+}(ac) + 6\ H_2O(l)$; (b) $14\ H^+(ac) + 6\ S_2O_3^{2-}(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) \rightarrow 3\ S_4O_6^{2-}(ac) + 2\ Cr^{3+}(ac) + 7\ H_2O(l)$; (c) $18\ H_2O(l) + 14\ ClO_3^-(ac) + 3\ As_2S_3(s) \rightarrow 14\ Cl^-(ac) + 6\ H_2AsO_4^-(ac) + 9\ HSO_4^-(ac) + 15\ H^+(ac)$; (d) $3\ H_2O(l) + 7\ IO_3^-(ac) + 6\ Re(s) \rightarrow 7\ I^-(ac) + 6\ ReO_4^-(ac) + 6\ H^+(ac)$; (e) $26\ H^+(ac) + 30\ HSO_4^-(ac) + As_4(s) + 10\ Pb_3O_4(s) \rightarrow 4\ H_2AsO_4^-(ac) + 30\ PbSO_4(s) + 24\ H_2O(l)$; (f) $3\ HNO_2(ac) \rightarrow NO_3^-(ac) + 2\ NO(g) + H_2O(l) + H^+(ac)$ **4.106** 3.06 *g* Cu_2O; 7.44 g CuO ***Problemas de conceptos múltiples*** **4.108** 6.5 g $Ba(OH)_2$; 3.5 g NaOH **4.110** (a) $BaSO_4(s)$ y $AgCl(s)$; (b) 150 g $BaCl_2$, 50 g NaCl, 50 g KNO_3 **4.112** (a) $14\ H^+(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) + 6\ Cr^{2+}(ac) \rightarrow 8\ Cr^{3+}(ac) + 7\ H_2O(l)$; (b) K^+, 0.0833 M; NO_3^-, 0.617 M; H^+, 0.183 M; $Cr_2O_7^{2-}$, 0.0250 M; Cr^{3+}, 0.133 M **4.114** (a)(1) $3\ Cu(s) + 8\ H^+(ac) + 2\ NO_3^-(ac) \rightarrow 3\ Cu^{2+}(ac) + 2\ NO(g) + 4\ H_2O(l)$; (2) $2\ Cu^{2+}(ac) + 2\ SCN^-(ac) + H_2O(l) + HSO_3^-(ac) \rightarrow 2\ CuSCN(s) + HSO_4^-(ac) + 2\ H^+(ac)$; (3) $10\ Cu^+(ac) + 12\ H^+(ac) + 2\ IO_3^-(ac) \rightarrow 10\ Cu^{2+}(ac) + I_2(ac) + 6\ H_2O(l)$; (4) $I_2(ac) + 2\ S_2O_3^{2-}(ac) \rightarrow 2\ I^-(ac) + S_4O_6^{2-}(ac)$; (5) $2\ ZnNH_4PO_4 \rightarrow Zn_2P_2O_7 + H_2O + 2\ NH_3$; (b) 77.1% Cu; (c) 19.5% Zn

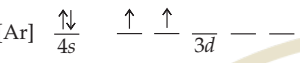
Capítulo 5

5.1 rayo gamma, 8.43×10^{18} Hz; onda de radar, 2.91×10^9 Hz **5.2** 2.93 m; 3.14×10^{-10} m **5.3** (b) tiene la mayor frecuencia. (b) representa el haz de luz más intenso. (b) representa luz azul. (a) representa luz roja. **5.4** 397.0 nm **5.5** 1875 nm **5.6** 820.4 nm **5.7** 1310 kJ/mol **5.8** IR, 77.2 kJ/mol; UV, 479 kJ/mol; rayos X, 2.18×10^4 kJ/mol **5.9** 2.34×10^{-38} m **5.10** 5×10^{-34} m

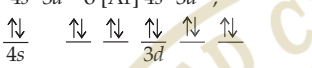
5.11

n	l	m_l	Orbital	Núm. de orbitales
5	0	0	5*s*	1
	1	−1, 0, +1	5*p*	3
	2	−2, −1, 0, +1, +2	5*d*	5
	3	−3, −2, −1, 0, +1, +2, +3	5*f*	7
	4	−4, −3, −2, −1, 0, +1, +2, +3, +4	5*g*	9

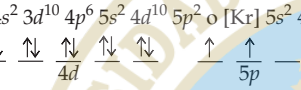
En el quinto nivel hay 25 orbitales posibles.
5.12 (a) 2*p*; (b) 4*f*; (c) 3*d* **5.13** (a) $n = 3$, $l = 0$, $m_l = 0$; (b) $n = 2$, $l = 1 m_l = -1, 0, +1$; (c) $n = 4$, $l = 2$, $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ **5.14** cuatro planos nodales **5.15** $n = 4$ y $l = 2$
5.16 1.31×10^3 kJ/mol **5.17** Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, La, Ce, Gd, Pt, Au, Ac, Th, Pa, U, Np, Cm **5.18** (a) Ti, $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^2$ o [Ar] $4s^2\ 3d^2$;



(b) Zn, $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}$ o [Ar] $4s^2\ 3d^{10}$;



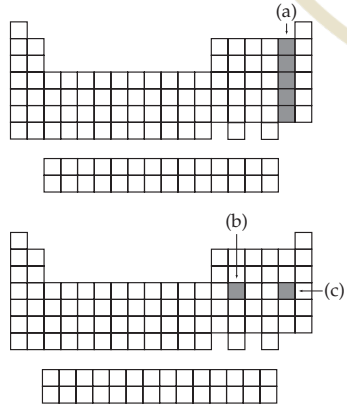
(c) Sn, $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^2$ o [Kr] $5s^2\ 4d^{10}\ 5p^2$;



(d) Pb, [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6p^2$ **5.19** Na^+, $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$; Cl^-, $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ **5.20** Ni **5.21** (a) Ba; (b) W; (c) Sn; (d) Ce
5.22 Los átomos excitados de mercurio en una bombilla fluorescente emiten fotones; algunos en la región visible, pero la mayoría en la región ultravioleta. Los fotones visibles aportan la luz que podemos ver; los fotones ultravioleta son invisibles a nuestros ojos. Para utilizar tal energía ultravioleta, las bombillas fluorescentes se cubren en el interior con un fósforo que absorbe fotones ultravioleta y reemite energía en forma de luz visible. **5.23** Las bombillas incandescentes convierten la energía eléctrica en luz con poca eficiencia (~5%); el 95% restante se desperdicia como calor. Las bombillas fluorescentes utilizan un fósforo para capturar lo que se desperdiciaría de otra manera, los fotones ultravioleta para producir luz visible. Por lo anterior, las bombillas fluorescentes son unas cuatro veces más eficientes que las incandescentes.

Problemas de conceptos clave

5.24



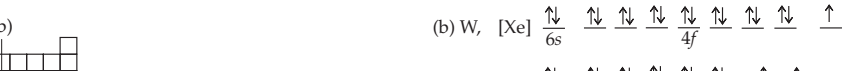
5.26 El elemento en verde, molibdeno, tiene una configuración electrónica anómala. Su configuración esperada es [Ar] $5s^2\ 4d^4$. Su configuración anómala es [Ar] $5s^1\ 4d^5$ por los orbitales *d* medio llenos resultantes. **5.28** Ga **5.30** Sr (215 pm) > Ca (197 pm) > Br (114 pm)
Problemas por secciones **5.32** La luz violeta tiene la mayor frecuencia y energía. La roja tiene la mayor longitud de onda. **5.34** 5.5×10^{-8} m **5.36** (a) n = 99.5 MHz, $E = 3.97 \times 10^{-5}$ kJ/mol, n = 1150 kHz, $E = 4.589 \times 10^{-7}$ kJ/mol. Las ondas de radio de FM (99.5 MHz) tienen la mayor energía. (b) $\lambda = 3.44 \times 10^{-9}$ m, $E = 3.48 \times 10^4$ kJ/mol, $\lambda = 6.71 \times 10^{-2}$ m, $E = 1.78 \times 10^{-3}$ kJ/mol, los rayos X ($\lambda = 3.44 \times 10^{-9}$ m) tienen la mayor energía. **5.38** (a) 1320 nm, IR cercano; (b) 0.149 m, ondas de radio; (c) 65.4 nm, UV **5.40** 2.45×10^{-12} m, rayos g **5.42** 1.06×10^{-34} m **5.44** 9.14×10^{-24} m/s **5.46** Para $n = 3$, $E = 182.3$ kJ/mol; Para $n = 4$, $E = 246.1$ kJ/mol; para $n = 5$, $E = 275.6$ kJ/mol **5.48** 328.1 kJ/mol **5.50** 363 kJ/mol **5.52** *n* es el número cuántico principal. El tamaño y el nivel de energía de un orbital dependen de *n*. *l* es el número cuántico del momento angular. *l* define la forma tridimensional de un orbital. m_l es el número cuántico magnético. m_l define la orientación de un orbital en el espacio. m_s es el número cuántico de espín. m_s indica el espín del electrón y puede tener uno de dos valores, +1/2 o −1/2.
5.54 La probabilidad de encontrar al electrón disminuye rápidamente a medida que aumenta la distancia al núcleo, aunque nunca llega a cero, aun a grandes distancias. El resultado es que no hay una frontera ni un tamaño definidos para un orbital. Sin embargo, se suele definir que la superficie límite de un orbital es el que encierra al volumen donde un electrón está durante el 95% del tiempo. **5.56** Parte de la atracción entre electrón y núcleo se anula por la repulsión entre electrones, efecto que se describe diciendo que los electrones están apantallados del núcleo por los demás electrones. La carga nuclear neta que siente en realidad un electrón se conoce como carga nuclear efectiva, Z_{ef}.

$$Z_{ef} = Z_{real} - \text{apantallamiento de electrones}$$

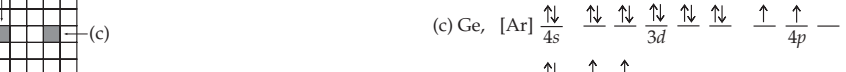
5.58 (a) 4*s*: $n = 4$; $l = 0$; $m_l = 0$; $m_s = \pm 1/2$; (b) 3*p*: $n = 3$; $l = 1$; $m_l = -1, 0, +1$; $m_s = \pm 1/2$; (c) 5*f*: $n = 5$; $l = 3$; $m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$; $m_s = \pm 1/2$; (d) 5*d*: $n = 5$; $l = 2$; $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$; $m_s = \pm 1/2$ **5.60** (a) no permitida, porque para $l = 0$, $m_l = 0$ solamente; (b) permitida; (c) no permitida, porque para $n = 4$, $l = 0, 1, 2$, o 3 solamente **5.62** El máximo número de electrones se obtiene cuando el orbital 5*g* esté lleno: [Rn] $7s^2\ 5f^{14}\ 6d^{10}\ 7p^6\ 8s^2\ 5g^{18} = 138$ electrones **5.64** 8×10^{-31} m
5.66 El número cuántico principal *n* aumenta en una unidad de un periodo al siguiente. Al aumentar el número cuántico principal, aumenta el número de orbitales en un nivel. La progresión de elementos es paralela al número de electrones en determinado nivel.
5.68 (a) 5*d*; (b) 4*s*; (c) 6*s* **5.70** (a) 3*d*; (b) 4*p*; (c) 6*d*; (d) 6*s*
5.72 (a) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^2$;
(b) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^6$;
(c) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^2$;
(d) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2$;
(e) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^4$
5.74

(a) Rb, [Kr]

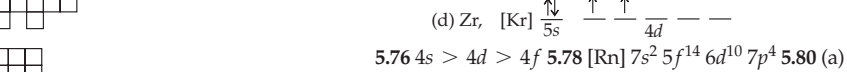
(b) W, [Xe]



(c) Ge, [Ar]



(d) Zr, [Kr]



5.76 $4s > 4d > 4f$ **5.78** [Rn] $7s^2\ 5f^{14}\ 6d^{10}\ 7p^4$ **5.80** (a) 2; (b) 2; (c) 1; (d) 3 **5.82** $Z = 121$ **5.84** Los radios atómicos aumentan al bajar por un grupo, porque los niveles de electrones están más alejados del núcleo. **5.86** F < O < S **5.88** El Mg tiene mayor energía de ionización que el Na, porque el Mg posee mayor Z_{ef} y es de menor tamaño. ***Problemas del capítulo*** **5.90** $\lambda = 410.2$ nm; $E = 291.6$ kJ/mol **5.92** 2279 nm **5.94** (a) 0.151 kJ/mol; (b) 2.17×10^{-8} kJ/mol; (c) 2.91 kJ/mol

5.96
(a) Ra, [Rn] $7s^2$ [Rn] $\frac{\uparrow\downarrow}{7s}$

(b) Sc, [Ar] $4s^2\,3d^1$ [Ar] $\frac{\uparrow\downarrow}{4s}$ $\frac{\uparrow}{}$ — — $\frac{}{3d}$ — —

(c) Lr, [Rn] $7s^2\,5f^{14}\,6d^1$

[Rn] $\frac{\uparrow\downarrow}{7s}$ $\frac{\uparrow\downarrow}{}$ $\frac{\uparrow\downarrow}{}$ $\frac{\uparrow\downarrow}{}$ $\frac{\uparrow\downarrow}{5f}$ $\frac{\uparrow\downarrow}{}$ $\frac{\uparrow\downarrow}{}$ $\frac{\uparrow\downarrow}{}$ $\frac{\uparrow}{}$ — $\frac{}{6d}$ — —

(d) B, [He] $2s^2\,2p^1$ [He] $\frac{\uparrow\downarrow}{2s}$ $\frac{\uparrow}{}$ $\frac{}{2p}$ —

(e) Te, [Kr] $5s^2\,4d^{10}\,5p^4$

[Kr] $\frac{\uparrow\downarrow}{5s}$ $\frac{\uparrow\downarrow}{}$ $\frac{\uparrow\downarrow}{}$ $\frac{\uparrow\downarrow}{4d}$ $\frac{\uparrow\downarrow}{}$ $\frac{\uparrow\downarrow}{}$ $\frac{\uparrow\downarrow}{}$ $\frac{\uparrow}{5p}$ $\frac{\uparrow}{}$

5.98 580 nm
5.100
(a) Sr, [Kr] $\frac{\uparrow\downarrow}{5s}$

(b) Cd, [Kr] $\frac{\uparrow\downarrow}{5s}$ $\frac{\uparrow\downarrow}{}$ $\frac{\uparrow\downarrow}{}$ $\frac{\uparrow\downarrow}{4d}$ $\frac{\uparrow\downarrow}{}$ $\frac{\uparrow\downarrow}{}$

(c) Ti, [Ar] $\frac{\uparrow\downarrow}{4s}$ $\frac{\uparrow}{}$ $\frac{\uparrow}{}$ $\frac{}{3d}$ — —

(d) Se, [Ar] $\frac{\uparrow\downarrow}{4s}$ $\frac{\uparrow\downarrow}{}$ $\frac{\uparrow\downarrow}{}$ $\frac{\uparrow\downarrow}{3d}$ $\frac{\uparrow\downarrow}{}$ $\frac{\uparrow\downarrow}{}$ $\frac{\uparrow\downarrow}{}$ $\frac{\uparrow}{4p}$ $\frac{\uparrow}{}$

5.102 K, $Z_{ef} = 2.26$, Kr, $Z_{ef} = 4.06$ **5.104** 8.3×10^{28} fotones
5.106 940 kJ/mol
5.108

$$\Delta E = \frac{Z^2e^2}{2a_0}\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right]$$

Esta ecuación demuestra que ΔE es proporcional a

$$\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right]$$

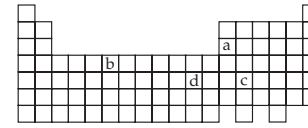
donde n_1 y n_2 son enteros, y $n_2 > n_1$. Lo anterior se parece a la ecuación de Balmer-Rydberg, donde $1/\lambda$ o ν es proporcional a

$$\left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right]$$

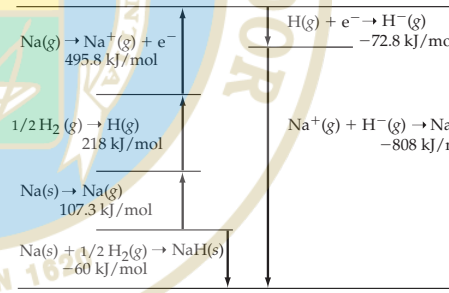
donde m y n son enteros y $n > m$. **5.110** (a) 3*d*; (b) 2*p*, 3*p*, 3*d*; (c) 3*s*, 3*p* y 3*d*; (d) 1*s* y 2*s*; (e) 2*s*; (f) 2*p*, 3*p* y 3*d* **5.112** (a) $1.09 \times 10^{15}\ s^{-1}$; (b) 1.8 nm ***Problemas de conceptos múltiples*** **5.114** (a) subnivel 5*f*: $n = 5$, $l = 3$, $m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$; subnivel 3*d*: $n = 3$, $l = 2$, $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$; (b) 1282 nm; (c) 146 kJ/mol
5.116 (a) 87.64 uma; M = Sr; (b) 829 kJ/mol

Capítulo 6

6.1 (a) Ra^{2+} [Rn]; (b) La^{3+} [Xe]; (c) Ti^{4+} [Ar]; (d) N^{3-} [Ne]. Cada ion tiene la configuración electrónica del estado fundamental del gas noble más próximo a él en la tabla periódica. **6.2** Zn^{2+} **6.3** (a) O^{2-}; (b) S; (c) Fe; (d) H^- **6.4** K^+, $r = 133$ pm; Cl^-, $r = 184$ pm; K, $r = 227$ pm **6.5** (a) Br; (b) S; (c) Se; (d) Ne **6.6** (a) Be; (b) Ga **6.7** (b) Cl tiene la mayor E_{i1} y la menor E_{i4}. **6.8** Al < Kr < Ca **6.9** El Cr puede aceptar un electrón en un orbital 4*s*. Tanto el Mn como el Fe aceptan al electrón agregado en un orbital 3*d* que contiene un electrón, pero el Mn posee menor valor de Z_{ef}. **6.10** La E_{ae} menos favorable es para el Kr. La E_{ae} más favorable es para el Ge. **6.11** −562 kJ/mol **6.12** (a) KCl; (b) CaF_2; (c) CaO **6.13** (b) tiene la mayor energía de red. **6.14** (a) [Kr]; (b) [Xe]; (c) semejante al [Ar] (observe que Ga^{3+} tiene 10 electrones 3*d* además de los dos 3*s* y seis 3*p*); (d) [Ne] **6.15** gana dos electrones **6.16** (a) −2 (b) −1 (c) −1/2
6.17 (a) $2\,Cs(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,Cs^+(ac) + 2\,OH^-(ac) + H_2(g)$; (b) $Na(s) + N_2(g) \rightarrow$ N. R.; (c) $Rb(s) + O_2(g) \rightarrow RbO_2(s)$; (d) $2\,K(s) + 2\,NH_3(g) \rightarrow 2\,KNH_2(s) + H_2(g)$; (e) $2\,Rb(s) + H_2(g) \rightarrow 2\,RbH(s)$ **6.18** (a) $Be(s) + Br_2(l) \rightarrow BeBr_2(s)$; (b) $Sr(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow Sr(OH)_2(ac) + H_2(g)$; (c) $2\,Mg(s) + O_2(g) \rightarrow 2\,MgO(s)$ **6.19** $BeCl_2(s) + 2\,K(s) \rightarrow Be(s) + 2\,KCl(s)$ **6.20** MgS(*s*); −2 **6.21** H^+ es el agente oxidante. Al es el reductor. **6.22** $2\,Al(s) + 3\,S(s) \rightarrow Al_2S_3(s)$ **6.23** (a) $Br_2(l) + Cl_2(g) \rightarrow 2\,BrCl(g)$; (b) $2\,Al(s) + 3\,F_2(g) \rightarrow 2\,AlF_3(s)$; (c) $H_2(g) + I_2(s) \rightarrow 2\,HI(g)$ **6.24** $Br_2(l) + 2\,NaI(s) \rightarrow 2\,NaBr(s) + I_2(s)$. Br_2 es el oxidante. I^- es el reductor. **6.25** (a) XeF_2: F −1, Xe +2; (b) XeF_4: F −1, Xe +4; (c) $XeOF_4$: F −1, O −2, Xe +6
6.26 evaporación de agua de mar; extracción minera de depósitos de halita o sal de roca ***Problemas de conceptos clave*** **6.28** (a) compuesto iónico; (b) compuesto covalente
6.30



(a) Al^{3+}; (b) Cr^{3+}; (c) Sn^{2+}; (d) Ag^+ **6.32** (a) I_2; (b) Na; (c) NaCl; (d) Cl_2 **6.34** verde—CBr_4: C, 4+; Br, 1−; azul—SrF_2: Sr, 2+; F, 1−; rojo—PbS: Pb, 2+; S, 2− o PbS_2: Pb, 4+; S, 2− ***Problemas por secciones*** **6.36** (a) La^{3+}, [Xe]; (b) Ag^+, [Kr] $4d^{10}$; (c) Sn^{2+}, [Kr] $5s^24d^{10}$ **6.38** Cr^{2+}; Fe^{2+} **6.40** Signo positivo, porque se requiere energía para eliminar un electrón **6.42** máxima E_{i1} en el grupo 8A, por los mayores valores de Z_{ef}; mínima E_{i1} en el grupo 1A, por los mínimos valores de Z_{ef}. **6.44** (a) Ca; (b) Ca **6.46** El Ar tiene la mayor E_{i2} y la menor E_{i7}. **6.48** (a) mínima: K; máxima: Li; (b) mínima: B; máxima: Cl; (c) mínima: Ca; máxima: Cl **6.50** Tienen la misma magnitud, pero signo contrario. **6.52** El Na^+ tiene una afinidad electrónica mayor que el Na o el Cl. **6.54** debido a la Z_{ef} positiva. **6.56** (a) F; (b) Na; (c) Br **6.58** $MgCl_2 > LiCl > KCl > KBr$ **6.60** +195 kJ/mol **6.62** −325 kJ/mol **6.64** 808 kJ/mol **6.66** −537 kJ/mol **6.68** −176 kJ/mol
6.70



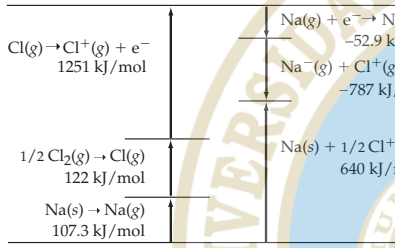
6.72 Sólidos: I_2; líquidos: Br_2; gases: F_2, Cl_2, He, Ne, Ar, Kr, Xe
6.74 (a) sólido; (b) oscuro, como el I_2; (c) sí, NaAt
6.76 (a) $2\,NaCl \xrightarrow[580\ ^\circ C]{\text{Electrólisis en } CaCl_2} 2\,Na(l) + Cl_2(g)$

(b) $2\,Al_2O_3 \xrightarrow[980\ ^\circ C]{\text{Electrólisis en } Na_3AlF_6} 4\,Al(l) + 3\,O_2(g)$

(c) El Ar se obtiene en la destilación del aire líquido.
(d) $2\,Br^-(ac) + Cl_2(g) \rightarrow Br_2(l) + 2\,Cl^-(ac)$
6.78 Los elementos de las familias representativas tienden a participar en reacciones que los dejan con ocho electrones de valencia. La regla del octeto rige a los electrones de la capa de valencia, porque es difícil retirar electrones de un octeto lleno, pues están firmemente sujetos por una Z_{ef} alta; es difícil agregar más electrones a un octeto lleno, porque con los subniveles *s* y *p* llenos no hay orbital de baja energía disponible. **6.80** (a) $2\,K(s) + H_2(g) \rightarrow 2\,KH(s)$; (b) $2\,K(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,K^+(ac) + 2\,OH^-(ac) + H_2(g)$; (c) $2\,K(s) + 2\,NH_3(g) \rightarrow 2\,KNH_2(s) + H_2(g)$; (d) $2\,K(s) + Br_2(l) \rightarrow 2\,KBr(s)$; (e) $K(s) + N_2(g) \rightarrow$ N.R.;

(f) $K(s) + O_2(g) \rightarrow KO_2(s)$; **6.82** (a) $Cl_2(g) + H_2(g) \rightarrow 2\,HCl(g)$; (b) $Cl_2(g) + Ar(g) \rightarrow$ N.R.; (c) $Cl_2(g) + Br_2(l) \rightarrow 2\,BrCl(g)$; (d) $Cl_2(g) + N_2(g) \rightarrow$ N.R. **6.84** $AlCl_3 + 3\,Na \rightarrow Al + 3\,NaCl$. El Al^{3+} se reduce. El Na se oxida. **6.86** 590 g **6.88** 5.56 g; H_2 es el reactivo limitante. **6.90** (a) H^+ es el agente oxidante. El Mg es el agente reductor. (b) F_2 es el agente oxidante. Kr es el agente reductor. (c) Cl_2 es el agente oxidante. I_2 es el agente reductor. ***Problemas del capítulo*** **6.92** El Cu^{2+} tiene menos electrones y mayor carga nuclear efectiva. **6.94** MgF, −294 kJ/mol; MgF_2, −1114 kJ/mol **6.96** (a) El Na se usa en la sal de mesa (NaCl), el vidrio, el hule y productos farmacéuticos. (b) El Mg se utiliza como material estructural, aleado con el Al. (c) El F_2 se emplea en la fabricación del teflón, $(C_2F_4)_n$, y en la pasta de dientes, como SnF_2. **6.98** (a) $2\,Li(s) + H_2(g) \rightarrow 2\,LiH(s)$;
(b) $2\,Li(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,Li^+(ac) + 2\,OH^-(ac) + H_2(g)$;
(c) $2\,Li(s) + 2\,NH_3(g) \rightarrow 2\,LiNH_2(s) + H_2(g)$;
(d) $2\,Li(s) + Br_2(l) \rightarrow 2\,LiBr(s)$; (e) $6\,Li(s) + N_2(g) \rightarrow 2\,Li_3N(s)$;
(f) $4\,Li(s) + O_2(g) \rightarrow 2\,Li_2O(s)$ **6.100** Al bajar diagonalmente y hacia la derecha en la tabla periódica, el aumento del radio atómico causado por el paso a un nivel más grande se anula por una disminución provocada por una Z_{ef} mayor.

6.102



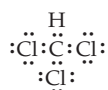
6.104 $E_{ae2} = +744$ kJ/mol. El O^{2-} no es estable en la fase gaseosa. Es estable en el MgO, por la gran energía de red que resulta por las cargas 2+ y 2− de los iones, así como por su menor tamaño. **6.106** (a) F; (b) Se^{2-} **6.108** $U = 5295$ kJ/mol ***Problemas de conceptos múltiples*** **6.110** (a) Fe: [Ar] $4s^2\,3d^6$; Fe^{2+}: [Ar] $3d^6$; Fe^{3+}: [Ar] $3d^5$
(b) $n = 3$, $l = 2$. (c) 40.6 nm; (d) El electrón eliminado del Ru, para pasar de Ru^{2+} a Ru^{3+}, es un electrón 4*d*. El electrón con el mayor número cuántico principal, $n = 4$, está más alejado del núcleo, está sujeto con menor fuerza y requiere menos energía para salir. **6.112** (a) 64.0%; (b) masa molar = 39.9 g/mol; M = Ca;
(c) $Ca(s) + Cl_2(g) \rightarrow CaCl_2(s)$; $CaCl_2(ac) + 2\,AgNO_3(ac) \rightarrow 2\,AgCl(s) + Ca(NO_3)_2(ac)$; (d) Cl_2 está en exceso. 0.47 g Cl_2 no reaccionó **6.114** (a) −832 kJ/mol; (b) el Sr es el reactivo limitante. 36.1 g $SrCl_2$; (c) 190 kJ

Capítulo 7

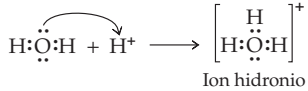
7.1 (a) covalente polar; (b) iónico; (c) covalente polar; (d) covalente polar **7.2** $CCl_4 \sim ClO_2 < TiCl_3 < BaCl_2$ **7.3** El H está polarizado positivamente (azul). El O está polarizado negativamente (rojo). Lo anterior concuerda con los valores de electronegatividad para el O (3.5) y el H (2.1).

7.4

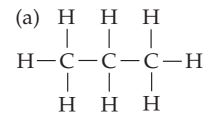
(a) 

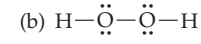
(b) 

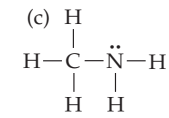
7.5

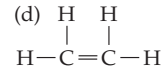


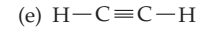
7.6

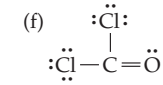
(a) 

(b) 

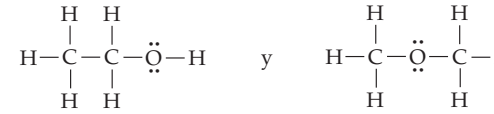
(c) 

(d) 

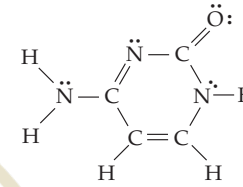
(e) 

(f) 

7.7

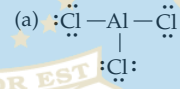


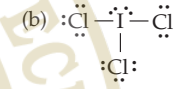
7.8 $C_4H_5N_3O$

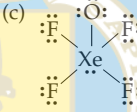


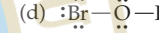
7.9 

7.10

(a) 

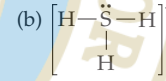
(b) 

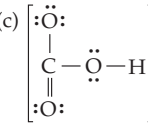
(c) 

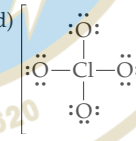
(d) 

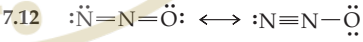
7.11

(a) 

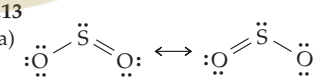
(b) 

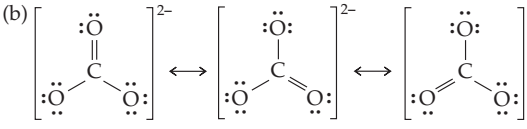
(c) 

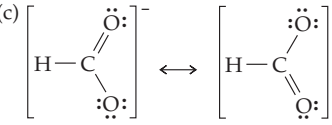
(d) 

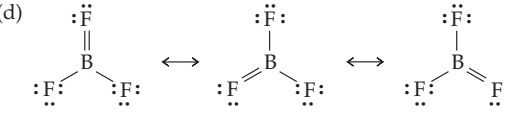
7.12 

7.13

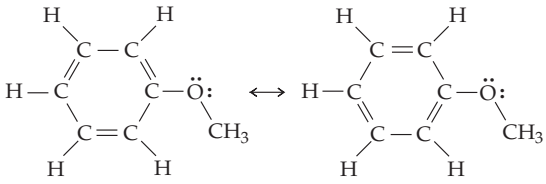
(a) 

(b) 

(c) 

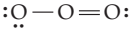
(d) 

7.14



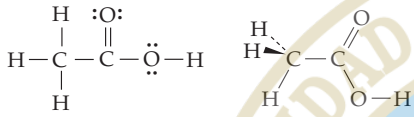
7.15 nitrógeno 1+; oxígeno con enlace sencillo 1−; oxígeno con doble enlace 0

7.16

(a)  (b) 

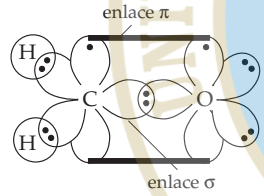
7.17 (a) angular; (b) pirámide trigonal; (c) lineal; (d) octaédrica; (e) pirámide cuadrada; (f) tetraédrica; (g) tetraédrica; (h) tetraédrica; (i) cuadrada plana; (j) trigonal plana

7.18

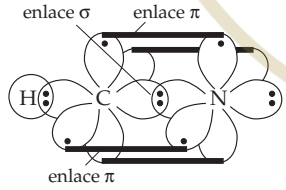


7.19 (a) tetraédrica; (b) subibaja **7.20** Cada C tiene hibridación sp^3. El enlace C–C se forma por traslape de un orbital híbrido sp^3 ocupado por un electrón para cada C. Los enlaces C–H se forman con el traslape de un orbital sp^3 ocupado con un electrón en el C con un orbital 1*s* también ocupado por un electrón del H.

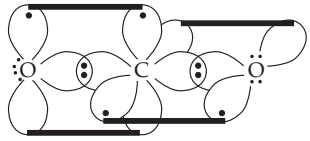
7.21 El carbono en el formaldehído tiene hibridación sp^2.



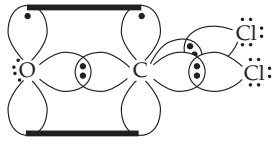
7.22 En el HCN, el carbono tiene hibridación *sp*.



7.23 En el CO_2 el carbono tiene hibridación *sp*.



7.24 En el Cl_2CO el carbono tiene hibridación sp^2.



7.25 (a) sp^2 (b) *sp* (c) sp^3

7.26

Para el He_2^+ σ^*_{1s} ↑

σ_{1s} ⇅

El He_2^+ debe ser estable con un orden de enlace de 1/2.

7.27

Para el B_2 σ^*_{2p} —

π^*_{2p} — —

σ_{2p} —

π_{2p} ↑ ↑

σ^*_{2s} ⇅

σ_{2s} ⇅

Orden de enlace = 1; paramagnético

Para el C_2 σ^*_{2p} —

π^*_{2p} — —

σ_{2p} —

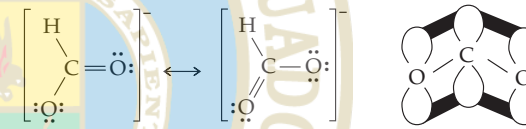
π_{2p} ⇅ ⇅

σ^*_{2s} ⇅

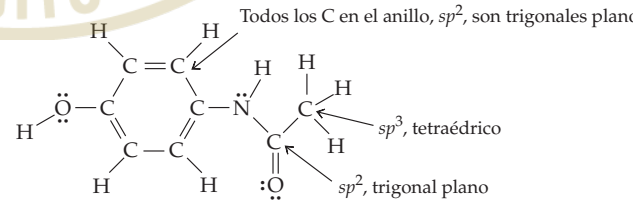
σ_{2s} ⇅

Orden de enlace = 2; diamagnético

7.28



7.29 Las biomoléculas con enantiomería tienen formas específicas que sólo coinciden con las de sitios receptores y con formas complementarias en los sistemas vivos. Las formas especulares de las moléculas no pueden caber en los sitios receptores, por lo que no producen la misma respuesta biológica. **7.30** (a) no tiene enantiomería; (b) sí tiene enantiomería. ***Problemas de conceptos clave*** **7.32** (a) pirámide cuadrada; (b) pirámide trigonal; (c) cuadrada plana; (d) trigonal plana **7.34** (c) no tiene átomo central tetraédrico. **7.36** (a) $C_8H_9NO_2$; (b), (c) y (d)



Problemas por secciones **7.38** La electronegatividad aumenta de izquierda a derecha, al cruzar un periodo, y disminuye al bajar en un grupo. **7.40** K < Li < Mg < Pb < C < Br **7.42** (a) covalente polar; (b) covalente polar; (c) covalente polar; (d) covalente polar; (e) Na^+–OH^- es iónico; OH^- es covalente polar; (f) covalente polar.

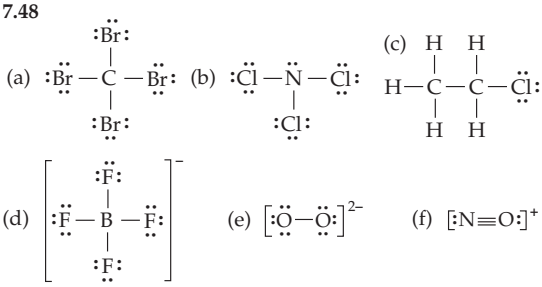
7.44

(a) $\overset{\delta-}{C}–\overset{\delta+}{H}$ $\overset{\delta+}{C}–\overset{\delta-}{Cl}$ (b) $\overset{\delta-}{Si}–\overset{\delta+}{Li}$ $\overset{\delta+}{Si}–\overset{\delta-}{Cl}$

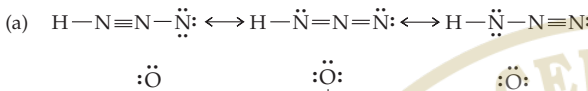
(c) N–Cl $\overset{\delta-}{N}–\overset{\delta+}{Mg}$

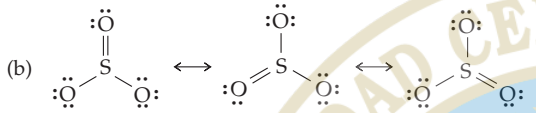
7.46 Los metales de transición se caracterizan por tener orbitales *d* parcialmente llenos con los que expanden su capa de valencia más allá del octeto normal de electrones.

7.48



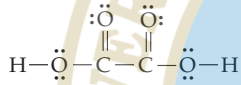
7.50





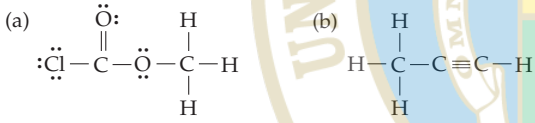


7.52



7.54 (a) sí; (b) sí; (c) sí; (d) sí **7.56** (a) Al; (b) P

7.58

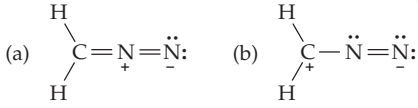


7.60 :C ≡ O: C, −1; O, +1

7.62

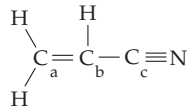


7.64



La estructura (a) es más importante, por el octeto de electrones que rodean al carbono. **7.66** (a) trigonal plana; (b) bipiramidal trigonal; (c) lineal; (d) octaédrica **7.68** (a) 4; (b) 6; (c) 3 o 4; (d) 2 o 5; (e) 6; (f) 4 **7.70** (a) angular; (b) tetraédrica; (c) angular; (d) trigonal plana **7.72** (a) bipiramidal trigonal; (b) subibaja; (c) pirámide trigonal; (d) tetraédrica **7.74** (a) tetraédrica; (b) tetraédrica; (c) tetraédrica; (d) pirámide trigonal; (e) tetraédrica; (f) lineal **7.76** (a) aproximadamente 109°; (b) aproximadamente 120°; (c) 90°; (d) aproximadamente 120°

7.78

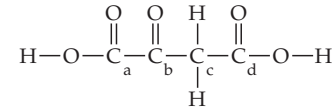


H–C_a–H, ~120°; C_b–C_c–N, 180°; H–C_a–C_b, ~120°; C_a–C_b–H, ~120°; C_a–C_b–C_c, ~120°; H–C_b–C_c, ~120°

7.80 La geometría en torno a cada carbono es tetraédrica, con ángulos de enlace C–C–C de 109° aproximadamente. Como la geometría en torno a cada carbono es tetraédrica, el anillo de ciclohexano no puede ser plano. **7.82** En un enlace π, los electrones compartidos ocupan una región arriba y abajo de una línea que une a los dos núcleos. Un enlace σ tiene sus electrones compartidos a lo largo del eje entre los dos núcleos. **7.84** (a) *sp* (b) sp^2 (c) sp^3

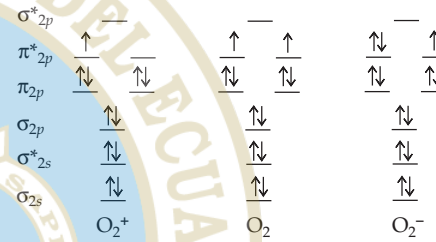
7.86 (a) sp^2 (b) sp^2 (c) sp^3 (d) sp^2

7.88



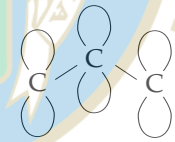
Los carbonos a, b y d tienen una hibridación sp^2; el carbono c tiene una hibridación sp^3. Los ángulos de enlace en torno a los carbonos a, b y d son de ~120°. Los ángulos de enlace en torno al carbono c son de ~109°. Los ángulos de enlace H–O–C terminales son de ~109°.

7.90

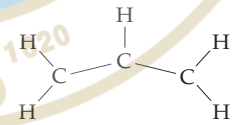


Orden de enlace: O_2^+, 2.5; O_2, 2.0; O_2^-, 1.5. Todos son estables. Todos tienen electrones no apareados.

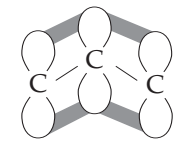
7.92



orbitales *p* en catión alilo



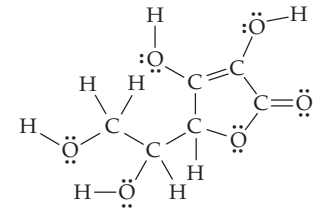
catión alilo que muestra sólo los enlaces σ (cada C tiene hibridación sp^2)



Modelo de orbital molecular deslocalizado para enlace π en el catión alilo

Problemas del capítulo

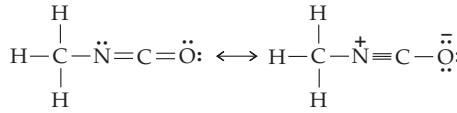
7.94



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SPLENDIDA
FUNDADA EN 1620
QUITO

7.96 Cada carbono tiene hibridación sp^2. Hay 18 enlaces σ y cinco enlaces π.

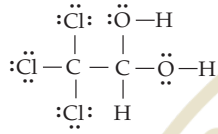
7.98



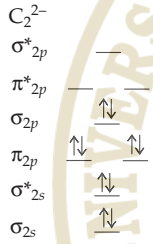
7.100 (a) B 1−, O 1+; (b) Reactivos: B, trigonal plana, sp^2; O, angular, sp^3. Producto: B, tetraédrica, sp^3; O, pirámide trigonal, sp^3.

7.102 Los átomos de carbono con triple enlace tienen hibridación. El ángulo teórico de enlace para C–C≡C es 180°. La bencina es tan reactiva porque el ángulo de enlace C–C≡C se acerca más a 120° y está muy tensionado.

7.104

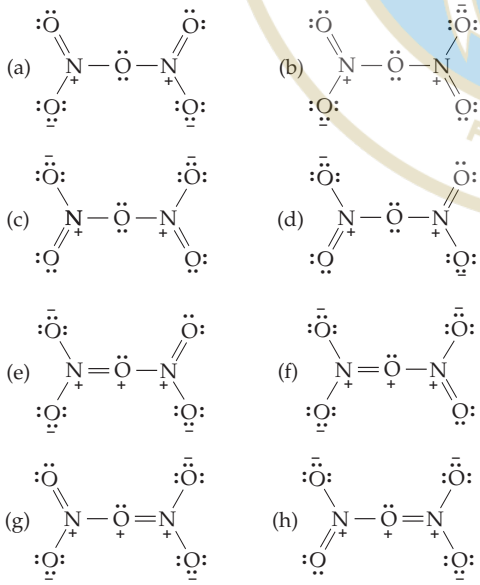


7.106



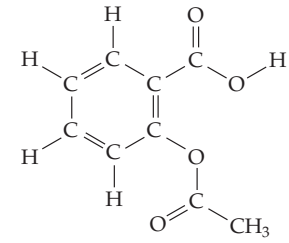
Orden de enlace = 3 **7.108** −109 kJ

7.110



Las estructuras (a) a (d) contribuyen más al híbrido de resonancia, porque sólo hay −1 y 0 cargas formales en los oxígenos.

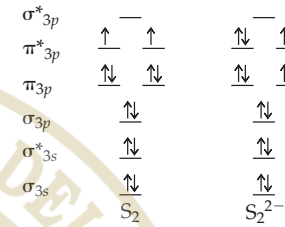
7.112



21 enlaces σ
5 enlaces π

Cada átomo de C tiene hibridación sp^2.

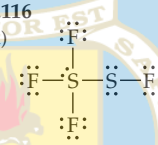
7.114 (a)



(b) paramagnético; (c) 2; (d) Los dos electrones agregados van a los orbitales moleculares antienlazantes π^*_{3p} MOs; la longitud del enlace en S_2^{2-} debe ser mayor.

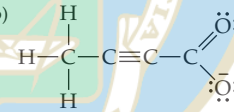
7.116

(a)



S izquierdo: subibaja; S derecho: angular

(b)



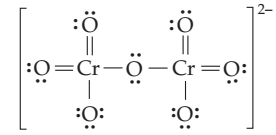
C izquierdo: tetraédrico; C derecho: trigonal plano; 2 C centrales: lineal. ***Problemas de conceptos múltiples***

7.118 (a)



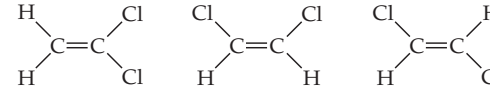
(b) El oxígeno del OH tiene el orbital 2*p* semilleno, por lo que puede aceptar el electrón adicional. $n = 2$ y $l = 1$; (c) OH gana un electrón más, adquiere la configuración de octeto.

7.120 (a)



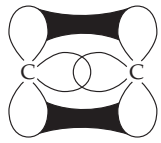
(b) Cada átomo de Cr tiene seis pares de electrones que lo rodean. La geometría probable en torno a cada átomo de Cr es tetraédrica, porque cada Cr cuenta con cuatro nubes con carga electrónica.

7.122 (a) ;



polar polar no polar

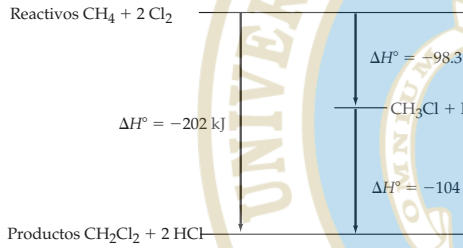
(b) Las tres moléculas son planas. Las dos primeras estructuras son polares, pues ambas poseen una distribución asimétrica de átomos en torno al centro de la molécula. La estructura 3 es no polar, porque los H y los Cl están distribuidos simétricamente y se anulan las polaridades; (c) 599 kJ/mol; (d) Se debe romper el enlace π para que logre efectuarse el giro.



Capítulo 8

8.1 3.2×10^2 kJ **8.2** (a) y (b) son funciones de estado. **8.3** $+1.9 \times 10^4$ J entran al sistema **8.4** $w = -0.25$ kJ; el sistema en expansión pierde energía y efectúa trabajo sobre los alrededores. **8.5** $P\Delta V$ es negativo para esta reacción, porque el volumen del sistema disminuye a presión constante. ΔH es negativo. Es negativo para esta reacción, porque el volumen del sistema disminuye a presión constante ΔE. **8.6** $w = 0.57$ kJ; $\Delta E = -120$ kJ **8.7** −45.2 kJ 8.8 (a) 780 kJ se desprenden; (b) 1.24 kJ se absorben **8.9** 1.000×10^3 kJ **8.10** $q = -32$ kJ **8.11** 0.13 J/(g • °C) **8.12** -1.1×10^2 kJ **8.13** −202 kJ **8.14** (a) A + 2 B → D; $\Delta H° = -150$ kJ; (b) flecha roja: paso 1; flecha verde: paso 2; flecha azul: reacción total; (c) el nivel superior de energía representa A + 2 B, el nivel intermedio de energía representa C + B, el inferior representa D

8.15



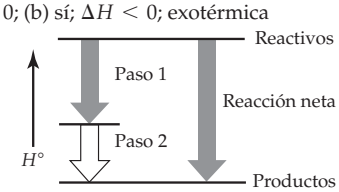
8.16 −905.6 kJ **8.17** +2816 kJ **8.18** −39 kJ **8.19** −81 kJ **8.20** −2635.5 kJ/mol; −45.35 kJ/g; −26.3 kJ/mL **8.21** $\Delta S°$ es negativo, porque la reacción disminuye los moles de moléculas gaseosas. **8.22** La reacción avanza de un sólido y un gas (reactivos) hacia los productos gaseosos. Aumenta la aleatoriedad, por lo que $\Delta S°$ es positivo. **8.23** (a) espontánea; (b) no espontánea **8.24** $\Delta G° = -32.9$ kJ; la reacción es espontánea; $T = 190$ °C **8.25** (a) $2\ A_2 + B_2 \rightarrow 2\ A_2B$; (b) ΔH es negativo; ΔS es negativo; (c) sólo a bajas temperaturas

Problemas de conceptos clave **8.26**

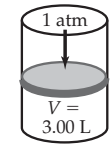
$C_2H_6O + 3\ O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 3\ H_2O$;

$2\ C_{19}H_{38}O_2 + 55\ O_2 \rightarrow 38\ CO_2 + 38\ H_2O$. Como el calor estándar de formación del $CO_2(g)$ (−393.5 kJ/mol) es más negativo que el del $H_2O(g)$ (−241.8 kJ/mol), la formación del CO_2 desprende más calor que la formación del H_2O. De acuerdo con las ecuaciones balanceadas, la combustión del etanol produce una relación de CO_2 a H_2O igual a 2:3, mientras que la del biodiesel ocasiona una relación de 1:1. Entonces, el biodiesel tiene una entalpía de combustión más favorable (más negativa) por gramo que el etanol. **8.28** (a) sí; $w < 0$; (b) sí; $\Delta H < 0$; exotérmica

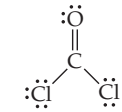
8.30



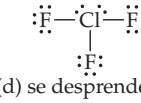
8.32 El volumen decrece de 5 L a 3 L.



8.34 $\Delta G < 0$; $\Delta S > 0$; $\Delta H > 0$ ***Problemas por secciones*** **8.36** El calor es la energía que se transfiere de uno a otro objeto como resultado de una diferencia de temperatura entre ellos. La temperatura es una medida de la energía cinética del movimiento molecular. La energía es la capacidad para efectuar trabajo o suministrar calor. El trabajo se define como la distancia recorrida por la fuerza que se opone al movimiento ($w = d \times F$). La energía cinética es la energía de movimiento. La energía potencial es energía almacenada. **8.38** Auto: 7.1×10^5 J; camión: 6.7×10^5 J **8.40** −70 J. El cambio de energía es negativo. **8.42** $\Delta E = q_v$ es el calor de una reacción a volumen constante. $\Delta H = q_p$ es el calor de una reacción a presión constante. **8.44** ΔH y ΔE son casi iguales cuando en una reacción química no intervienen gases, $\Delta V = 0$. **8.46** −0.30 kJ **8.48** $w = 0.283$ kJ; $\Delta E = -314$ kJ **8.50** 25.5 kJ **8.52** 131 kJ **8.54** 0.388 kJ si intervienen; exotérmica. **8.56** La capacidad calorífica es el calor necesario para obtener cierto aumento de temperatura de una sustancia determinada. El calor específico es el calor necesario para aumentar exactamente 1 °C la temperatura de exactamente 1 g de la sustancia. **8.58** 1.23 J/(g • °C) **8.60** −83.7 kJ **8.62** $\Delta H = -56$ kJ/mol; mismo aumento de temperatura, porque el NaOH sigue siendo el reactivo limitante. **8.64** El estado estándar de un elemento es su forma más estable a 1 atm y 25 °C. **8.66** El cambio total de entalpía de una reacción es igual a la suma de los cambios de entalpía en las etapas individuales de la reacción. La ley de Hess es válida, por la ley de la conservación de la energía. **8.68** −395.7 kJ/mol **8.70** −909.3 kJ **8.72** +104.0 kJ/mol **8.74** −17.1 kJ/mol **8.76** −123 kJ **8.78** −2645 kJ **8.80** La entropía es una medida de la aleatoriedad molecular. **8.82** Una reacción puede ser espontánea y endotérmica si ΔS es positivo (más aleatoriedad), mientras el producto $T\Delta S$ es mayor que ΔH. **8.84** (a) positivo; (b) negativo **8.86** (a) cero; (b) cero; (c) negativo 8.88 ΔS es positivo. La reacción aumenta el número total de moléculas. **8.90** (a) espontánea; exotérmica. (b) no espontánea; exotérmica. (c) espontánea; endotérmica. (d) no espontánea; endotérmica. **8.92** 570 K **8.94** (a) espontánea a todas las temperaturas; (b) tiene una temperatura de transición; (c) tiene una temperatura de transición; (d) no espontánea a todas las temperaturas **8.96** 31.6 J/(K • mol) ***Problemas del capítulo*** **8.98** −468 kJ **8.100** −171.2 kJ **8.102** 279 K **8.104** (a) +34 kJ; (b) −451 kJ; (c) −87 kJ **8.106** (a) $2\ C_8H_{18}(l) + 25\ O_2(g) \rightarrow 16\ CO_2(g) + 18\ H_2O(g)$; (b) +132.4 kJ/mol **8.108** (a) $\Delta G = -T\Delta S_{total}$; (b) $\Delta S_{alr} = -9451$ J/(K • mol) **8.110** $\Delta H° = +201.9$ kJ **8.112** 311 g **8.114** −56 kJ **8.116** −1198.4 kJ ***Problemas de conceptos múltiples*** **8.118** (a)

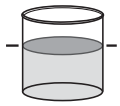
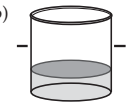


(b) −183 kJ/mol. El cálculo de $\Delta H°_f$ a partir de energías de enlace sólo es una estimación, porque esas energías son valores promedio obtenidos de muchos compuestos distintos. **8.120** (a) $2\ K(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 2\ KOH(ac) + H_2(g)$; (b) −393.2 kJ; (c) 47.7 °C; (d) 0.483 M; 174 mL de 0.554 M H_2SO_4 **8.122** (a) Y es ClF_3 y X es ClF; (b) en forma de T

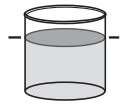


(c) −139.2 kJ/mol ClF_3; (d) se desprenden 55.9 kJ.

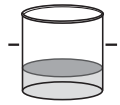
Capítulo 9

9.1 1.00 atm = 14.7 psi; 1.00 mm Hg = 1.93×10^{-2} psi
9.2 10.3 m **9.3** 0.650 atm **9.4** 1000 mm Hg
9.5 (a)  (b) 

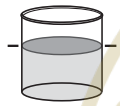
9.6 4.461×10^3 mol; 7.155×10^4 g **9.7** 5.0 atm **9.8** 267 mol **9.9** 28 °C
9.10 (a) El volumen debe aumentar en 10% aproximadamente.



(b) el volumen debe disminuir a la mitad;



(c) el volumen no cambia.



9.11 14.8 g; 7.55 L **9.12** 190 L **9.13** 34.1 uma; H_2S, sulfuro de hidrógeno **9.14** $X_{H_2} = 0.7281$; $X_{N_2} = 0.2554$; $X_{NH_3} = 0.0165$ **9.15** $P_{total} = 25.27$ atm; $P_{H_2} = 18.4$ atm; $P_{N_2} = 6.45$ atm; $P_{NH_3} = 0.417$ atm **9.16** 0.0280 atm **9.17** $P_{rojo} = 300$ mm Hg; $P_{amarillo} = 100$ mm Hg; $P_{verde} = 200$ mm Hg **9.18** a 37 °C, 525 m/s; a −25 °C, 470 m/s **9.19** −187.0 °C **9.20** (a) O_2, 1.62; (b) C_2H_2, 1.04 **9.21** $^{20}Ne(1.05) > {}^{21}Ne(1.02) > {}^{22}Ne(1.00)$ **9.22** ley del gas ideal: 20.5 atm; ecuación de Van der Waals: 20.3 atm **9.23** 3.8×10^{-5} m **9.24** 2.0% **9.25** (a) 5.9 mm Hg; (b) 0.41 g ***Problemas de conceptos clave*** **9.26** La figura de la derecha será igual a la de la izquierda, aparte de la mezcla aleatoria de los átomos de He y Ar. **9.28** (a) El volumen aumentará en un factor de 1.5; (b) El volumen disminuirá en un factor de 2; (c) No hay cambio de volumen.

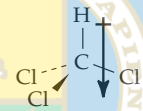

(a) (b) (c)

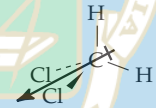
9.30 (c). **9.32** La presión del gas en el bulbo, en mm Hg, es igual a la diferencia de alturas del Hg en las dos ramas del manómetro. **9.34** (a) amarillo; (b) 36 uma ***Problemas por secciones*** **9.36** La temperatura es una medida de la energía cinética promedio de las partículas de gas. **9.38** 0.632 atm; 6.40×10^4 Pa **9.40** 930 mm Hg **9.42** 1.046×10^5 Pa **9.44** 28.96 uma **9.46** (a) P será triple. (b) P será 1/3 de la P inicial. (c) P aumentará 1.8 veces. (d) P será 0.17 veces la P inicial. **9.48** Todos ellos contienen el mismo número de moléculas de gas. **9.50** 7210 L; 51.5 L **9.52** 2.1×10^4 mm Hg **9.54** 1×10^{-17} mm Hg **9.56** 1.23×10^4 g **9.58** cubo de hielo **9.60** Pesar los recipientes. El recipiente más pesado contiene el O_2. **9.62** 1.5×10^4 g O_2 **9.64** (a) 0.716 g/L; (b) 1.96 g/L; (c) 1.43 g/L; (d) 15.7 g/L **9.66** 34.0 uma **9.68** 0.5469 L **9.70** (a) 9.44 L; (b) 6.05 g Zn **9.72** (a) 380 g; (b) 5.4 días **9.74** $P_{N_2} = 0.7808$ atm; $P_{O_2} = 0.2095$ atm; $P_{Ar} = 0.0093$ atm; $P_{CO_2} = 0.000\,38$ atm **9.76** $P_{O_2} = 0.970$ atm; $P_{CO_2} = 0.007\,11$ atm; **9.78** $X_{HCl} = 0.026$; $X_{H_2} = 0.094$; $X_{Ne} = 0.88$ **9.80** $P_{H_2} = 723$ mm Hg; 3.36 g Mg **9.82** Vea la lista en la sección 9.6.

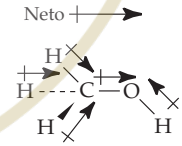
9.84 Calor es la energía que se transfiere de un objeto a otro como resultado de una diferencia de temperaturas entre ellos. La temperatura es una medida de la energía cinética del movimiento molecular. **9.86** $u = 443$ m/s **9.88** Para H_2, $u = 1360$ m/s. Para He, $u = 2010$ m/s **9.90** 17.2 uma **9.92** Velocidades relativas de difusión HCl (1.05) > F_2 (1.02) > Ar (1.00). **9.94** −272.83 °C ***Problemas del capítulo*** **9.96** Velocidades relativas de difusión: $^{35}Cl_2$ (1.03) > $^{35}Cl^{37}Cl$ (1.01) > $^{37}Cl_2$ (1.00). **9.98** 1.1 L **9.100** 504.3 g **9.102** (a) A contiene $CO_2(g)$ y $N_2(g)$; B contiene $CO_2(g)$, $N_2(g)$, y $H_2O(s)$. (b) 0.0013 mol H_2O; (c) A contiene $N_2(g)$; B contiene $N_2(g)$ y $H_2O(s)$; C contiene $N_2(g)$ y $CO_2(s)$. (d) 0.010 92 mol N_2; (e) 0.0181 mol CO_2 **9.104** ley del gas ideal: $P = 59.1$ atm a 0 °C; 70.0 atm a 50 °C; 80.8 atm a 100 °C. Ecuación de van Der Waals: $P = 36.5$ atm a 0 °C; 48.5 atm a 50 °C; 60.5 atm a 100 °C **9.106** 816 atm **9.108** (a) 0.901 mol; (b) 1.44 atm; (c) $P_{CH_4} = 1.32$ atm; $P_{C_2H_6} = 0.12$ atm; (d) 771 kJ se liberan **9.110** (a) 196 g/mol; XeO_4; (b) T = 100 °C; $P_{Xe} = 0.313$ atm; $P_{O_2} = 0.626$ atm; $P_{Total} = 0.939$ atm **9.112** 1.43 atm **9.114** 12.7% ***Problemas de conceptos múltiples*** **9.116** (a) 3.75 g; (b) 310 °C; (c) 1.02 atm **9.118** (a) $2\,C_8H_{18}(l) + 25\,O_2(g) \rightarrow 16\,CO_2(g) + 18\,H_2O(g)$; (b) 1.1×10^{11} kg; (c) 5.7×10^{13} L; (d) 59.5 mol, 1.33×10^3 L **9.120** (a) 0.0290 mol; (b) 0.0100 mol A; A = H_2O; (c) 0.0120 mol B; B = CO_2; (d) 0.001 00 mol C; C = O_2; 0.006 00 mol D; 28.0 g/mol; D = N_2; (e) $4\,C_3H_5N_3O_9(l) \rightarrow 10\,H_2O(g) + 12\,CO_2(g) + O_2(g) + 6\,N_2(g)$

Capítulo 10

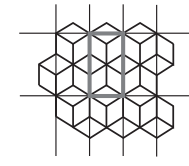
10.1 41%; el HF tiene más carácter iónico que el HCl. **10.2** (a) El SF_6 es simétrico (octaédrico), pero no tiene momento dipolar; (b) El $H_2C{=}CH_2$ es simétrico; no tiene momento dipolar.

(c)  Los enlaces C–Cl en el $CHCl_3$ son covalentes polares y la molécula es polar.

(d)  Los enlaces C–Cl en el CH_2Cl_2 son covalentes polares y la molécula es polar.

10.3 

10.4 El átomo de N es rico en electrones (rojo) por su alta electronegatividad. Los átomos de H son escasos en electrones (azul), porque son menos electronegativos. **10.5** (a) HNO_3; (b) HNO_3; (c) Ar **10.6** H_2S, dipolo-dipolo, dispersión; CH_3OH, puente de hidrógeno, dipolo-dipolo, dispersión; C_2H_6, dispersión; Ar, dispersión; Ar < C_2H_6 < H_2S < CH_3OH **10.7** (a) positivo; (b) negativo; (c) positivo **10.8** 334 K **10.9** 47 °C **10.10** 31.4 kJ/mol **10.11** (a) 2 átomos; (b) 4 átomos **10.12** 167 pm **10.13** 9.31 g/cm^3 **10.14** Hay varias posibilidades. Una es la siguiente:

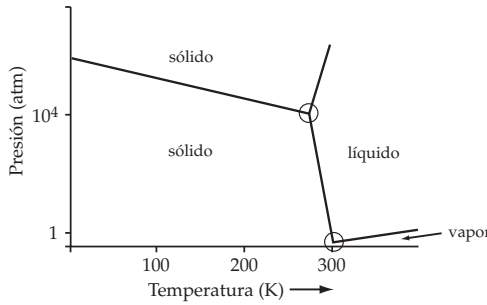


10.15 Para CuCl: 4 menos, 4 más. Para $BaCl_2$: 8 más, 8 menos **10.16** (a) 1 átomo de Re, 3 átomos de O; (b) ReO_3; (c) +6; (d) lineal; (e) octaédrica **10.17** La presión de punto triple de 5.11 atm

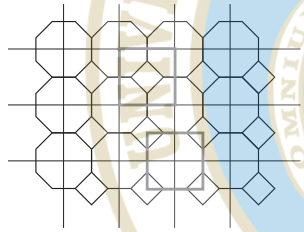
UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIA ANIMI FUNDADA EN 1620 QUITO

10.18 (a) (b) (c) $CO_2(g) \rightarrow CO_2(l) \rightarrow$ supercrítico CO_2

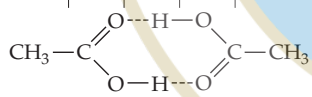
10.19 (a)



(b) dos; (c) El aumento de la presión favorece la fase líquida y causa una pendiente negativa en la frontera sólido/líquido. A 1 atm de presión, la fase líquida es más densa que la fase sólida. **10.20** Como indica el nombre, las partículas componentes en un líquido iónico son cationes y aniones, no moléculas. **10.21** En los líquidos iónicos, el catión tiene forma irregular, mientras uno o los dos iones son grandes y voluminosos para que las cargas se dispersen sobre un volumen grande. Ambos factores minimizan la energía de la red cristalina y hacen que el sólido sea menos estable, además de que se favorezca el líquido. ***Problemas de conceptos clave*** **10.22** Los átomos electronegativos de O son ricos en electrones (rojo), mientras que el resto de la molécula es pobre en electrones (azul). **10.24** (a) cúbica de empaquetamiento compacto; (b) 4 S^{2-}; 4 Zn^{2+} **10.26** (a) normal bp $\approx$ 300 K, normal mp $\approx$ 180 K; (b) (i) sólido, (ii) gas, (iii) fluido supercrítico **10.28** Aquí hay dos posibilidades.

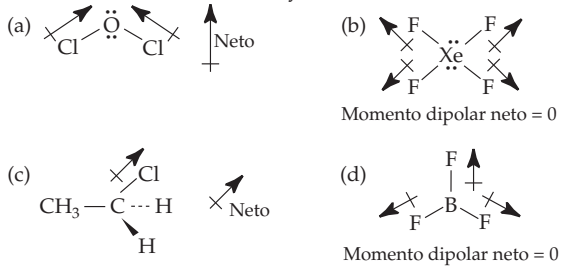


10.30



Problemas por secciones **10.32** Si una molécula tiene enlaces covalentes polares, su forma (y la ubicación de los pares solitarios de electrones) determina si se anulan los dipolos del enlace y con ello, si la molécula posee momento dipolar. **10.34** (a) Fuerzas dipolo-dipolo; también hay fuerzas de dispersión. (b) fuerzas de dispersión; (c) fuerzas de dispersión; (d) fuerzas diplo-dipolo y puentes de hidrógeno; también hay fuerzas de dispersión. **10.36** Para CH_3OH y CH_4, las fuerzas de dispersión son pequeñas. El CH_3OH puede formar puentes de hidrógeno; el CH_4, no. Lo anterior explica la gran diferencia en sus puntos de ebullición. Para el 1-decanol y el decano, las fuerzas de dispersión son comparables y relativamente grandes. El 1-decanol puede formar puentes de hidrógeno, el decano no. Lo anterior explica que el punto de ebullición del 1-decanol sea 55 °C mayor.

10.38

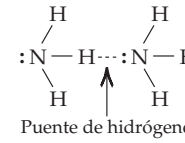


10.40



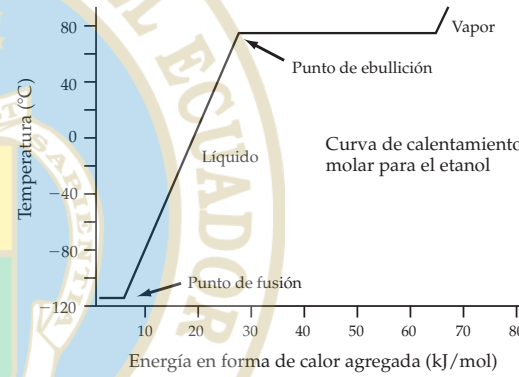
El SO_2 es angular y los momentos dipolares de los enlaces individuales se suman, con lo que se obtiene un momento dipolar neto. El CO_2 es lineal y los momentos dipolares de los enlaces individuales se anulan.

10.42



10.44 ΔH_{vap} suele ser mayor que $\Delta H_{fusión}$ porque el primero es el calor necesario para vencer todas las fuerzas intermoleculares. **10.46** (a) $Hg(l) \rightarrow Hg(g)$; (b) no cambia el estado, Hg sigue siendo líquido; (c) $Hg(g) \rightarrow Hg(l) \rightarrow Hg(s)$ **10.48** A medida que baja la presión, se convierte más H_2O líquida en H_2O vapor. Esta conversión es un proceso endotérmico y la temperatura baja. La disminución de presión y temperatura lleva al sistema a cruzar la frontera líquido/sólido en el diagrama de fases, por lo que el H_2O que queda se convierte en hielo. **10.50** 2.40 kJ **10.52** 3.73 kJ

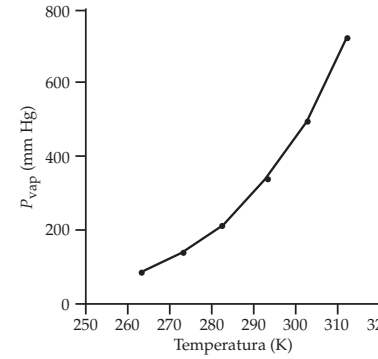
10.54

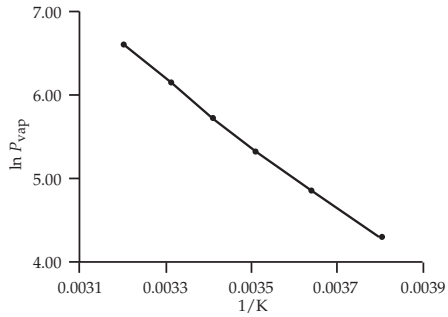


10.56 88.2 J/(K • mol) **10.58** 28.0 kJ/mol **10.60** 294 mm Hg

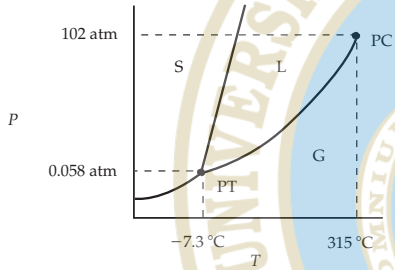
10.62

T(K)	P_{vap}(mm Hg)	ln P_{vap}	1/T
263	80.1	4.383	0.003 802
273	133.6	4.8949	0.003 663
283	213.3	5.3627	0.003 534
293	329.6	5.7979	0.003 413
303	495.4	6.2054	0.003 300
313	724.4	6.5853	0.003 195

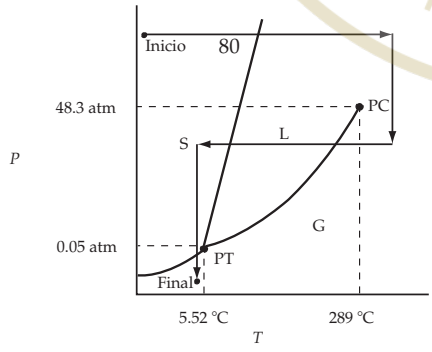




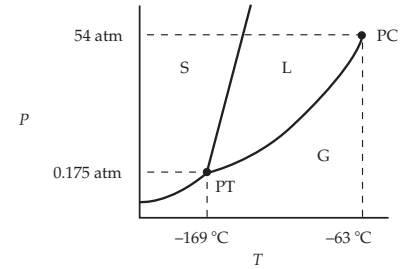
10.64 ΔH_{vap} = 30.1 kJ/mol **10.66** ΔH_{vap} = 30.1 kJ/mol. El ΔH_{vap} calculado y el obtenido con la gráfica del problema 10.62 son iguales. **10.68** sólido molecular, CO_2, I_2; sólido metálico, cualquier elemento metálico; sólido de red covalente, diamante; sólido iónico, NaCl **10.70** La celda unitaria es la unidad más pequeña que se repite en un cristal. **10.72** r = 128 pm; 8.90 g/cm^3 **10.74** 404.9 pm **10.76** 137 pm **10.78** cúbica centrada en las caras **10.80** Seis iones Na^+ tocan a cada ion H^- y seis iones H^- tocan a cada ion Na^+. **10.82** 244 pm **10.84** (a) gas; (b) líquido; (c) sólido **10.86**



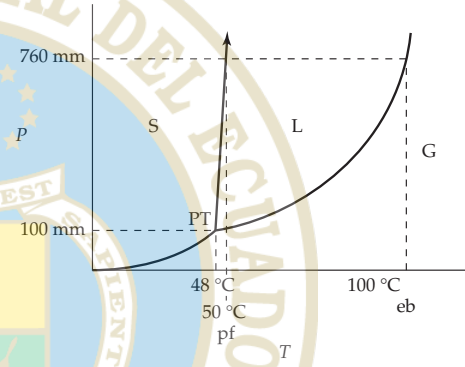
10.88 (a) $Br_2(s)$; (b) $Br_2(l)$ **10.90** El O_2 sólido no se funde cuando se aplica presión, porque el sólido es más denso que el líquido y la frontera sólido/líquido en el diagrama de fases tiene pendiente hacia la derecha. **10.92** La fase inicial es benceno como sólido y la fase final es benceno como gas.



10.94 sólido → líquido → fluido supercrítico → líquido → sólido → gas ***Problemas del capítulo*** **10.96** Como el átomo de cloro es mayor que el del flúor, la separación de cargas es mayor en el CH_3Cl, en comparación con el CH_3F; el resultado es que el CH_3Cl cuenta con un momento dipolar ligeramente mayor. **10.98** 0.192 kJ **10.100** 0.837 atm **10.102** 650 °C **10.104** −30.7 °C **10.106** 23.3 kJ/mol **10.108** El Kr no se puede licuar a temperatura ambiente, porque la temperatura ambiente es mayor que T_c(−63 °C).



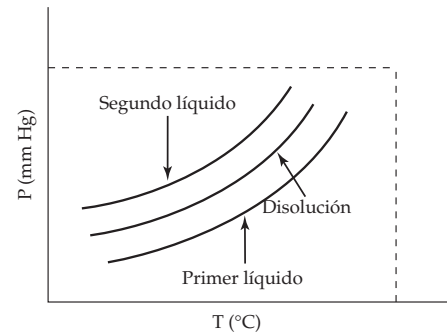
10.110 68% **10.112** 6.01 × 10^{23} átomos/mol **10.114** (a) 556 pm; (b) 2.26 g/cm^3 **10.116** Al_2O_3, iónico (energía de red mayor que la del NaCl, por las mayores cargas iónicas); F_2, dispersión; H_2O, dipolo–dipolo, puentes de H; Br_2, dispersión (mayor y más polarizable que el F_2), ICl, dipolo–dipolo, NaCl, iónico; p eb normal: $F_2 < Br_2 < ICl < H_2O < NaCl < Al_2O_3$ **10.118** (a)



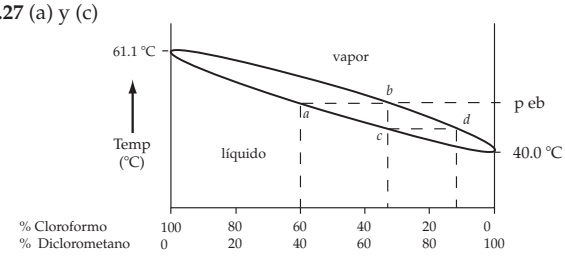
(b) (i) sólido, (ii) gas, (iii) líquido, (iv) líquido, (v) sólido ***Problemas de conceptos múltiples*** **10.120** (a) 1.926 g; (b) Fe_3O_4; (c) 24 átomos de Fe; 32 átomos de O **10.122** (a) 231 pm; (b) K; (c) densidad del sólido = 0.857 g/cm^3; densidad del vapor = 7.29 × 10^{-6} g/cm^3

Capítulo 11

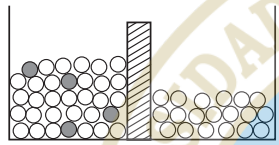
11.1 tolueno < Br_2 < KBr **11.2** (a) Na^+ porque el ion Na^+ es menor que el Cs^+; (b) Ba^{2+} por su mayor carga. **11.3** 5.52 masa % **11.4** 4.6 × 10^{-5} g **11.5** 0.614 M **11.6** molalidad = 0.0249 m; $X_{C_{27}H_{46}O}$ = 2.96 × 10^{-3} **11.7** 312 g **11.8** 0.251 M **11.9** 0.513 m **11.10** 0.621 m **11.11** 3.2 × 10^{-2} mol/(L · atm) **11.12** (a) 0.080 M; (b) 1.3 × 10^{-5} M **11.13** 98.6 mm Hg **11.14** 17.6 g **11.15** curva superior: disolvente puro; curva inferior: disolución **11.16** (a) 27.1 mm Hg; (b) 46.6 mm Hg **11.17** (a) menor punto de ebullición; (b)



11.18 62.1 °C **11.19** −3.55 °C **11.20** 0.793 *m* **11.21** 1.9 **11.22** (a) 62 °C; (b) 2 *m* **11.23** 9.54 atm **11.24** 0.156 M **11.25** 128 g/mol **11.26** 342 g/mol **11.27** (a) y (c)



(b) ~50 °C; (d) 90% diclorometano y 10% cloroformo **11.28** Las moléculas de disolvente y pequeñas partículas de soluto pueden atravesar una membrana semipermeable de diálisis. Sólo las partículas grandes, como las de las proteínas, no logran atravesarla. Sólo las moléculas de disolvente llegan a cruzar una membrana semipermeable que se use para ósmosis. ***Problemas de conceptos clave*** **11.30** (a) < (b) < (c) **11.32**

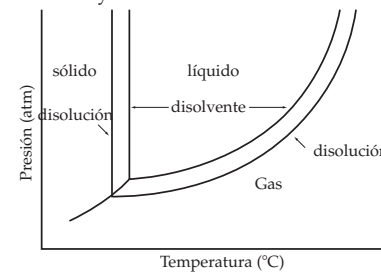


Suponga que las esferas azules (de disolvente) pueden atravesar la membrana semipermeable. Habrá una transferencia neta de disolvente del compartimiento de la derecha (disolvente puro) al de la izquierda (disolución), para llegar al equilibrio. **11.34** (b) ***Problemas por secciones*** **11.36** (a) Disolución B (i = 3): línea roja; disolución A (i = 1): línea azul; (b) 15.5 °C; (c) Ambas disoluciones son 0.50 *m*. **11.38** A mayor superficie, serán más las interacciones sólido-disolvente y el sólido se disolverá con mayor rapidez. El NaCl en polvo tiene mucha mayor área superficial que un trozo grande de NaCl. **11.40** Las sustancias tienden a disolverse cuando el soluto y el disolvente cuentan con el mismo tipo y magnitud de fuerzas intermoleculares. **11.42** Se requiere energía para superar las fuerzas intermoleculares que mantienen unidas a las partículas en el cristal. Para un sólido iónico, ésta es la energía de red. **11.44** El alcohol etílico y el agua son ambos polares y con pequeñas fuerzas de dispersión. Además, pueden formar puentes de hidrógeno y son miscibles. El alcohol pentílico es ligeramente polar y logra formar puentes de hidrógeno. Sin embargo, cuenta con una fuerza de dispersión relativamente grande a causa de su tamaño, lo cual limita su solubilidad en agua. **11.46** 42.5 °C

11.48

$$\text{molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de solución}}; \quad \text{molalidad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{kg de solvente}}$$

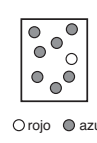
11.50 (a) Disolver 0.150 moles de glucosa en agua; diluir a 1.00 L; (b) Disolver 1.135 moles de KBr en 1.00 kg de H_2O; (c) Mezclar 0.15 moles de CH_3OH con 0.85 moles de H_2O. **11.52** Disolver 4.42×10^{-3} mol (0.540 g) de $C_7H_6O_2$ en $CHCl_3$ suficiente para obtener 165 mL de disolución. **11.54** (a) 0.500 M KCl; (b) glucosa 1.75 M **11.56** (a) 11.2% en masa; (b) 0.002 70% en masa; (c) 3.65% en masa **11.58** 0.20 ppm **11.60** (a) 0.196 *m*; (b) $X_{C_{10}H_{14}N_2} = 0.0145$; $X_{CH_2Cl_2} = 0.985$ **11.62** 1.81 M **11.64** 10.7 *m* **11.66** 3.7 g **11.68** (a) 0.0187; (b) 16.0%; (c) 1.06 *m* **11.70** 0.068 M **11.72** 0.06 atm **11.74** 0.010 mol/(L · atm) **11.76** La diferencia en entropía entre el disolvente en una disolución y un disolvente puro **11.78** El NaCl es no volátil. El alcohol metílico es volátil. Cuando se agrega NaCl a agua, la presión de vapor de la disolución disminuye, lo que significa que el punto de ebullición de la disolución aumenta. Cuando se agrega alcohol metílico a agua, la presión de vapor de la disolución aumenta, lo que significa que el punto de ebullición de la disolución disminuye. **11.80**



11.82 (a) 70.5 mm Hg; (b) 68.0 mm Hg **11.84** (a) 100.57 °C; (b) 101.6 °C **11.86** 2.3 **11.88** 219 mm Hg **11.90** En el líquido, $X_{\text{acetona}} = 0.602$ y $X_{\text{acetato de etilo}} = 0.398$. En el vapor, $X_{\text{acetona}} = 0.785$; $X_{\text{acetato de etilo}} = 0.215$ **11.92** 3.6 °C · kg/mol **11.94** 0.573 *m* **11.96** (a) 13.0 atm; (b) 65.2 atm **11.98** 0.197 M **11.100** La presión osmótica, porque de las cuatro propiedades coligativas, la presión osmótica da el mayor cambio de propiedad coligativa por mol del soluto. **11.102** 342.5 uma **11.104** El HCl es un electrolito fuerte en H_2O y se disocia por completo formando dos partículas de soluto por cada HCl. El HF es un electrolito débil en H_2O. Sólo un pequeño porcentaje de las moléculas de HF se disocian en iones. **11.106** masa molecular = 538 uma; la fórmula molecular es $C_{40}H_{56}$ ***Problemas del capítulo*** **11.108** K_f para la nieve (H_2O) es 1.86 °C · kg/mol. Con cantidades razonables de sal se puede bajar el punto de congelación (ΔT_f) de la nieve por debajo de una temperatura de −2 °C en el aire. Sin embargo, incrementando aún más la cantidad de sal no se obtiene un ΔT_f de más de 30 °C. **11.110** 2.60×10^3 **11.112** Cuando $CaCl_2$ sólido se agrega a agua líquida, la temperatura gaumenta porque ΔH_{disoln} para el $CaCl_2$ es exotérmico. Cuando se agrega $CaCl_2$ sólido a hielo a 0 °C, algo del hielo se funde (un proceso endotérmico) y la temperatura baja, porque el $CaCl_2$ hace bajar el punto de congelación de una mezcla de hielo y agua. **11.114** 1.3 g **11.116** Punto de congelación = −2.3 °C; p eb = 100.63 °C **11.118** (a) 11.7 g de alcohol isopropílico; (b) 0.75 mol de C_3H_8O; **11.120** masa molecular = 271 uma; la fórmula molecular es $C_{18}H_{24}O_2$ **11.122** (a) 24.07 g $BaSO_4$; (b) Se formará más precipitado por el exceso de $BaCl_2$ en la disolución. **11.124** 10% LiCl; 41% H_2O; 49% CH_3OH **11.126** 334 g/mol **11.128** (a) 103.3 °C; (b) 21.3 mm Hg **11.130** (a) 1.31 *m*; (b) −4.87 °C; (c) 83% **11.132** 89.9 g de $C_{12}H_{22}O_{11}$; 10.1 g de NaCl ***Problemas de conceptos múltiples*** **11.134** (a) C_2H_3; (b) 108 uma; (c) C_8H_{12} **11.136** 5.75 g LiCl; 3.15 g $CaCl_2$

Capítulo 12

12.1 (a) 1.6×10^{-4} M/s; (b) 3.2×10^{-4} M/s **12.2** Velocidad de descomposición del $N_2O_5 = 2.2 \times 10^{-5}$ M/s; velocidad de formación del $O_2 = 1.1 \times 10^{-5}$ M/s **12.3** Velocidad = $k[BrO_3^-][Br^-][H^+]^2$; 1er. orden en BrO_3^-, 1er. orden en Br^-, 2o. orden en H^+, 4o. orden en total; Velocidad = $k[H_2][I_2]$, 1er. orden en H_2, 1er. orden en I_2, 2o. orden en total **12.4** (a) Velocidad = $k[H_2O_2][I^-]$; (b) 1.15 × 10^{-2}/(M · s); (c) 1.38×10^{-3} M/s **12.5** 1/s; 1/s; 1/(M^3 · s); 1/(M · s); 1/($M^{1/2}$ · s) **12.6** (a) Orden cero en A; segundo orden en B; segundo orden general; (b) velocidad = $k[B]^2$ **12.7** (a) 0.080 M; (b) 61 h **12.8** Una gráfica de ln[ciclopropano] en función del tiempo es lineal, lo que indica que los datos se ajustan a la ecuación de una reacción de primer orden. $k = 6.6 \times 10^{-4}$/s (0.040/min) **12.9** (a) 11 h; (b) 0.019 M; (c) 22 h **12.10** (a) 5 min; (b)



12.11 (a) Una gráfica de 1/[HI] en función del tiempo es lineal. La reacción es de segundo orden. (b) 0.0308/(M · min); (c) 260 min; (d) 81.2 min **12.12** (a) $2\,NO_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2\,NO_2F(g)$; F(*g*) es un intermediario de la reacción. (b) Cada reacción elemental es bimolecular. **12.13** (a) Velocidad = $k[O_3][O]$; (b) Velocidad = $k[Br]^2[Ar]$; (c) Velocidad = $k[Co(CN)_5(H_2O)^{2-}]$

12.14

$$Co(CN)_5(H_2O)^{2-}(ac) \rightarrow Co(CN)_5^{2-}(ac) + H_2O(l) \quad \text{(lenta)}$$
$$Co(CN)_5^{2-}(ac) + I^-(ac) \rightarrow Co(CN)_5I^{3-}(ac) \quad \text{(rápida)}$$
$$\text{Reacción total } Co(CN)_5(H_2O)^{2-}(ac) + I^-(ac) \rightarrow Co(CN)_5I^{3-}(ac) + H_2O(l)$$

La ley de velocidad para la primera reacción elemental (lenta) es: Velocidad = $k[Co(CN)_5(H_2O)^{2-}]$ **12.15** (a) $2\,NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO_2(g)$ (b) $\text{Velocidad}_{\text{directa}} = k_1[NO][O_2]$ y $\text{Velocidad}_{\text{inversa}} = k_{-1}[NO_3]$ Como están en equilibrio, $\text{Velocidad}_{\text{directa}} = \text{Velocidad}_{\text{inversa}}$, y $k_1[NO][O_2] = k_{-1}[NO_3]$.

$$[NO_3] = \frac{k_1}{k_{-1}}[NO][O_2]$$

La ley de velocidad para el paso determinante es Velocidad = $k_2[NO_3][NO]$. Como desaparecen 2 NO en la reacción total por cada NO que reacciona en el segundo paso, la ley de velocidad para la reacción total es Velocidad = $-\Delta[NO]/\Delta t = 2\,k_2[NO_3][NO]$. En esta ley de velocidad, se sustituye la $[NO_3]$.

Velocidad = $2\,k_2\dfrac{k_1}{k_{-1}}[NO]^2[O_2]$, lo que concuerda con la ley experimental de velocidad (c) $k = \dfrac{2\,k_2k_1}{k_{-1}}$ **12.16** (a) 80 kJ/mol; (b) endotérmica; (c)

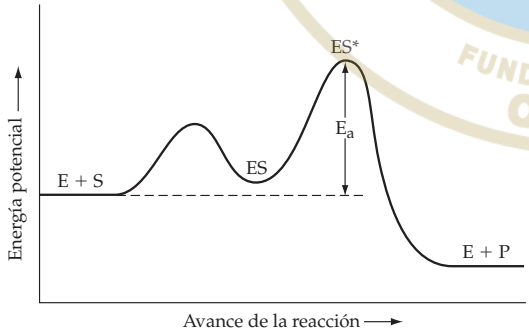


12.17 (a) 104 kJ/mol; (b) 1.4×10^{-4}/s **12.18** (a) orden cero en A, primer orden en C_2, primer orden en B. (b) Velocidad = $k[B][C_2]$; (c)

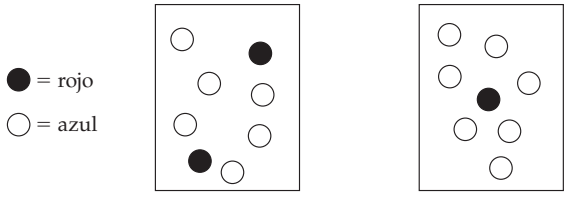
$$B + C_2 \rightarrow BC_2 \quad \text{(lenta)}$$
$$A + BC_2 \rightarrow AC + BC$$
$$A + BC \rightarrow AC + B$$
$$2\,A + C_2 \rightarrow 2\,AC \quad \text{(total)}$$

(d) B es un catalizador. BC_2 y BC son intermediarios.

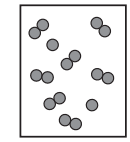
12.19



Problemas de conceptos clave **12.20** (a) 2:1:4:2; (b) todas las *k* son iguales **12.22** (a)



(b) 1 min **12.24** (a) Como la vida media es inversamente proporcional a la concentración de las moléculas de A, la reacción es de segundo orden en A. (b) Velocidad = $k[A]^2$; (c)



12.26 (a) orden cero en B; segundo orden en A. (b) velocidad = $k[A]^2$.

$$2\,A \rightarrow A_2 \quad \text{(lenta)}$$

(c) $\dfrac{A_2 + B \rightarrow AB + A}{A + B \rightarrow AB}$ (total) (d) A_2

12.28 (a) BC + D → B + CD; (b) 1. B–C + D (reactivos), A (catalizador); 2. B–C–A (estado de transición), D (reactivo); 3. A–C (intermediario), B (producto), D (reactivo); 4. A–C–D (estado de transición), B (producto); 5. A (catalizador), C–D + B (productos); (c) primer paso; Velocidad = $k[A][BC]$; (d) endotérmica ***Problemas por secciones*** **12.30** M/s o mol/(L · s) **12.32** (a) 6.0×10^{-5} M/s; (b) 3.3×10^{-5} M/s La velocidad promedio es menor para el último periodo, porque la velocidad disminuye al disminuir la concentración del reactivo. **12.34** (a) 2.4×10^{-5} M/s; (b) 3.1×10^{-5} M/s **12.36** (a) Tres veces más rápida; (b) Dos veces más rápida. **12.38**

$$-\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3}\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$$

12.40 2o. orden en NO; 1er. orden en Br_2; 3er. orden total **12.42** Velocidad = $k[H_2][ICl]$; 1/(M · s) **12.44** (a) Velocidad = $k[CH_3Br][OH^-]$; (b) la velocidad disminuirá en un factor de 5; (c) la velocidad aumentará en un factor de 4. **12.46** (a) Velocidad = $k[CH_3COCH_3]$; (b) 8.7×10^{-3}/s; (c) 1.6×10^{-5} M/s **12.48** (a) Velocidad = $k[NH_4^+][NO_2^-]$; (b) 3.0×10^{-4}/(M · s); (c) 6.1×10^{-6} M/s **12.50** (a) 0.015 M; (b) 40 min; (c) 7.2 min **12.52** $t_{1/2}$ = 17 min; *t* = 69 min **12.54** 16.0 h **12.56** (a) 5.2×10^{-3} M; (b) 3.1 h **12.58** $t_{1/2}$ = 21 min; *t* = 42 min **12.60** Una gráfica de $\ln[N_2O]$ en función del tiempo es lineal. La reacción es de primer orden en N_2O. $k = 3.79 \times 10^{-5}$/s **12.62** 2.79×10^{-3}/s **12.64** (a) orden cero; (b) 0.031 M; (c) 22 min **12.66** Una reacción elemental es un evento molecular individual que implica la ruptura y/o formación de enlaces químicos. La reacción total describe la estequiometría del proceso total, pero no da información acerca de cómo se efectúa la reacción. **12.68** No hay relación entre los coeficientes en una ecuación química balanceada para una reacción total y los exponentes en la ley de velocidad, a menos que la reacción total se haga en una sola etapa elemental, en cuyo caso los coeficientes en la ecuación balanceada son los exponentes en la ley de velocidad. **12.70** (a) $H_2(g) + 2\,ICl(g) \rightarrow I_2(g) + 2\,HCl(g)$; (b) HI(*g*); (c) cada reacción elemental es bimolecular. **12.72** (a) bimolecular, Velocidad = $k[O_3][Cl]$; (b) unimolecular, Velocidad = $k[NO_2]$; (c) bimolecular, Velocidad = $k[ClO][O]$; (d) termolecular, Velocidad = $k[Cl]^2[N_2]$ **12.74** (a) $2\,NO_2Cl(g) \rightarrow 2\,NO_2(g) + Cl_2(g)$; (b) 1. unimolecular; 2. bimolecular; (c) Velocidad = $k[NO_2Cl]$ **12.76** $NO_2(g) + F_2(g) \rightarrow NO_2F(g) + F(g)$ (lenta); $F(g) + NO_2(g) \rightarrow NO_2F(g)$ (rápida) **12.78** (a) $2\,NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO_2(g)$ (b) $\text{Velocidad}_{\text{directa}} = k_1[NO]^2$ y $\text{Velocidad}_{\text{inversa}} = k_{-1}[N_2O_2]$ A causa del equilibrio, $\text{Velocidad}_{\text{directa}} = \text{Velocidad}_{\text{inversa}}$, y $k_1[NO]^2 = k_{-1}[N_2O_2]$.

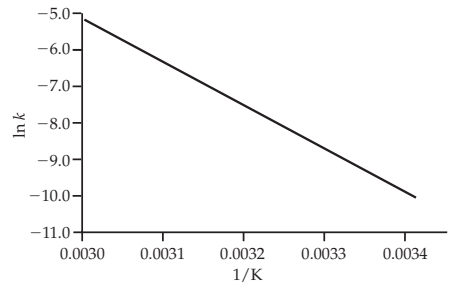
$$[N_2O_2] = \frac{k_1}{k_{-1}}[NO]^2$$

La ley de velocidad para el paso que determina la velocidad es Velocidad = $-\Delta[NO]/\Delta t = 2k_2[N_2O_2][O_2]$ porque se consumen dos moléculas de NO en la reacción total por cada $[N_2O_2]$ que reacciona en el segundo paso. En esta ley de velocidad se sustituye $[N_2O_2]$.

$$\text{Velocidad} = 2k_2\frac{k_1}{k_{-1}}[NO]^2[O_2]$$

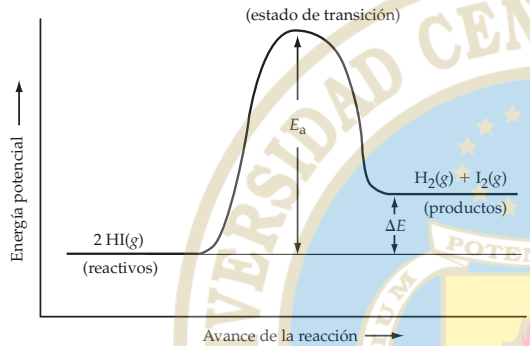
(c) $k = \dfrac{2k_2k_1}{k_{-1}}$ **12.80** Muy pocas colisiones tienen una energía de colisión mayor o igual a la energía de activación; sólo una fracción de ellas cuenta con la orientación adecuada para que se efectúe la reacción.

12.82



$E_a = 104$ kJ/mol **12.84** (a) 134 kJ/mol; (b) 6.0/(M · s) **12.86** 87 kJ/mol

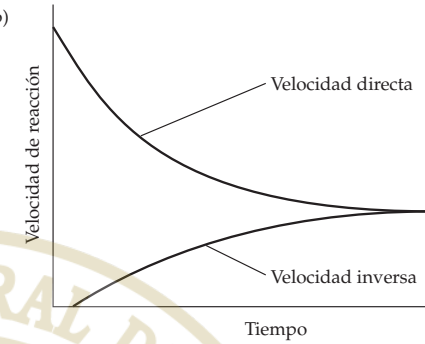
12.88



12.90 Un catalizador sí participa en la reacción, pero no se consume porque reacciona en un paso de la reacción y se regenera en un paso posterior. **12.92** Un catalizador aumenta la velocidad de la reacción porque cambia el mecanismo de ésta y disminuye la energía de activación. **12.94** (a) $O_3(g) + O(g) \rightarrow 2\,O_2(g)$; (b) El Cl actúa como catalizador; (c) El ClO es un intermediario de la reacción; (d) Un catalizador reacciona en un paso y se regenera en un paso posterior. Un compuesto intermediario de la reacción se produce en un paso y se consume en otro. **12.96** (a) $NH_2NO_2(ac) \rightarrow N_2O(g) + H_2O(l)$; (b) El OH^- actúa como catalizador; el $NHNO_2^-$ es un intermediario de la reacción. (c) La velocidad disminuirá, porque el ácido agregado hace bajar la concentración de OH^-, que aparece en la ley de velocidad porque es un catalizador. ***Problemas del capítulo*** **12.98** (a) Medir el cambio de concentración de AB_2 en función del tiempo. (b) y (c) Si una gráfica de $[AB_2]$ en función del tiempo es lineal, la reacción es de orden cero y k = −pendiente. Si una gráfica de $\ln[AB_2]$ contra tiempo es lineal, la reacción es de primer orden y k = −pendiente. Si una gráfica de $1/[AB_2]$ en función del tiempo es lineal, la reacción es de segundo orden y k = pendiente. **12.100** (a) Velocidad = $k[B_2][C]$; (b) $B_2 + C \rightarrow CB + B$ (lenta); $CB + A \rightarrow AB + C$ (rápida); (c) C es un catalizador. C no aparece en la ecuación química, porque se consume en el primer paso y se regenera en el segundo paso. **12.102** El primer máximo representa la energía potencial del estado de transición para el primer paso. El segundo máximo representa la energía potencial del estado de transición para el segundo paso. El punto en el valle entre los dos máximos representa la energía potencial de los intermediarios de la reacción. **12.104** (a) aumenta; (b) disminuye; (c) aumenta; (d) no cambia **12.106** (a) Velocidad = $k[C_2H_4Br_2][I^-]$; (b) 4.98×10^{-3}/(M · s); (c) 1.12×10^{-4} M/s **12.108** Para $E_a = 50$ kJ/mol, $f = 2.0 \times 10^{-9}$. Para $E_a = 100$ kJ/mol, $f = 3.9 \times 10^{-18}$ **12.110** (a) $2NO(g) + Br_2(g) \rightarrow 2\,NOBr(g)$; (b) $NOBr_2$ es un intermediario de la reacción.

(c) Velocidad = $k[NO][Br_2]$; (d) No puede ser el primer paso. Debe ser el segundo paso. **12.112** $[A] = -kt + [A]_0$; $[A]_0/2 = -kt_{1/2} + [A]_0$; $t_{1/2} = [A]_0/2\,k$. Para una reacción de orden cero, cada vida media es la mitad de la anterior. Para una reacción de primer orden, cada vida media es la misma que la anterior. Para una reacción de segundo orden, cada vida media es el doble de la anterior. **12.114** (a) $\text{Velocidad}_{\text{directa}} = k_f[A]$ y $\text{Velocidad}_{\text{inv}} = k_r[B]$;

(b)



(c)

$$\frac{[B]}{[A]} = 3$$

12.116 1.6×10^4 y **12.118** 49 °C **12.120** (a) 7.7×10^{-7} s; (b) la rapidez de mezclado **12.122** 2.7×10^2 s **12.124** 15 s **12.126** 6.0×10^9 años

Problemas de conceptos múltiples **12.128** (a) 8.7 × 1019 moléculas/min; (b) 1.2 atm **12.130** (a) 0.71 atm; (b) 2.4 J/s; (c) 0.89 kJ **12.132** −122 J

Capítulo 13

13.1 (a) $K_c = \dfrac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]}$; (b) $K_c = \dfrac{[SO_2]^2[O_2]}{[SO_3]^2}$

13.2 (a) 7.9×10^4; (b) 1.3×10^{-5}

13.3 (a) $K_c = \dfrac{[H^+][C_3H_5O_3^-]}{[C_3H_6O_3]}$; (b) 1.38×10^{-4}

13.4 Mezcla (2) porque $K_c = 1$, como para la mezcla (1). **13.5** 9.48

13.6 a 500 K: $K_p = 1.7 \times 10^4$; a 1000 K: $K_c = 1.1$

13.7 (a) $K_c = \dfrac{[H_2]^3}{[H_2O]^3}$, $K_p = \dfrac{(P_{H_2})^3}{(P_{H_2O})^3}$, $K_p = K_c$

(b) $K_c = [H_2]^2[O_2]$, $K_p = (P_{H_2})^2(P_{O_2})$, $K_p = K_c(RT)^3$

(c) $K_c = \dfrac{[HCl]^4}{[SiCl_4][H_2]^2}$, $K_p = \dfrac{(P_{HCl})^4}{(P_{SiCl_4})(P_{H_2})^2}$, $K_p = K_c(RT)$

(d) $K_c = \dfrac{1}{[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2}$

13.8 $K_c = 1.2 \times 10^{-42}$. Como K_c es muy pequeña, la mezcla en equilibrio contiene principalmente moléculas de H_2. El H está en el grupo periódico 1A. Un valor muy pequeño de K_c concuerda con un fuerte enlace entre dos átomos de H, cada uno con un electrón de valencia. **13.9** (a) Como $Q_c < K_c$, la reacción no está en equilibrio. La reacción avanzará hacia la derecha para llegar al equilibrio. (b) Como $Q_c > K_c$, la reacción no está en equilibrio. La reacción avanzará hacia la izquierda para llegar al equilibrio.

13.10 (a) (2); (b) (1), inversa; (3), directa

13.11 (a) 3.5×10^{-22} M; (b) 210 átomos de H, 6.0×10^{22} H_2 moléculas

13.12 $[CO_2] = [H_2] = 0.101$ M; $[CO] = [H_2O] = 0.049$ M

13.13 $[N_2O_4] = 0.0429$ M; $[NO_2] = 0.0141$ M;

13.14 $[N_2O_4] = 0.0292$ M; $[NO_2] = 0.0116$ M

13.15 $P_{H_2O} = 0.90$ atm; $P_{CO} = 1.30$ atm; $P_{H_2} = 1.70$ atm

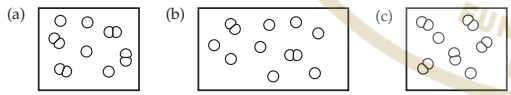
13.16 (a) crece; (b) decrece; (c) decrece; (d) crece; en el equilibrio,

$$Q_c = K_c = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$$

Si se elimina algo de CO_2 de la mezcla en equilibrio, disminuye el numerador en Q_c, lo que significa que $Q_c < K_c$ y la reacción se desplaza hacia la derecha y aumenta la concentración de H_2.
13.17 (a) queda igual; (b) crece; (c) decrece
13.18



13.19 La mezcla en equilibrio contendrá más NO, cuanto mayor sea la temperatura. **13.20** La cantidad de acetato de etilo decrece. Al bajar la temperatura, la reacción se desplaza de izquierda a derecha. Aumentan las concentraciones de los productos, mientras las de los reactivos disminuyen. Eso corresponde a un aumento de K_c. **13.21** Hay más moléculas de AB(g) a la mayor temperatura. El equilibrio se desplazó a la derecha a la mayor temperatura, lo que significa que la reacción es endotérmica. **13.22** (a) queda igual; (b) crece; (c) decrece; (d) queda igual; (e) decrece **13.23** (a) k_{dir}; (b) $2.5 \times 10^{-28}\ M^{-1}\ s^{-1}$; (c) k_{inv} decrece más que k_{dir}, por lo que K_c aumenta. **13.24** La reacción se desplazará hacia la izquierda. Con ello bajará la efectividad de la Hb para transportar O_2. **13.25** El equilibrio se desplaza hacia la izquierda. **13.26** 26 electrones π **13.27** 2.58×10^{21} moléculas de O_2 ***Problemas de conceptos clave*** **13.28** (a) (1) y (3); (b) $K_c = 1.5$; (c) Como en ambos lados de la ecuación aparece el mismo número de moléculas, todos los términos de volumen en K_c se cancelan. Por lo tanto, podemos calcular K_c sin incluir el volumen. **13.30** (a) (3); (b) reacción (1): dirección inversa; reacción (2): directa **13.32** Cuando se abre el grifo, la reacción irá en dirección inversa porque al principio habrá un exceso de moléculas AB. **13.34** (a) AB → A + B; (b) La reacción es endotérmica, porque la tensión ocasionada al agregar calor (mayor temperatura) desplaza el equilibrio AB ⇌ A + B hacia la derecha. (c) Si aumenta el volumen, la presión disminuye. La tensión producida al disminuir la presión será aliviada por un desplazamiento del equilibrio de izquierda a derecha, con lo que aumenta la cantidad de átomos de A.
13.36



Problemas por secciones
13.38 (a) A → 2 B; (b) (1) crece, (2) crece, (3) queda igual, (4) queda igual

13.40 (a) $K_c = \dfrac{[CO][H_2]^3}{[CH_4][H_2O]}$; (b) $K_c = \dfrac{[ClF_3]^2}{[F_2]^3[Cl_2]}$; (c) $K_c = \dfrac{[HF]^2}{[H_2][F_2]}$

13.42 (a) $K_p = \dfrac{(P_{CO})(P_{H_2})^3}{(P_{CH_4})(P_{H_2O})}$, $\Delta n = 2$ y $K_p = K_c(RT)^2$

(b) $K_p = \dfrac{(P_{ClF_3})^2}{(P_{F_2})^3(P_{Cl_2})}$, $\Delta n = -2$ y $K_p = K_c(RT)^{-2}$

(c) $K_p = \dfrac{(P_{HF})^2}{(P_{H_2})(P_{F_2})}$, $\Delta n = 0$ y $K_p = K_c$

13.44 $K_c = \dfrac{[C_2H_5OC_2H_5][H_2O]}{[C_2H_5OH]^2}$ **13.46** $K_c = \dfrac{[\text{Isocitrato}]}{[\text{Citrato}]}$

13.48 1.3×10^8 **13.50** 0.058 **13.52** 29.0

13.54 (a) $K_c = \dfrac{[CH_3CO_2C_2H_5][H_2O]}{[CH_3CO_2H][C_2H_5OH]}$

(b) $K_c = 3.4$. Como hay el mismo número de moléculas en ambos lados de la ecuación, se cancelan los términos de volumen en K_c. Por consiguiente, se puede calcular K_c sin incluir el volumen. **13.56** 23.6
13.58 $K_p = 0.0313$ atm; $K_c = 1.28 \times 10^{-3}$

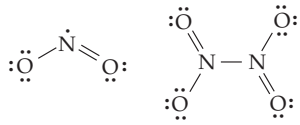
13.60 (a) $K_c = \dfrac{[CO_2]^3}{[CO]^3}$, $K_p = \dfrac{(P_{CO_2})^3}{(P_{CO})^3}$; (b) $K_c = \dfrac{1}{[O_2]^3}$, $K_p = \dfrac{1}{(P_{O_2})^3}$;
(c) $K_c = [SO_3]$, $K_p = P_{SO_3}$; (d) $K_c = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$
13.62 (a) principalmente producto; (b) principalmente reactivos
13.64 (c) **13.66** $K_c = 1.2 \times 10^{82}$ es muy grande. Cuando se alcanza el equilibrio, queda muy poco etanol, si es que queda, porque la reacción avanza hasta su terminación. **13.68** La reacción no está en equilibrio porque $Q_c > K_c$. La reacción irá de derecha a izquierda para llegar al equilibrio. **13.70** 5.9×10^{-3} M **13.72.** [NO] = 0.056 M; $[N_2] = [O_2] = 1.37$ M **13.74** $[PCl_3] = [Cl_2] = 0.071$ M; $[PCl_5] = 0.089$ M **13.76** (a) 6.8 mol; (b) 0.03 mol CH_3CO_2H; 9.03 mol C_2H_5OH; 0.97 mol $CH_3CO_2C_2H_5$; 0.97 mol H_2O
13.78 $P_{ClF} = P_{F_2} = 0.389$ atm; $P_{ClF_3} = 1.08$ atm
13.80 (a) crece; (b) crece; (c) decrece; (d) decrece. Al perturbar el equilibrio, al disminuir $[Cl^-]$, aumenta Q_c, porque $(Q_c = 1/[Ag^+]_t[Cl^-]_t)$ y llega a un mayor valor que K_c. Para alcanzar un nuevo estado de equilibrio, Q_c debe disminuir, lo que significa que debe aumentar el denominador; esto es, la reacción tiene que ir de derecha a izquierda, con lo que disminuye la cantidad de AgCl sólido. **13.82** (a) decrece; (b) queda igual; (c) crece **13.84** $[H_2]$ decrece al aumentar la temperatura. Al bajar la temperatura, la reacción se desplaza hacia la derecha. $[CO_2]$ y $[H_2]$ aumentan, [CO] y $[H_2O]$ disminuyen y K_c aumenta.
13.86 (a) crece; (b) crece; (c) decrece; (d) crece
13.88 (a) decrece; (b) crece; (c) no cambia; (d) crece;
(e) no cambia **13.90.** $k_{dir}[A][B] = k_{inv}[C]$; $\dfrac{k_{dir}}{k_{inv}} = \dfrac{[C]}{[A][B]} = K_c$
13.92 210 **13.94** k_{inv} aumenta más que k_{dir}; esto significa que E_a (inversa) es mayor que E_a (directa). La reacción es exotérmica cuando E_a (inversa) > E_a (directa). ***Problemas del capítulo***
13.96 1.5×10^{-6} M **13.98** $[H_2] = [I_2] = 0.045$ M; $[HI] = 0.31$ M
13.100 $[CO] = [H_2] = 0.18$ M; $[H_2O] = 1.02$ M **13.102** Una disminución de volumen (a) y la adición de reactivos (c) afectará la composición de la mezcla en equilibrio, pero no cambiará el valor de K_c. Un cambio de temperatura (b) afecta al valor de K_c. La adición de un catalizador (d) o de un gas inerte (e) no afecta ni a la composición de la mezcla en equilibrio ni al valor de K_c.
13.104 (a) $K_c = 0.573$ y $K_p = 23.5$; (b) La reacción avanza hacia la derecha para llegar al equilibrio. $[PCl_5] = 0.365$ M; $[PCl_3] = 0.285$ M; $[Cl_2] = 0.735$ M;

13.106 (a) $K_c = \dfrac{[C_2H_6][C_2H_4]}{[C_4H_{10}]}$ $K_p = \dfrac{(P_{C_2H_6})(P_{C_2H_4})}{P_{C_4H_{10}}}$

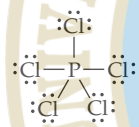
(b) 0.19; (c) 38%; $P_{total} = 69$ atm; (d) Una disminución de volumen reduciría el % de conversión del C_4H_{10}. **13.108** (a) 0.0840; (b) $[(CH_3)_2C{=}CCH_2] = [HCl] = 0.094$ M; $[(CH_3)_3CCl] = 0.106$ M; (c) $P_{\text{cloruro de } t\text{-butilo}} = 0.055$ atm; $P_{\text{isobutileno}} = 0.345$ atm
$P_{HCl} = 0.545$ atm **13.110** La energía de activación (E_a) es positiva y para una reacción exotérmica, $E_{a,inv} > E_{a,dir}$.

$$K_c = \frac{k_{dir}}{k_{inv}} = \frac{A_{dir}e^{-E_{a,dir}/RT}}{A_{inv}e^{-E_{a,inv}/RT}} = \frac{A_{dir}}{A_{inv}}e^{(E_{a,inv}-E_{a,dir})/RT}$$

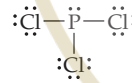
($E_{a,inv} - E_{a,dir}$) es positivo, por lo que el exponente siempre es positivo. Al aumentar la temperatura, disminuye el exponente, $(E_{a,inv} - E_{a,dir})/RT$, decrece y también el valor de K_c.
13.112 (a) $K_c = 1.6 \times 10^{-3}$; (b) $K_p = 0.039$ **13.114** (a) 1.0×10^{-6} atm; (b) exotérmica; (c) A 2800 K, $Q_p = 100$, $Q_p > K_p$ así la reacción irá de productos a reactivos **13.116** $P_{NO_2} = 0.359$ atm; $P_{N_2O_4} = 1.14$ atm **13.118** 0.826 mol ***Problemas de conceptos múltiples*** **13.120** (a) $K_c =$ 0.002 44; (b) $K_p = 0.140$; (c) $[ClF_3] = 0.191$ M, $[ClF] = [F_2] = 0.0216$ M **13.122** (a) $K_c = 1.51$; $K_p = 49.6$;
(b)



13.124 (a) 2.5; (b) 0.0038; (c) K_c para la disolución acuosa es mucho menor que K_c para la disolución en benceno, porque el H_2O puede formar puentes de hidrógeno con ácido acético, evitando la formación del dímero de ácido acético. El benceno no logra formar puentes de hidrógeno con ácido acético. **13.126** (a) 1.47; (b) 10.3 (c) De acuerdo con el principio de Le Châtelier, la reacción es endotérmica porque K_p aumenta al incrementarse la temperatura. **13.128** (a) 1.52 (b) 6.89 kJ **13.130** 6.0×10^2 moléculas de O_3
13.132 (a) Como K_p es mayor a la mayor temperatura, la reacción es endotérmica. Como la reacción implica la ruptura de dos enlaces P–Cl y la formación de sólo un enlace Cl–Cl, debe ser endotérmica.
(b) 99.97%; 1.38 atm
(c)



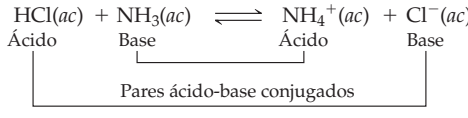
El PCl_5 no tiene momento dipolar por la distribución simétrica, trigonal bipiramidal de los Cl en torno al P central.



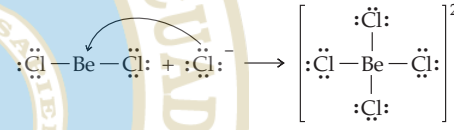
El PCl_3 tiene momento dipolar, porque la geometría es trigonal piramidal.

Capítulo 14

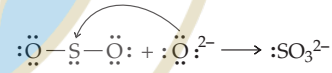
14.1 (a) $H_2SO_4(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + HSO_4^-(ac)$
base conjugada
(b) $HSO_4^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + SO_4^{2-}(ac)$
base conjugada
(c) $H_3O^+(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + H_2O(l)$
base conjugada
(d) $NH_4^+(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + NH_3(ac)$
base conjugada
14.2 (a) H_2CO_3; (b) HCO_3^-; (c) H_2O; (d) H_3PO_4
14.3



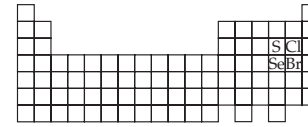
14.4 (a) de derecha a izquierda; (b) de izquierda a derecha
14.5 (a) HY; (b) X^-; (c) a la izquierda. **14.6** $[H_3O^+] = 2.0 \times 10^{-9}$ M; la disolución es básica. **14.7** 2.3×10^{-7} M **14.8** (a) 8.20; (b) 4.22
14.9 (a) $[H_3O^+] = 4.0 \times 10^{-8}$ M; $[OH^-] = 2.5 \times 10^{-7}$ M; (b) $[H_3O^+] = 2 \times 10^{-3}$ M; $[OH^-] = 5 \times 10^{-12}$ M **14.10** (a) 1.30; (b) −0.78; (c) 14.60; (d) 12.30 **14.11** 11.81 **14.12** $K_a = 3.5 \times 10^{-8}$. Este valor de K_a concuerda con el valor de la tabla 15.2.
14.13 (a) HY < HX < HZ; (b) HZ; (c) HY tiene el mayor pH; HX tiene el menor pH **14.14** (a) pH = 2.38;
$[H_3O^+] = [CH_3COO^-] = 4.2 \times 10^{-3}$ M; $[CH_3COOH] = 1.00$ M; $[OH^-] = 2.4 \times 10^{-12}$ M; (b) pH = 3.38;
$[H_3O^+] = [CH_3CO_2^-] = 4.2 \times 10^{-4}$ M; $[CH_3CO_2H] = 0.0096$ M; $[OH^-] = 2.4 \times 10^{-11}$ M **14.15** pH =3.20 **14.16** (a) 8.0%; (b) 2.6%
14.17 $[H_3O^+] = [HSO_3^-] = 0.032$ M; $[H_2SO_3] = 0.07$ M; $[SO_3^{2-}] = 6.3 \times 10^{-8}$ M; $[OH^-] = 3.1 \times 10^{-13}$ M; pH = 1.49
14.18 pH = 0.29; $[H_2SeO_4] = 0$ M; $[HSeO_4^-] = 0.49$ M; $[SeO_4^{2-}] = 0.011$ M; $[H_3O^+] = 0.51$ M; $[OH^-] = 2.0 \times 10^{-14}$ M
14.19 $[NH_4^+] = [OH^-] = 2.7 \times 10^{-3}$ M; $[NH_3] = 0.40$ M; $[H_3O^+] = 3.7 \times 10^{-12}$ M; pH = 11.43 **14.20** pH = 9.45
14.21 (a) 7.7×10^{-12}; (b) 2.9×10^{-7} (c) 10.26 **14.22** (a) ácida; pH = 4.92; (b) ácida, pH = 5.00 **14.23** pH = 8.32
14.24 $K_a = 5.6 \times 10^{-10}$; $K_b = 2.0 \times 10^{-5}$; como $K_b > K_a$, la disolución es básica. **14.25** (a) neutra; (b) básica; (c) ácida; (d) ácida; (e) ácida **14.26** (a) H_2Se; (b) HI; (c) HNO_3; (d) H_2SO_3 **14.27** (a) Ácido de Lewis, $AlCl_3$; base de Lewis, Cl^-; (b) ácido de Lewis, Ag^+; base de Lewis, NH_3; (c) ácido de Lewis, SO_2; base de Lewis, OH^-; (d) ácido de Lewis, Cr^{3+}; base de Lewis, H_2O
14.28



14.29 El O^{2-} del CaO es la base de Lewis y el SO_2 es el ácido de Lewis.



14.30 4.101 ***Problemas de conceptos clave*** **14.32** (a) X^-, Y^-, Z^-; (b) HX < HZ < HY; (c) HY; (d) HX; (e) 20% **14.34** (b)
14.36 (a) $Y^- < Z^- < X^-$; (b) Y^-; (c) X^- (d) La reacción de A^- con agua tiene estequiometría 1:1: $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$
14.38



(a) H_2S, el más débil; HBr, el más fuerte. La fuerza ácida para el H_nX aumenta al incrementarse la polaridad del enlace H–X y al aumentar el tamaño de X. (b) El H_2SeO_3, es el más débil; el $HClO_3$, es el más fuerte. La fuerza ácida para el H_nYO_3 aumenta al crecer la electronegatividad de Y.
Problemas por secciones **14.40** (a) $H_3BO_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + H_2BO_3^-(ac)$ (b) $H_3BO_3(ac) + 2\,H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + B(OH)_4^-(ac)$ **14.42** NH_3, CN^-, y NO_2^- **14.44** (a) SO_4^{2-}; (b) HSO_3^-; (c) HPO_4^{2-}; (d) NH_3; (e) OH^-; (f) NH_2^-

14.46 (a) $CH_3COOH(ac) + NH_3(ac) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + CH_3CO_2^-(ac)$
Ácido Base Ácido Base

(b) $CO_3^{2-}(ac) + H_3O^+(ac) \rightleftharpoons H_2O(l) + HCO_3^-(ac)$
Base Ácido Base Ácido

(c) $HSO_3^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + SO_3^{2-}(ac)$
Ácido Base Ácido Base

(d) $HSO_3^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_3(ac) + OH^-(ac)$
Base Ácido Ácido Base

14.48 Ácidos fuertes: HNO_3 y H_2SO_4; bases fuertes: H^- y O^{2-} **14.50** (a) izquierda; (b) izquierda; (c) derecha; (d) derecha
14.52 (a) $[OH^-] = 2.9 \times 10^{-6}$ M, básica;
(b) $[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-12}$ M, básica; (c) $[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-4}$ M, ácida; (d) $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}$ M, neutra;
(e) $[OH^-] = 1.2 \times 10^{-10}$ M, ácida **14.54** (a) 4.70; (b) 11.6; (c) 8.449;
(d) 3; (e) 15.08 **14.56** (a) 8×10^{-5} M; (b) 1.5×10^{-11} M; (c) 1.0 M;
(d) 5.6×10^{-15} M; (e) 10 M; (f) 5.78×10^{-6} M
14.58 (a) 3; (b) 5.00; (c) 0.30 **14.60** (a) 2; (b) 7.4; (c) 6.9; (d) 4.8 a 8.3;
(e) 7.3 **14.62** (a) 0.40; (b) 10.57; (c) 10.00 **14.64** (a) 13.90; (b) 1.19;
(c) 2.30; (d) 2.92
14.66 (a) $HClO_2(ac) + H_2O(l) \approx H_3O^+(ac) + ClO_2^-(ac)$;

$$K_a = \frac{[H_3O^+][ClO_2^-]}{[HClO_2]}$$

(b) $HOBr(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OBr^-(ac)$;

$$K_a = \frac{[H_3O^+][OBr^-]}{[HOBr]}$$

(c) $HCO_2H(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + HCO_2^-(ac)$;

$$K_a = \frac{[H_3O^+][HCO_2^-]}{[HCO_2H]}$$

14.68 (a) $C_6H_5OH < HOCl < CH_3COOH < HNO_3$;
(b) $HNO_3 > CH_3CO_2H > HOCl > C_6H_5OH$; 1 M HNO_3, $[H_3O^+] = 1$ M; 1 M CH_3CO_2H, $[H_3O^+] = 4 \times 10^{-3}$ M;
1 M HOCl, $[H_3O^+] = 2 \times 10^{-4}$ M; 1 M C_6H_5OH,
$[H_3O^+] = 1 \times 10^{-5}$ M **14.70** $K_a = 2.0 \times 10^{-9}$
14.72 $[H_3O^+] = [C_6H_5O^-] = 3.6 \times 10^{-6}$ M; $[C_6H_5OH] = 0.10$ M;
$[OH^-] = 2.8 \times 10^{-9}$ M; pH = 5.44; % disociación = 0.0036%
14.74 pH = 1.59; % disociación = 1.7%
14.76 $H_2SeO_4(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + HSeO_4^-(ac)$;

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HSeO_4^-]}{[H_2SeO_4]}$$

$HSeO_4^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + SeO_4^{2-}(ac)$;

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][SeO_4^{2-}]}{[HSeO_4^-]}$$

14.78 $[H_3O^+] = [HCO_3^-] = 6.6 \times 10^{-5}$ M; $[H_2CO_3] = 0.010$ M;
$[CO_3^{2-}] = 5.6 \times 10^{-11}$ M; $[OH^-] = 1.5 \times 10^{-10}$ M; pH = 4.18
14.80 pH = 1.08; $[C_2O_4^{2-}] = 6.4 \times 10^{-5}$ M
14.82 (a) $(CH_3)_2NH(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons$

$(CH_3)_2NH_2^+(ac) + OH^-(ac)$; $K_b = \dfrac{[(CH_3)_2NH_2^+][OH^-]}{[(CH_3)_2NH]}$

(b) $C_6H_5NH_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+(ac) + OH^-(ac)$;

$$K_b = \frac{[C_6H_5NH_3^+][OH^-]}{[C_6H_5NH_2]}$$

(c) $CN^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCN(ac) + OH^-(ac)$;

$$K_b = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}$$

14.84 $K_b = 1 \times 10^{-6}$; $pK_b = 5.8$ **14.86** (a) 11.96; (b) 8.92; (c) 9.42
14.88 (a) 2.0×10^{-11}; (b) 1.1×10^{-6}; (c) 2.3×10^{-5}; (d) 5.6×10^{-6}
14.90

(a) $CH_3NH_3^+(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + CH_3NH_2(ac)$
Ácido Base Ácido Base

(b) $Cr(H_2O)_6^{3+}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + Cr(H_2O)_5OH^{2+}(ac)$
Ácido Base Ácido Base

(c) $CH_3CO_2^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons OH^-(ac) + CH_3COOH(ac)$
Base Ácido Base Ácido

(d) $PO_4^{3-}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons OH^-(ac) + HPO_4^{2-}(ac)$
Base Ácido Base Ácido

14.92 (a) básica; (b) neutra; (c) ácida; (d) neutra; (e) básica; (f) ácida
14.94 $[H_3O^+] = [C_2H_5NH_2] = 1.2 \times 10^{-6}$ M;
$[C_2H_5NH_3^+] = 0.10$ M; $[NO_3^-] = 0.10$ M; $[OH^-] = 8.0 \times 10^{-9}$ M;
pH = 5.90; (b) $[CH_3COOH] = [OH^-] = 7.5 \times 10^{-6}$ M;
$[CH_3CO_2^-] = 0.10$ M; $[Na^+] = 0.10$ M; $[H_3O^+] = 1.3 \times 10^{-9}$ M;
pH = 8.89; (c) $[Na^+] = [NO_3^-] = 0.10$ M;
$[H_3O^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}$ M; pH = 7.00
14.96 (a) $PH_3 < H_2S < HCl$; la electronegatividad aumenta del P al Cl; (b) $NH_3 < PH_3 < AsH_3$; la fuerza del enlace X–H disminuye del N al As (bajando por el grupo); (c) $HBrO < HBrO_2 < HBrO_3$; la fuerza ácida aumenta al aumentar el número de átomos de O
14.98 (a) HCl; la fuerza de un ácido binario H_nA aumenta al pasar A de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo en la tabla periódica. (b) $HClO_3$; la fuerza de un oxoácido aumenta al aumentar la electronegatividad y al incrementarse el estado de oxidación del átomo central. (c) HBr; la fuerza de un ácido binario H_nA aumenta conforme A se mueve de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo de la tabla periódica. **14.100** (a) H_2Te, enlace X–H más débil; (b) H_3PO_4, P tiene mayor electronegatividad; (c) $H_2PO_4^-$, menor carga negativa; (d) NH_4^+, mayor carga positiva y N es más electronegativo que C **14.102** (a) Ácido de Lewis, SiF_4; base de Lewis, F^-; (b) ácido de Lewis, Zn^{2+}; base de Lewis, NH_3; (c) ácido de Lewis, $HgCl_2$; base de Lewis, Cl^-; (d) ácido de Lewis, CO_2; base de Lewis, H_2O
14.104

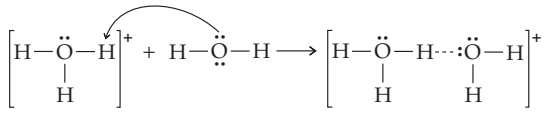
(a) $2\ :\ddot{F}:^- + SiF_4 \longrightarrow SiF_6^{2-}$

(b) $4\ NH_3 + Zn^{2+} \longrightarrow Zn(NH_3)_4^{2+}$

(c) $2\ :\ddot{Cl}:^- + HgCl_2 \longrightarrow HgCl_4^{2-}$

(d) $H_2\ddot{O}: + CO_2 \longrightarrow H_2CO_3$

14.106 (a) CN^-, base de Lewis; (b) H^+, ácido de Lewis; (c) H_2O, base de Lewis; (d) Fe^{3+}, ácido de Lewis; (e) OH^-, base de Lewis; (f) CO_2, ácido de Lewis; (g) $P(CH_3)_3$, base de Lewis; (h) $B(CH_3)_3$, ácido de Lewis **14.108** H_2S, sólo ácido. HS^-, ácido y base. S^{2-}, sólo base. H_2O, ácido y base. H_3O^+, sólo ácido. OH^-, sólo base.
14.110



El H_3O^+ puede formar puentes de hidrógeno con moléculas adicionales de H_2O.
14.112 $HCO_3^-(ac) + Al(H_2O)_6^{3+}(ac) \rightarrow H_2O(l) + CO_2(g) + Al(H_2O)_5(OH)^{2+}(ac)$ **14.114** fracción disociada $= 6.09 \times 10^{-10}$; % de disociación $= 6.09 \times 10^{-8}$ % **14.116** $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-8}$; $K_{a2} = 7.7 \times 10^{-4}$ **14.118** (a) $A^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HA(ac) + OH^-(ac)$; básica; (b) $M(H_2O)_6^{3+}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + M(H_2O)_5(OH)^{2+}(ac)$; ácida; (c) $2\,H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OH^-(ac)$; neutra; (d) $M(H_2O)_6^{3+}(ac) + A^-(ac) \rightleftharpoons HA(ac) + M(H_2O)_5(OH)^{2+}(ac)$; ácida porque K_a para $M(H_2O)_6^{3+}$ (10^{-4}) es mayor que K_b para A^- (10^{-9}). **14.120** $[H_3O^+] = 0.040$ M; pH = 1.39; $[HIO_3] = 0.010$ M; $[IO_3^-] = 0.040$ M; $[OH^-] = 2.5 \times 10^{-13}$ M
14.122 8.60 **14.124** (a) ácida; (b) básica **14.126**

$$\text{Fracción disociada} = \frac{[HA]_{\text{disuelto}}}{[HA]_{\text{inicial}}}$$

Para ácido débil, $[HA]_{\text{disuelto}} = [H_3O^+] = [A^-]$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H_3O^+]^2}{[HA]}; \quad [H_3O^+] = \sqrt{K_a[HA]}$$

$$\text{Fracción disociada} = \frac{[HA]_{\text{disuelto}}}{[HA]} = \frac{[H_3O^+]}{[HA]} = \frac{\sqrt{K_a[HA]}}{[HA]} = \sqrt{\frac{K_a}{[HA]}}$$

Cuando la concentración del HA que se disocia es despreciable frente a su concentración inicial, la concentración al equilibrio, [HA], es igual a la concentración inicial, $[HA]_{\text{inicial}}$.

$$\%\text{ de disociación} = \sqrt{\frac{K_a}{[HA]_{\text{inicial}}}} \times 100\%$$

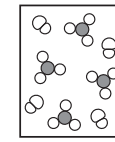
14.128 pH = 2.54 **14.130** $[H_3O^+] = 0.0254$ M; pH = 1.59; $[OH^-] = 3.9 \times 10^{-13}$ M; $[NO_3^-] = 0.0250$ M; $[HNO_2] = 0.0246$ M; $[NO_2^-] = 4.3 \times 10^{-4}$ M ***Problemas de conceptos múltiples***
14.132 $[H_3PO_4] = 0.67$ M; $[H_2PO_4^-] = 0.071$ M; $[HPO_4^{2-}] = 6.2 \times 10^{-8}$ M; $[PO_4^{3-}] = 4.2 \times 10^{-19}$ M; $[H_3O^+] = 0.0708$ M; $[OH^-] = 1.4 \times 10^{-13}$ M; pH = 1.15 **14.134** 0.25 *m*, −0.93 °C
14.136 $H_3O^+(ac) + PO_4^{3-}(ac) \rightleftharpoons HPO_4^{2-}(ac) + H_2O(l)$; $H_3O^+(ac) + HPO_4^{2-}(ac) \rightleftharpoons H_2PO_4^-(ac) + H_2O(l)$; $H_3O^+(ac) + H_2PO_4^-(ac) \rightleftharpoons H_3PO_4(ac) + H_2O(l)$; pH = 2.02
14.138 (a) pH = 1.88; (b) 0.48 L. No se puede usar el resultado del problema 14.126 aquí porque la concentración de HF que se disocia no se puede despreciar en comparación con la concentración inicial de HF.
14.140 (a)

$$\text{Velocidad} = k\frac{[OCl^-][NH_3]}{[OH^-]}$$

$k = 17\ s^{-1}$; (b) $k_2 = 5.9 \times 10^7\ M^{-1}\ s^{-1}$

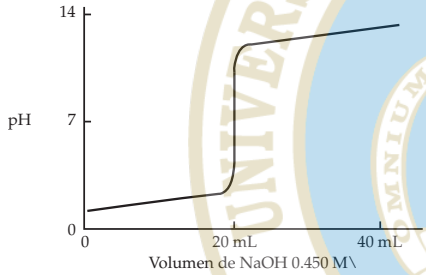
Capítulo 15

15.1 (a) $HNO_2(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons NO_2^-(ac) + H_2O(l)$; pH > 7.00; (b) $H_3O^+(ac) + NH_3(ac) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + H_2O(l)$; pH < 7.00; (c) $OH^-(ac) + H_3O^+(ac) \rightleftharpoons 2\,H_2O(l)$; pH = 7.00
15.2 (a) $HF(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons H_2O(l) + F^-(ac)$; $K_n = 3.5 \times 10^{10}$; (b) $H_3O^+(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons 2\,H_2O(l)$; $K_n = 1.0 \times 10^{14}$; (c) $HF(ac) + NH_3(ac) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + F^-(ac)$; $K_n = 6.3 \times 10^5$
15.3 $[H_3O^+] = 1.2 \times 10^{-9}$ M; pH = 8.91; $[OH^-] = 8.2 \times 10^{-6}$ M; $[Na^+] = [CN^-] = 0.010$ M; $[HCN] = 0.025$ M; % de disociación $= 4.9 \times 10^{-6}$ % **15.4** pH = 9.55 **15.5** La disolución (2) tiene la mayor disociación porcentual. La disolución (1) tiene el menor pH. **15.6** (a) (1) y (3); (b) (3) **15.7** Para el *buffer*, pH = 3.76; (a) pH = 3.71; (b) pH = 3.87 **15.8** Esta disolución tiene menor capacidad reguladora que la del problema 15.7, porque contiene menos HF y F^- por 100 mL. Observe que el cambio de pH es mayor que el del problema 15.7. **15.9** pH = 9.95 **15.10** Hacer la concentración de Na_2CO_3 1.4 veces mayor que la del $NaHCO_3$. **15.11** HOCl ($K_a = 3.5 \times 10^{-8}$) y NaOCl. **15.12** (a) 9.44; (b) 7.87 **15.13** (a) 2.17; (b) 11.77. Los resultados concuerdan con los datos de pH de la tabla 16.1. **15.14** (a) 12.00; (b) 4.08; (c) 2.15 **15.15** (a) (3); (b) (1); (c) (4); (d) (2) **15.16** Se requieren 40 mL de NaOH 0.0400 M para llegar al punto de equivalencia. (a) 6.98; (b) 7.46; (c) 9.75 **15.17** Usar timolftaleína (pH 9.4-10.6). No se puede usar azul de bromotimol, porque cambia de color a medio camino hacia el punto de equivalencia. **15.18** (a) 4.51; (b) 7.20; (c) 7.68 **15.19** (a) 5.97; (b) 9.62; (c) 10.91 **15.20** (a) $K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$; (b) $K_{ps} = [Pb^{2+}][I^-]^2$; (c) $K_{ps} = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$; (d) $K_{ps} = [Cr^{3+}][OH^-]^3$
15.21 2.1×10^{-33} **15.22** 1.10×10^{-10} **15.23** AgCl, solubilidad $= 1.3 \times 10^{-5}$ M (0.0019 g/L); Ag_2CrO_4 solubilidad $= 6.5 \times 10^{-5}$ M (0.022 g/L); el Ag_2CrO_4 tiene mayor solubilidad molar y de masa, a pesar del valor menor de su K_{ps}. **15.24** (a) AgZ; (b) AgY **15.25** 1.4×10^{-5} M **15.26** AgCN, $Al(OH)_3$, y ZnS **15.27** 1.1×10^{-12} M **15.28** $K = 25.4$; 0.045 mol/L **15.29** (a) IP > K_{ps}; se formará un precipitado de $BaCO_3$. (b) IP < K_{ps}; no se formará precipitado. **15.30** Para $Mn(OH)_2$, IP < K_{ps}; no se formará precipitado. Para $Fe(OH)_2$, IP > K_{ps}; se formará un precipitado de $Fe(OH)_2$. **15.31** $Q_c > K_{psa}$ para CdS; se precipitará CdS. $Q_c < K_{psa}$ para ZnS; Zn^{2+} permanecerá en disolución. **15.32** Esta proteína tiene sitios ácidos y básicos. El H_3PO_4–$H_2PO_4^-$, un amortiguador ácido, protona los sitios básicos en la proteína haciéndolos positivos y la proteína migra al electrodo negativo. El H_3BO_3–$H_2BO_3^-$ es un amortiguador básico. A pH básico, los sitios ácidos en la proteína se disocian haciéndose negativos y la proteína migra hacia el electrodo positivo. **15.33** Para aumentar la velocidad a la cual las proteínas migran hacia el electrodo negativo, hay que aumentar el número de sitios básicos que se protonan, bajando el pH. Disminuir la relación $[HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-]$.
Problemas de conceptos clave **15.34** (a) (1), (3) y (4); (b) (4) **15.36** (4) **15.38** (a) (1) corresponde a (iii); (2) a (i); (3) a (ii); y (4) a (iv) (b)

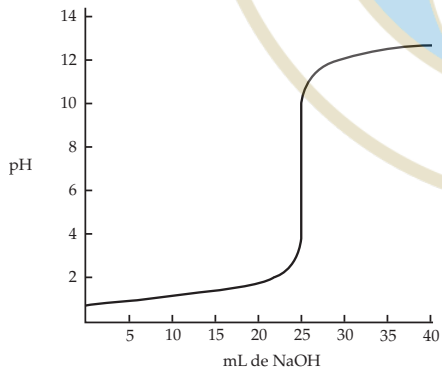


15.40 (2) es sobresaturada; (3) es no saturada; (4) es no saturada. **15.42** (a) La curva inferior representa la titulación de un ácido fuerte; la curva superior representa la titulación de un ácido débil. (b) pH = 7 para la titulación del ácido fuerte; pH = 10 para titulación del ácido débil. (c) $pK_a \sim 6.3$

Problemas por secciones **15.44** (a) pH = 7.00; (b) pH > 7.00; (c) pH < 7.00; (d) pH > 7.00. **15.46** (a) 1.0×10^{14}; (b) 3.5×10^{6}; (c) 4.3×10^{4}; (d) 6.5×10^{9}; (c) < (b) < (d) < (a) **15.48** La disolución (a) **15.50** $K_n = 2.3 \times 10^{-5}$; K_n es pequeña, por lo que la reacción de neutralización no avanza mucho hacia su terminación. **15.52** (a) $NaNO_2$; (c) HCl; (d) $Ba(NO_2)_2$ **15.54** (a) el pH aumenta; (b) no cambia; (c) el pH disminuye **15.56** pH = 3.06 **15.58** Para 0.10 M HN_3: % de disociación = 1.4%. Para 0.10 M HN_3 en 0.10 M HCl: % de disociación = 0.019%. El % de disociación es menor por el efecto del ión común (H_3O^+). **15.60** Las disoluciones (a), (c) y (d) **15.62** Disolución (a) **15.64** Cuando la sangre absorbe un ácido, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y baja el pH, pero no mucho porque la relación $[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$ permanece casi constante. Cuando la sangre absorbe una base, el equilibrio se desplaza a la derecha y aumenta el pH, pero no mucho, porque la relación $[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$ permanece casi constante. **15.66** pH = 9.09. El pH de una disolución reguladora no cambia al diluirla, porque las concentraciones de ácido y base cambian en la misma cantidad y su relación permanece igual. **15.68** pH = 9.25; (a) pH = 9.29; (b) pH = 9.07 **15.70** (a) 9.24; (b) 3.74; (c) 7.46 **15.72** pH = 4.04 **15.74** El volumen de la disolución de NH_3 1.0 M debe ser 3.5 veces el volumen de la disolución de NH_4Cl 1.0 M. **15.76** $H_2PO_4^-$ − HPO_4^{2-} porque el pK_a para el $H_2PO_4^-$ (7.21) se acerca más a 7.00. **15.78** (a) 9.00 mmol; (b) 20.0 mL; (c) 7.00; (d)



15.80 0.0500 M **15.82** (a) 0.92; (b) 1.77; (c) 3.5; (d) 7.00; (e) 10.5; (f) 12.60

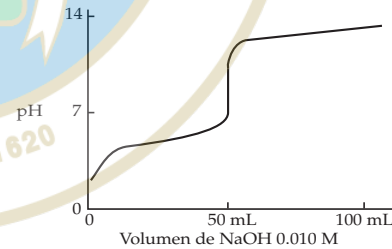


15.84 50.0 mL (a) 2.85; (b) 3.46; (c) 8.25; (d) 12.70 **15.86** (a) 1.74; (b) 2.34; (c) 6.02; (d) 9.70; (e) 11.11 **15.88** (a) pH = 8.04, rojo de fenol; (b) pH = 7.00, azul de bromotimol o rojo de fenol (cualquier indicador cuyo color cambie en el intervalo de pH de 4 a 10 es satisfactorio para una titulación ácido fuerte-base fuerte);
(c) pH = 5.92, rojo de clorofenol

15.90 (a) $Ag_2CO_3(s) \rightleftharpoons 2\ Ag^+(ac) + CO_3^{2-}$ $K_{ps} = [Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$;
(b) $PbCrO_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(ac) + CrO_4^{2-}(ac)$; $K_{ps} = [Pb^{2+}][CrO_4^{2-}]$;
(c) $Al(OH)_3(s) \rightleftharpoons Al^{3+}(ac) + 3\ OH^-(ac)$; $K_{ps} = [Al^{3+}][OH^-]^3$;
(d) $Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(ac) + 2\ Cl^-(ac)$; $K_{ps} = [Hg_2^{2+}][Cl^-]^2$

15.92 (a) 8.4×10^{-9}; (b) 5.8×10^{-3} M; (c) 0.13 M **15.94** 8.39×10^{-12} **15.96** (a) 1.1×10^{-5} M; (b) 1.1×10^{-4} M; (c) 1.6×10^{-5} M **15.98** (a) $AgNO_3$, fuente de Ag^+; el equilibrio se desplaza hacia la izquierda; (b) HNO_3, fuente de H_3O^+, elimina CO_3^{2-}; el equilibrio se desplaza hacia la derecha; (c) Na_2CO_3, fuente de CO_3^{2-}; el equilibrio se desplaza hacia la izquierda; (d) NH_3, forma $Ag(NH_3)_2^+$; baja la concentración de Ag^+; el equilibrio se desplaza hacia la derecha **15.100** (a) 5.3×10^{-7} M; (b) 2.8×10^{-10} M **15.102** (b), (c) y (d) son más solubles en disolución ácida. (a) $AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Br^-(ac)$;
(b) $CaCO_3(s) + H_3O^+(ac) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + HCO_3^-(ac) + H_2O(l)$;
(c) $Ni(OH)_2(s) + 2\ H_3O^+(ac) \rightleftharpoons Ni^{2+}(ac) + 4\ H_2O(l)$;
(d) $Ca_3(PO_4)_2(s) + 2\ H_3O^+(ac) \rightleftharpoons 3\ Ca^{2+}(ac) + 2\ HPO_4^{2-}(ac) + 2\ H_2O(l)$ **15.104** 3.5×10^{-22} M **15.106** (a) $AgI(s) + 2\ CN^-(ac) \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-(ac) + I^-(ac)$; $K = 2.6 \times 10^4$;
(b) $Al(OH)_3(s) + OH^-(ac) \rightleftharpoons Al(OH)_4^-(ac)$; $K = 6$;
(c) $Zn(OH)_2(s) + 4\ NH_3(ac) \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+} + 2\ OH^-(ac)$;
$K = 3.2 \times 10^{-8}$ **15.108** (a) 9.2×10^{-9} M; (b) 0.050 M **15.110** PI = 4.5×10^{-7}; PI > K_{ps}; $BaSO_4(s)$ precipitará. **15.112** Para $BaSO_4$, PI = 4.8×10^{-11}; PI < K_{ps}; el $BaSO_4$ no precipitará. Para $Fe(OH)_3$, PI = 1.6×10^{-20}; PI > K_{ps}; precipitará $Fe(OH)_3(s)$. **15.114** PI = 9.6×10^{-11}; PI > K_{ps}; precipitará $Mg(OH)_2(s)$. **15.116** Sí, $Q_c = 1.1 \times 10^{-2}$. Para FeS, $Q_c < K_{psa}$, y no precipitará FeS. Para SnS, $Q_c > K_{psa}$, y precipitará SnS. **15.118** (a) Agregar Cl^- para precipitar AgCl; (b) agregar CO_3^{2-} para precipitar $CaCO_3$; (c) agregar H_2S para precipitar MnS; (d) agregar NH_3 y NH_4Cl para precipitar $Cr(OH)_3$. (Se necesita el regulador para controlar $[OH^-]$; un exceso de OH^- produce el $Cr(OH)_4^-$ soluble.)

Problemas del capítulo **15.120** Preparar disoluciones acuosas de las tres sales. Agregar una disolución de $(NH_4)_2HPO_4$. Si se forma un precipitado blanco, la disolución contiene Mg^{2+}. Hacer pruebas a la llama de las otras dos disoluciones. Una llama amarilla indica Na^+. Una llama violeta indica K^+. **15.122** (a), (b) y (d) **15.124** (a)



(b) 50 mL; (c) pH > 7.00; (d) pH = pK_a = 4.00 **15.126** 12 mL **15.128** 5.3×10^{-12} **15.130** $[NH_4^+]$ = 0.50 M; $[NH_3]$ = 1.0 M; pH = 9.55 **15.132** solubilidad molar = 3.5×10^{-8} M; solubilidad = 3×10^{-6} g/L **15.134** 7.51 **15.136** 10.7 mL de 0.10 M CH_3COOH y 9.3 mL de 0.15 M CH_3CO_2Na **15.138** (a) pH = 1.00; (b) pH = 1.84; (c) pH = 5.31; (d) pH = 8.83 **15.140** (a) 2.2×10^{-6} M; (b) 8.64; (c) 1.2×10^{-3} M

Problemas de conceptos múltiples

15.142 (a) $HA^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + A^{2-}(ac)$ $K_{a2} = 10^{-10}$

$HA^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2A(ac) + OH^-(ac)$ $K_b = \dfrac{K_w}{K_{a1}} = 10^{-10}$

$2\ HA^-(ac) \rightleftharpoons H_2A(ac) + A^{2-}(ac)$ $K = \dfrac{K_{a2}}{K_{a1}} = 10^{-6}$

$2\ H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OH^-(ac)$ $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$

La reacción principal es la que tiene la K mayor, y ésta es la tercera reacción.

(b) $K_{a1} = \dfrac{[H_3O^+][HA^-]}{[H_2A]}$ y $K_{a2} = \dfrac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$

$[H_3O^+] = \dfrac{K_{a1}[H_2A]}{[HA^-]}$ y $[H_3O^+] = \dfrac{K_{a2}[HA^-]}{[A^{2-}]}$

$\dfrac{K_{a1}[H_2A]}{[HA^-]} \times \dfrac{K_{a2}[HA^-]}{[A^{2-}]} = [H_3O^+]^2$; $\dfrac{K_{a1}K_{a2}[H_2A]}{[A^{2-}]} = [H_3O^+]^2$

Como la reacción principal es

$2\,HA^-(ac) \rightleftharpoons H_2A(ac) + A^{2-}(ac)$

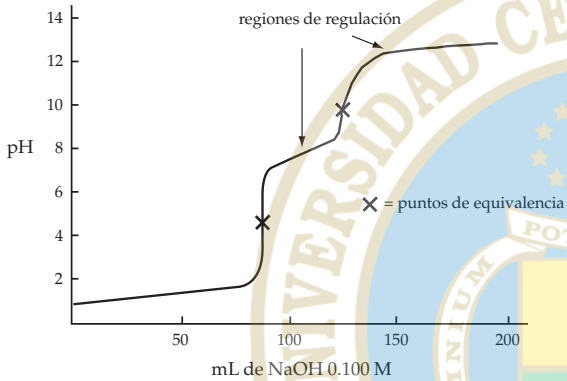
$[H_2A] = [A^{2-}]$; $K_{a1}K_{a2} = [H_3O^+]^2$

$\log K_{a1} + \log K_{a2} = 2 \log[H_3O^+]$

$\dfrac{\log K_{a1} + \log K_{a2}}{2} = \log [H_3O^+]$;

$\dfrac{-\log K_{a1} + (-\log K_{a2})}{2} = -\log [H_3O^+]$; $\dfrac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = pH$;

(c) 3×10^{19} A^{2-} iones **15.144** (a) 2.2×10^{-5} M; (b) $[HCl] = 0.124$ M; $[H_3PO_4] = 0.0960$ M; (c) 100%; (d) 0.89; (e)



(f) Verde de bromocresol o anaranjado de metilo, para el primer punto de equivalencia. Timolftaleína, para el segundo punto de equivalencia. **15.146** 4.00×10^{-6} **15.148** (a)

NH_4^+	CO_3^{2-}	H_2O
ácido	base	ácido o base

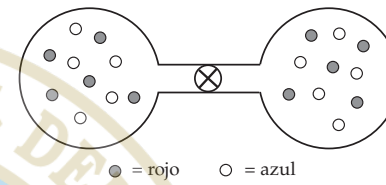
$NH_4^+(ac) + CO_3^{2-}(ac) \rightleftharpoons HCO_3^-(ac) + NH_3(ac)$;

(b) $[NH_4^+] = 0.095$ M; $[NH_3] = 0.22$ M; $[CO_3^{2-}] = 0.015$ M; $[HCO_3^-] = 0.065$ M; pH = 9.62; $[H_3O^+] = 2.4 \times 10^{-10}$ M; $[OH^-] = 4.2 \times 10^{-5}$ M; $[H_2CO_3] = 3.6 \times 10^{-4}$ M; (c) Para MCO_3, PI $= 1.5 \times 10^{-4}$; PI $> 10^3$ K_{ps} para $CaCO_3$ y $BaCO_3$, de manera que PI $< 10^3$ K_{ps} para $MgCO_3$, por lo que $[CO_3^{2-}]$ es suficientemente grande para obtener una precipitación observable de $CaCO_3$ y $BaCO_3$, pero no de $MgCO_3$. (d) Para $M(OH)_2$, PI $= 1.7 \times 10^{-11}$; PI $< 10^3$ K_{ps} para los tres $M(OH)_2$. No precipitan. (e) En 0.08 M Na_2CO_3, $[OH^-] = 3.7 \times 10^{-3}$ M. No se pueden separar Ca^{2+} y Ba^{2+} del Mg^{2+} usando 0.08 M Na_2CO_3. El Na_2CO_3 es más básico que el $(NH_4)_2CO_3$, y precipitaría $Mg(OH)_2$ junto con $CaCO_3$ y $BaCO_3$. **15.150** (a) 1.3 mg; (b) 1.4×10^2 lavados; (c) El número de lavados parece muy alto. Si el PbS está principalmente en la superficie del cabello, pueden perderse partículas de PbS por abrasión durante la aplicación del champú.

Capítulo 16

16.1 (a) espontánea; (b), (c) y (d) no espontánea
16.2 (a) negativa; (b) positiva; (c) positiva; (d) negativa
16.3 (a) $A_2 + AB_3 \rightarrow 3$ AB; (b) positiva **16.4** (a) más aleatoriedad N_2O; (b) vidrio de cuarzo; (c) 1 mol de N_2 en condiciones TPE; (d) 1 mol de N_2 a 273 K y 0.25 atm **16.5** +160.4 J/K
16.6 $\Delta S_{total} = -438$ J/K. Como ΔS_{total} es negativo, la reacción no es espontánea en condiciones estándar a 25 °C. **16.7** (a) no espontánea a 25 °C; (b) 52 °C **16.8** (a) No; (b) 357 °C **16.9** $\Delta H = -$; $\Delta S = -$; $\Delta G = -$ **16.10** (a) +130.5 kJ; (b) Como $\Delta G > 0$, la reacción no es espontánea a 25 °C; (c) 839 °C **16.11** (a) $\Delta S°$ es positivo; (b) a alta temperatura **16.12** (a) −150.2 kJ. Sí, porque $\Delta G < 0$. (b) No, porque $\Delta G°_f(C_2H_2) > 0$. **16.13** $\Delta G = +39.6$ kJ. Como $\Delta G > 0$, la reacción es espontánea en dirección inversa. **16.14** (a) (3) tiene el mayor ΔG; (1) tiene el menor ΔG; (b) 15 kJ **16.15** 1×10^{-23} **16.16** 0.03 atm **16.17** 80 kJ **16.18** No, porque la disminución de entropía de la persona en crecimiento está más que compensada por el aumento de entropía de los alrededores. **16.19** Sí. Podría, por ejemplo, ver una explosión en reversa, lo cual es imposible porque disminuiría la entropía del universo.

Problemas de conceptos clave **16.20** (a)



(b) $\Delta H = 0$ (no se gana ni pierde calor al mezclar gases ideales); $\Delta S = +$ (la mezcla de los dos gases tiene más aleatoriedad); $\Delta G = -$ (el mezclado de los dos gases es espontáneo); (c) Para un sistema aislado, $\Delta S_{alr} = 0$ y $\Delta S_{sis} = \Delta S_{Total} > 0$ para el proceso espontáneo; (d) $\Delta G = +$; el proceso no es espontáneo.
16.22 $\Delta H = -$ (se pierde calor durante la condensación); $\Delta S = -$ (el líquido es más ordenado que el vapor); $\Delta G = -$ (la reacción es espontánea) **16.24** (a) $2\,A_2 + B_2 \rightarrow 2\,A_2B$; (b) $\Delta H = -$ (como ΔS es negativo, ΔH también debe ser negativo, para que ΔG sea negativo); $\Delta S = -$ (la mezcla se vuelve menos aleatoria al ir de los reactivos —tres moléculas— a los productos —2 moléculas); $\Delta G = -$ (la reacción es espontánea) **16.26** (a) $\Delta H° = +$; $\Delta S° = +$; (b) $\Delta S°$ es para la conversión completa de 1 mol de A_2 en su estado estándar, en 2 moles de A en su estado estándar. (c) No hay información suficiente para decir algo acerca del signo de $\Delta G°$. $\Delta G°$ decrece (se vuelve menos positivo o más negativo) cuando la temperatura aumenta. (d) K_p aumenta al incrementarse la temperatura. Cuando aumenta la temperatura habrá más A y menos A_2. (e) $\Delta G = 0$ en el equilibrio. **16.28** (1) $\Delta G° = 0$; (2) negativo; (3) positivo

Problemas por secciones **16.30** Un proceso espontáneo es uno que se efectúa por sí mismo, es decir, sin influencia externa. Por ejemplo: $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$ a 25 °C. Un proceso no espontáneo sólo se lleva a cabo en presencia de alguna influencia externa continua. Por ejemplo: $2\,NaCl(s) \rightarrow 2\,Na(s) + Cl_2(g)$ **16.32** (a) y (d) no espontáneos; (b) y (c) espontáneos **16.34** (b) y (d) espontáneos (por las K_p positivas grandes)
16.36 La aleatoriedad molecular se conoce como entropía. $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$ a 25 °C. **16.38** (a) +; (b) −; (c) −; (d) + **16.40** (a) −; (b) −; (c) +; (d) − **16.42** (a) 2.30×10^{-22} J/K; (b) 2.30×10^{-21} J/K; (c) 11.5 J/K **16.44** (a) H_2 a 25 °C en 50 L; (b) O_2 a 25 °C, 1 atm; (c) H_2 a 100 °C, 1 atm; (d) CO_2 a 100 °C, 0.1 atm **16.46** 0.14 J/K **16.48** La entropía molar estándar de una sustancia es la entropía de 1 mol de la sustancia pura a 1 atm de presión y 25 °C. $\Delta S° = S°$(productos) $- S°$(reactivos) **16.50** (a) $C_2H_6(g)$; (b) $CO_2(g)$; (c) $I_2(g)$; (d) $CH_3OH(g)$ **16.52** (a) $\Delta S° = +125$ J/K (+, porque aumentan los moles de gas); (b) $\Delta S° = -181.2$ J/K (−, porque disminuyen los moles de gas); (c) $\Delta S° = +137.4$ J/K (+, porque aumentan los moles de gas); (d) $\Delta S° = -626.4$ J/K (−, porque disminuyen los moles de gas) **16.54** En cualquier proceso

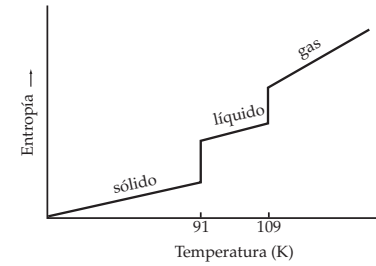
espontáneo, la entropía total de un sistema y sus alrededores siempre aumenta. **16.56** $\Delta S_{alr} = \dfrac{-\Delta H}{T}$; (a) positivo; (b) negativo **16.58** $\Delta S_{sis} = -297.3$ J/K; $\Delta S_{alr} = -30.7$ J/K; $\Delta S_{total} = -328.0$ J/K. Como $\Delta S_{total} < 0$, la reacción no es espontánea. **16.60** (a) $\Delta S_{alr} = -89.5$ J/(K · mol); $\Delta S_{total} = -2.5$ J/(K · mol); (b) $\Delta S_{alr} = -87.0$ J/(K · mol); $\Delta S_{total} = 0$; (c) $\Delta S_{alr} = -84.6$ J/(K · mol); $\Delta S_{total} = +2.4$ J/(K · mol). El benceno no hierve a 70 °C porque ΔS_{total} es negativo. El punto de ebullición normal del benceno es 80 °C (353 K), cuando $\Delta S_{total} = 0$.

16.62

ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Espontaneidad de la reacción
−	+	−	Espontánea a todas las temperaturas
−	−	− o +	Espontánea a bajas temperaturas donde $\lvert\Delta H\rvert > \lvert T\Delta S\rvert$ No espontánea a altas temperaturas donde $\lvert\Delta H\rvert < \lvert T\Delta S\rvert$
+	−	+	No espontánea a todas las temperaturas
+	+	− o +	Espontánea a altas temperaturas cuando $T\Delta S > \Delta H$ No espontánea a bajas temperaturas cuando $T\Delta S < \Delta H$

16.64 (a) $\Delta H = +$, $\Delta S = +$, $\Delta G = +$; (b) $\Delta H = +$, $\Delta S = +$, $\Delta G = -$ **16.66** (a) $\Delta G_{vap} = +0.9$ kJ/mol; el benceno no hierve; (b) $\Delta G_{vap} = 0$; 80 °C es el punto de ebullición; (c) $\Delta G_{vap} = -0.9$ kJ/mol; el benceno hierve **16.68** 122 °C **16.70** (a) $\Delta G°$ es el cambio en energía libre que se efectúa al convertirse los reactivos en sus estados estándar en productos en sus estados estándar. (b) $\Delta G°_f$ es el cambio de energía libre para la formación de un mol de una sustancia en su estado estándar, a partir de las formas más estables de sus elementos constituyentes en sus estados estándar. **16.72** (a) $\Delta H° = 66.4$ kJ; $\Delta S° = -121.5$ J/K; $\Delta G° = +102.6$ kJ. Como $\Delta G°$ es positivo, la reacción no es espontánea en condiciones de estado estándar a 25 °C. (b) $\Delta H° = -78.0$ kJ; $\Delta S° = 494.2$ J/(K · mol); $\Delta G° = -225.3$ kJ. Como $\Delta G°$ es negativo, la reacción es espontánea en condiciones de estado estándar a 25 °C. (c) $\Delta H° = -492.6$ kJ; $\Delta S° = -136.1$ J/(K · mol); $\Delta G° = -452.0$ kJ; la reacción es espontánea **16.74** (a) +102.6 kJ; (b) −225.8 kJ; (c) −452 kJ **16.76** (a) estable; (b) estable; (c) inestable; (d) inestable **16.78** $\Delta G° = -6.1$ kJ. La reacción se vuelve no espontánea a altas temperaturas, porque $\Delta S°$ es negativo. La reacción se vuelve no espontánea a 72 °C. **16.80** $\Delta G° = -503.1$ kJ. Como $\Delta G°$ es negativo, la reacción es posible. Buscar un catalizador. Como $\Delta G°_f$ para el benceno es positiva (+124.5 kJ/mol), no es posible la síntesis del benceno a partir de grafito y H_2 gaseoso a 25 °C y 1 atm de presión. **16.82** $\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$ **16.84** (a) −176.0 kJ; (b) −133.8 kJ; c) −141.8 kJ **16.86** (a) Si $K > 1$, $\Delta G°$ es negativo. (b) Si $K = 1$, $\Delta G° = 0$. (c) Si $K < 1$, $\Delta G°$ es positivo. **16.88** $K_p = 7.1 \times 10^{24}$ **16.90** 0.079 atm **16.92** 2.9×10^{28} ***Problemas del capítulo*** **16.94** −0.401 J/K **16.96** (a) Espontánea no significa rápida; sólo posible. (b) Para una reacción espontánea, $\Delta S_{total} > 0$. ΔS_{sis} puede ser positivo o negativo. (c) Una reacción endotérmica puede ser espontánea si $\Delta S_{sis} > 0$. (d) Tal afirmación es cierta, porque el signo de ΔG cambia cuando se invierte la dirección de una reacción.

16.98



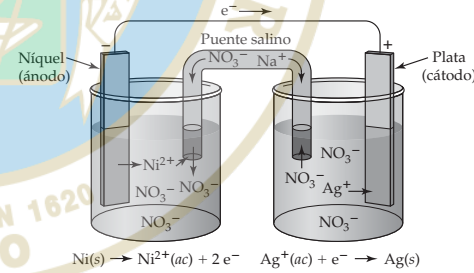
16.100 78 °C **16.102** (a) (endotérmica); (b) 33.6 kJ **16.104** (a) $\Delta H° = -1203.4$ kJ; $\Delta S° = -216.6$ J/K; $\Delta G° = -1138.8$ kJ; espontánea. $\Delta G°$ se vuelve menos negativo cuando aumenta la temperatura. (b) $\Delta H° = +101$ kJ; $\Delta S° = 174.8$ J/K; $\Delta G° = +49$ kJ; no espontánea. $\Delta G°$ se vuelve menos positivo al aumentar la temperatura. (c) $\Delta H° = -852$ kJ; $\Delta S° = -38.5$ J/K; $\Delta G° = -840$ kJ; espontánea. $\Delta G°$ se vuelve menos negativo al aumentar la temperatura. (d) $\Delta H° = +135.6$ kJ; $\Delta S° = +333$ J/K; $\Delta G° = +36.4$ kJ; no espontánea. $\Delta G°$ se vuelve menos positivo al aumentar la temperatura. **16.106** (a) −253 J/(K · mol); (b) −376 J/(K · mol); (c) −345 J/(K · mol) **16.108** $\Delta S° = -82.0$ J/K; $\Delta H° = +2.71$ kJ **16.110** (a) $\Delta G° = +70.2$ kJ; (b) $K_{ps} = 5 \times 10^{-13}$; (c) $\Delta G = 13.2$ kJ. Un valor positivo de ΔG significa que la reacción inversa es espontánea, lo que concuerda con el hecho de que $Q > K_{ps}$. **16.112** 26 °C **16.114** 1.3×10^7 **16.116** 5.7 mm Hg **16.118** (a) 57 °C; (b) 42 °C

Problemas de conceptos múltiples

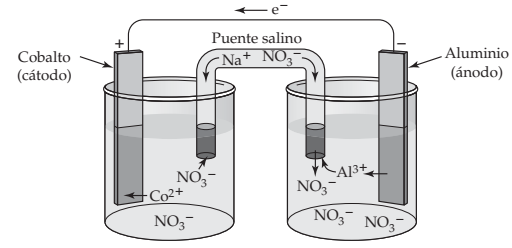
16.120 $[N_2] = 0.078$ M; $[H_2] = 0.235$ M; $[NH_3] = 0.043$ M **16.122** (a) −371.4 kJ; (b) $\Delta G = -350.1$ kJ **16.124** $K_b = 1.6 \times 10^{-5}$; pH = 11.05 **16.126** $P_{N_2O_4} = 0.35$ atm; $P_{NO_2} = 2.30$ atm

Capítulo 17

17.1



17.2 $Fe(s) \mid Fe^{2+}(ac) \parallel Sn^{2+}(ac) \mid Sn(s)$ **17.3** $Pb(s) + Br_2(l) \rightarrow Pb^{2+}(ac) + 2\,Br^-(ac)$. Hay un ánodo de Pb en una disolución acuosa de Pb^{2+}. El cátodo es un alambre de Pt que se sumerge en Br_2 líquido y una disolución acuosa saturada con Br_2. Un puente salino conecta al compartimiento del ánodo con el del cátodo. Los electrodos se conectan a través de un circuito externo. **17.4** (a) y (b)



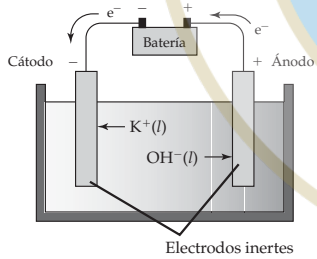
(c) $2\,Al(s) + 3\,Co^{2+}(ac) \rightarrow 2\,Al^{3+}(ac) + 3\,Co(s)$;
(d) $Al(s) \mid Al^{3+}(ac) \parallel Co^{2+}(ac) \mid Co(s)$ **17.5** −270 kJ **17.6** −0.74 V
17.7 El Cl_2 es el agente oxidante más fuerte. El Mg es el agente reductor más fuerte. **17.8** (a) La reacción puede efectuarse; $E° = 0.23$ V. (b) La reacción no ocurre; $E° = -1.40$ V. **17.9** (a) D es el reductor más fuerte. A^{3+} es el oxidante más fuerte. (b) B^{2+} logra oxidar a C y a D. C puede reducir a A^{3+} y B^{2+}.
(c) $A^{3+} + 2\,D \rightarrow A^{+} + 2\,D^{+}$; 2.85 V **17.10** 0.25 V **17.11** (a) +0.059 V; (b) −0.19 V **17.12** 6.9 **17.13** $K = 10^{31}$ **17.14** −0.140 V
17.15 (a) $Zn(s) + 2\,MnO_2(s) + 2\,NH_4^{+}(ac) \rightarrow Zn^{2+}(ac) + Mn_2O_3(s) + 2\,NH_3(ac) + H_2O(l)$;
(b) $Zn(s) + 2\,MnO_2(s) \rightarrow ZnO(s) + Mn_2O_3(s)$;
(c) $Cd(s) + 2\,NiO(OH)(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\,Ni(OH)_2(s)$
(d) $x\,Li(s) + MnO_2(s) \rightarrow Li_xMnO_2(s)$
(e) $Li_xC_6(s) + Li_{1-x}CoO_2(s) \rightarrow 6\,C(s) + LiCoO_2(s)$
17.16 Una celda de combustible y una batería son celdas galvánicas que convierten energía química en energía eléctrica, utilizando una reacción redox espontánea. Una celda de combustible se diferencia de una batería porque los reactivos no están dentro de la celda, sino que se suministran en forma continua desde un depósito externo.
17.17 (a) 1.23 V; (b) 1.23 V
17.18 (a)

$$[Mg(s) \rightarrow Mg^{2+}(ac) + 2\,e^-] \times 2$$
$$O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O(l)$$
$$2\,Mg(s) + O_2(g) + 4\,H^+(ac) \rightarrow 2\,Mg^{2+}(ac) + 2\,H_2O(l)$$

(b)

$$[Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(ac) + 2\,e^-] \times 4$$
$$[O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O(l)] \times 2$$
$$4\,Fe^{2+}(ac) + O_2(g) + 4\,H^+(ac) \rightarrow 4\,Fe^{3+}(ac) + 2\,H_2O(l)$$
$$[2\,Fe^{3+}(ac) + 4\,H_2O(l) \rightarrow Fe_2O_3 \cdot H_2O(s) + 6\,H^+(ac)] \times 2$$
$$4\,Fe(s) + 3\,O_2(g) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,Fe_2O_3 \cdot H_2O(s)$$

17.19 (a)



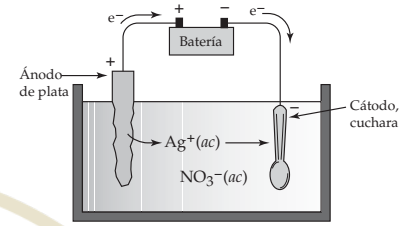
(b) ánodo $4\,OH^-(l) \rightarrow O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^-$
cátodo $4\,K^+(l) + 4\,e^- \rightarrow 4\,K(l)$
total $4\,K^+(l) + 4\,OH^-(l) \rightarrow 4\,K(l) + O_2(g) + 2\,H_2O(l)$

17.20 (a)
ánodo $2\,Cl^-(ac) \rightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$
cátodo $2\,H_2O(l) + 2\,e^- \rightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(ac)$
total $2\,Cl^-(ac) + 2\,H_2O(l) \rightarrow Cl_2(g) + H_2(g) + 2\,OH^-(ac)$

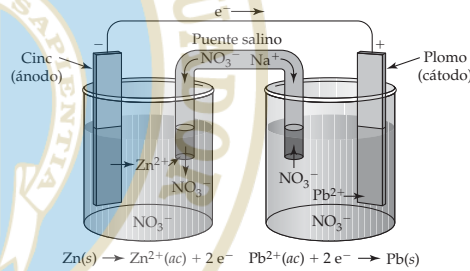
(b) ánodo $2\,H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^-$
cátodo $2\,Cu^{2+}(ac) + 4\,e^- \rightarrow 2\,Cu(s)$
total $2\,Cu^{2+}(ac) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,Cu(s) + O_2(g) + 4\,H^+(ac)$

(c) ánodo $2\,H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^-$
cátodo $4\,H_2O(l) + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2(g) + 4\,OH^-(ac)$
total $2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)$

17.21
ánodo $Ag(s) \rightarrow Ag^+(ac) + e^-$
cátodo $Ag^+(ac) + e^- \rightarrow Ag(s)$
La reacción total es la transferencia de plata metálica del ánodo de plata a la cuchara.

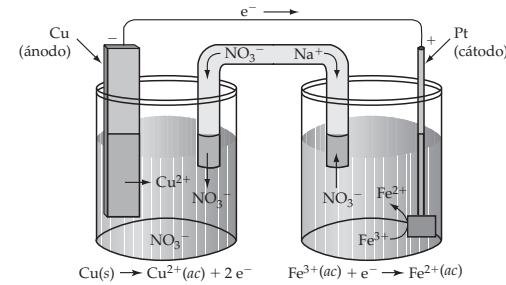


17.22 268 kg Al **17.23** 7.45 h **17.24** Cuando un haz de luz blanca incide sobre la superficie anodizada, parte de la luz se refleja en el TiO_2 externo y parte atraviesa el TiO_2 semitransparente, además de reflejarse en el metal del interior. Si las dos reflexiones de determinada longitud de onda están desfasadas, interfieren destructivamente y se anula esa longitud de onda de la luz reflejada. Como $n\lambda = 2d \times \text{sen}\,\theta$, la longitud de onda anulada depende del espesor de la capa de TiO_2. **17.25** 62.6 min ***Problemas de conceptos clave*** **17.26** (a)–(d)



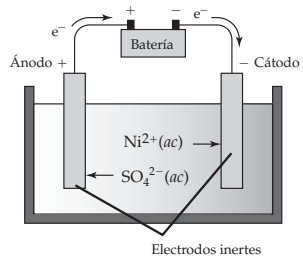
(e)
ánodo $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(ac) + 2\,e^-$
cátodo $Pb^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Pb(s)$
total $Zn(s) + Pb^{2+}(ac) \rightarrow Zn^{2+}(ac) + Pb(s)$

17.28 (a) Las tres reacciones de celda son iguales, excepto las concentraciones de los cationes.
$Cu(s) + 2\,Fe^{3+}(ac) \rightarrow Cu^{2+}(ac) + 2\,Fe^{2+}(ac)$;
(b)



(c) (1) $E = 0.43$ V; (2) $E = 0.39$ V; (3) $E = 0.46$ V. La celda (3) tiene el máximo potencial y la celda (2), el mínimo, de acuerdo con la ecuación de Nernst.

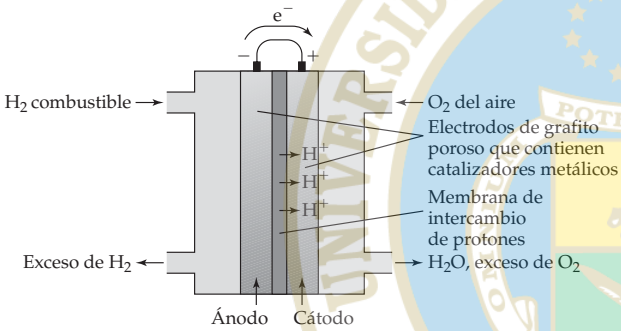
17.30 (a) electrolítica
(b)



(c)

ánodo $2\,H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^-$
cátodo $Ni^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Ni(s)$
total $2\,Ni^{2+}(ac) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,Ni(s) + O_2(g) + 4\,H^+(ac)$

17.32 (a) crece; (b) decrece; (c) decrece; (d) sin cambio
17.34 (a), (b), (c)

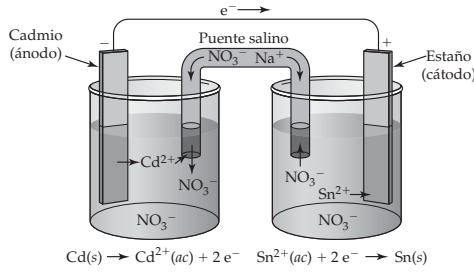


(d)

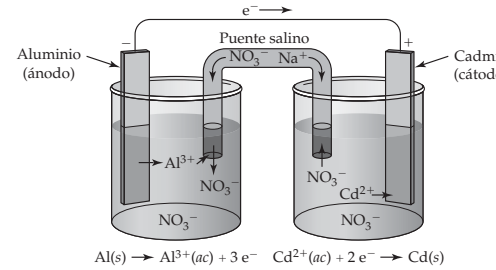
ánodo $2\,H_2(g) \rightarrow 4\,H^+(ac) + 4\,e^-$ $E° = 0.00$ V
cátodo $O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O(l)$ $E° = 1.23$ V
total $2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(l)$ $E° = 1.23$ V

Problemas por secciones

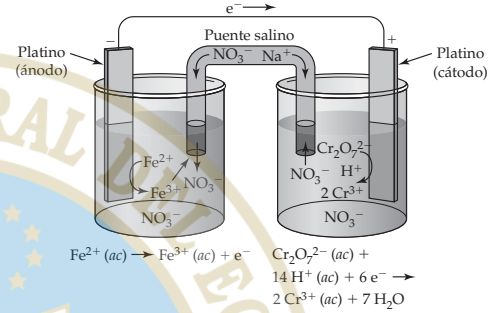
17.36 El electrodo donde se efectúa la oxidación se llama ánodo; por ejemplo, el electrodo de plomo en el acumulador de plomo. El electrodo donde se efectúa la reducción recibe el nombre de cátodo; por ejemplo, el electrodo de PbO_2 en el acumulador de plomo.
17.38 Se considera que el cátodo de una celda galvánica es el electrodo positivo, porque los electrodos atraviesan el circuito externo hacia el electrodo positivo (el cátodo).
17.40 (a)



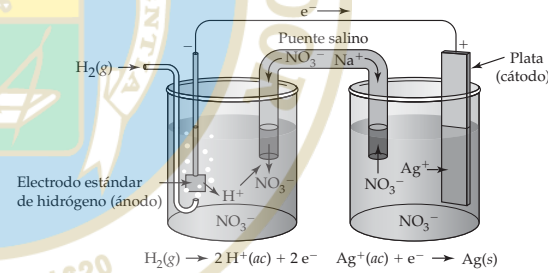
(b)



(c)

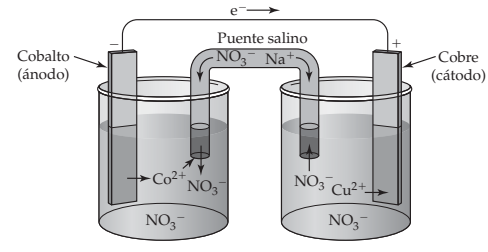


17.42 (a) $Cd(s) \mid Cd^{2+}(ac) \parallel Sn^{2+}(ac) \mid Sn(s)$;
(b) $Al(s) \mid Al^{3+}(ac) \parallel Cd^{2+}(ac) \mid Cd(s)$;
(c) $Pt(s) \mid Fe^{2+}(ac), Fe^{3+}(ac) \parallel Cr_2O_7^{2-}(ac), Cr^{3+}(ac) \mid Pt(s)$
17.44 (a)



(b) ánodo $H_2(g) \rightarrow 2\,H^+(ac) + 2\,e^-$
cátodo $2\,Ag^+(ac) + 2\,e^- \rightarrow 2\,Ag(s)$
total $H_2(g) + 2\,Ag^+(ac) \rightarrow 2\,H^+(ac) + 2\,Ag(s)$
(c) $Pt(s) \mid H_2(g) \mid H^+(ac) \parallel Ag^+(ac) \mid Ag(s)$

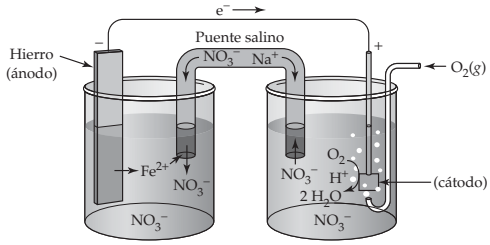
17.46 (a) ánodo $Co(s) \rightarrow Co^{2+}(ac) + 2\,e^-$
cátodo $Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Cu(s)$
total $Co(s) + Cu^{2+}(ac) \rightarrow Co^{2+}(ac) + Cu(s)$



(b) ánodo $2\,Fe(s) \rightarrow 2\,Fe^{2+}(ac) + 4\,e^-$

cátodo $O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O(l)$

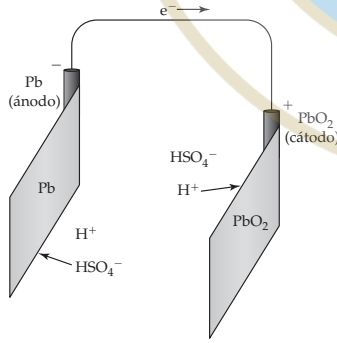
total $2\,Fe(s) + O_2(g) + 4\,H^+(ac) \rightarrow 2\,Fe^{2+}(ac) + 2\,H_2O(l)$



17.48 potencial eléctrico, volt (V); carga, coulomb (C); energía, joule (J). 1 J = 1 C · 1 V **17.50** E es el potencial estándar de celda ($E°$) cuando todos los reactivos y productos están en sus estados estándar: los solutos a concentraciones 1 M, los gases a presiones de 1 atm, los sólidos y los líquidos en forma pura; todos a 25 °C. **17.52** −309 kJ **17.54** +1.23 V **17.56** −0.36 V **17.58** $Sn^{4+}(ac) < Br_2(l) < MnO_4^-$ **17.60** $Cr_2O_7^{2-}$ más fuerte; Fe^{2+} más débil **17.62** (a) $E° = 0.26$ V, $\Delta G° = -50$ kJ; (b) $E° = 1.26$ V, $\Delta G° = -730$ kJ; (c) $E° = 0.56$ V, $\Delta G° = -324$ kJ **17.64** (a) $E° = -0.90$ V, no espontánea; (b) $E° = 2.11$ V, espontánea **17.66** (a) $E° = +0.94$ V, $Sn^{2+}(ac)$ puede ser oxidado por $Br_2(l)$; (b) $E° = -0.41$ V, $Ni^{2+}(ac)$ no llega a reducirse por $Sn^{2+}(ac)$; (c) $E° = -0.93$ V La Ag(s) no se oxida por $Pb^{2+}(ac)$; (d) $E° = +0.37$ V, el $I_2(s)$ puede reducirse por H_2SO_3 **17.68** 0.87 V **17.70** $E = 0.35$ V, $[Cu^{2+}] = 1 \times 10^{-16}$ M **17.72** (a) 0.64 V; (b) 0.77 V; (c) −0.23 V; (d) −1.05 V **17.74** 9.0 **17.76** $\Delta G° = -nFE°$. Como n y F siempre son positivos, $\Delta G°$ es negativo cuando $E°$ es positivo, por el signo negativo de la ecuación.

$$E° = \frac{0.0592\ \text{V}}{n} \log K; \quad \log K = \frac{nE°}{0.0592\ \text{V}}; \quad K = 10^{\frac{nE°}{0.0592}}$$

Si $E°$ es positivo, el exponente es positivo (porque n es positivo) y K es mayor que 1. **17.78** 6×10^{35} **17.80** (a) 6×10^{8}; (b) 10^{128}; (c) 10^{57} **17.82** 9×10^{-3} **17.84** (a)



(b)

ánodo $Pb(s) + HSO_4^-(ac) \rightarrow PbSO_4(s) + H^+(ac) + 2\,e^-$

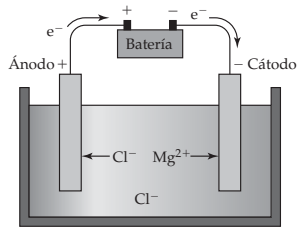
cátodo $PbO_2(s) + 3\,H^+(ac) + HSO_4^-(ac) + 2\,e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l)$

total $Pb(s) + PbO_2(s) + 2\,H^+(ac) + 2\,HSO_4^-(ac) \rightarrow 2\,PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l)$

(c) $K = 1 \times 10^{65}$; (d) voltaje de celda = 0

17.86 $E° = 1.23$ V; $\Delta G° = -475$ kJ; $K = 1 \times 10^{83}$; $E = 1.29$ V

17.88 6.62 gm **17.90** La herrumbre es una forma hidratada del óxido de hierro(III) ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$). La herrumbre se forma por la oxidación de Fe en presencia de O_2 y H_2O. Se puede evitar recubriendo el Fe con Zn (galvanizado). **17.92** La protección catódica es la fijación de un metal más fácilmente oxidable al metal que se quiere proteger. Con ello, el metal que se desea proteger debe ser el cátodo, por eso el nombre de protección catódica. El Zn y el Al pueden dar protección catódica al Fe (el Ni y el Sn no). **17.94** (a)



(b) ánodo $2\,Cl^-(l) \rightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$

cátodo $Mg^{2+}(l) + 2\,e^- \rightarrow Mg(l)$

total $Mg^{2+}(l) + 2\,Cl^-(l) \rightarrow Mg(l) + Cl_2(g)$

17.96 Posibles reacciones anódicas:

$2\,Cl^-(ac) \rightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$

$2\,H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^-$

Posibles reacciones catódicas:

$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \rightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(ac)$

$Mg^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Mg(s)$

Reacciones reales:

ánodo $2\,Cl^-(ac) \rightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$

cátodo $2\,H_2O(l) + 2\,e^- \rightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(ac)$

Esta reacción anódica se efectúa, pero no se efectúa $2\,H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^-$, por un gran sobrevoltaje para la formación de O_2 gaseoso. La reacción catódica se efectúa, pero no se efectúa la reacción $Mg^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Mg(s)$ porque el H_2O se reduce con más facilidad que el Mg^{2+}.

17.98 (a)

ánodo $2\,Br^-(ac) \rightarrow Br_2(l) + 2\,e^-$

cátodo $2\,H_2O(l) + 2\,e^- \rightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(ac)$

total $2\,H_2O(l) + 2\,Br^-(ac) \rightarrow Br_2(l) + H_2(g) + 2\,OH^-(ac)$

(b)

ánodo $2\,Cl^-(ac) \rightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$

cátodo $Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Cu(s)$

total $Cu^{2+}(ac) + 2\,Cl^-(ac) \rightarrow Cu(s) + Cl_2(g)$

(c)

ánodo $4\,OH^-(ac) \rightarrow O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^-$

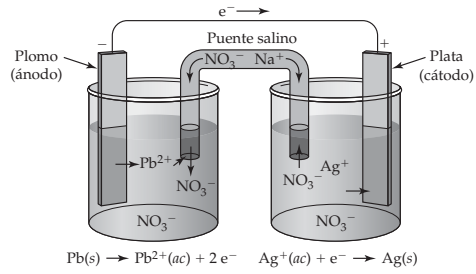
cátodo $4\,H_2O(l) + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2(g) + 4\,OH^-(ac)$

total $2\,H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 2\,H_2(g)$

17.100 3.22 g **17.102** Tiempo = 38.9 h; 4.87×10^5 L Cl_2 **17.104** 84.9 g

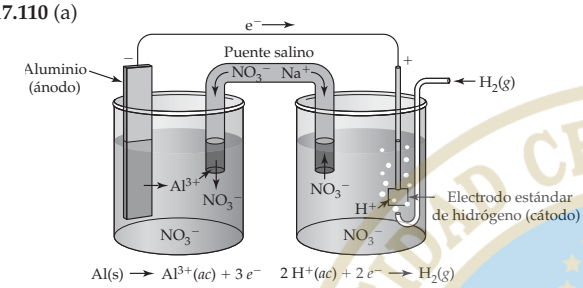
Problemas del capítulo **17.106** (a) $2\,MnO_4^-(ac) + 16\,H^+(ac) + 5\,Sn^{2+}(ac) \rightarrow 2\,Mn^{2+}(ac) + 5\,Sn^{4+}(ac) + 8\,H_2O(l)$; (b) El MnO_4^- es el agente oxidante y el Sn^{2+} es el agente reductor; (c) 1.36 V **17.108** (a) Ag^+ es el agente oxidante más fuerte ; Pb es el agente reductor más enérgico.

(b)



(c) $Pb(s) + 2\,Ag^+(ac) \rightarrow Pb^{2+}(ac) + 2\,Ag(s)$; $E° = 0.93$ V; $\Delta G° = -180$ kJ; $K = 10^{31}$; (d) $E = 0.87$ V

17.110 (a)



(b) $2\,Al(s) + 6\,H^+(ac) \rightarrow 2\,Al^{3+}(ac) + 3\,H_2(g)$; $E° = 1.66$ V; (c) 1.59 V; (d) $K = 10^{168}$; (e) 1.40 g **17.112** 4.0×10^{10} kWh **17.114** (a) agentes oxidantes: PbO_2, H^+, $Cr_2O_7^{2-}$; agentes reductores: Al, Fe, Ag; (b) El PbO_2 es el agente oxidante más fuerte. El H^+ es el agente oxidante más débil. (c) El Al es el agente reductor más fuerte. La Ag es el agente reductor más débil. (d) oxidados por Cu^{2+}: Fe y Al; reducidos por H_2O_2: PbO_2 y $Cr_2O_7^{2-}$. **17.116** (a) 1.27 V; (b) 0.95 V **17.118** 1.7×10^{-10} **17.120** $E° = 0.46$ V; $E = 0.04$ V. Como E es positiva, la reacción es espontánea. **17.122** 6×10^{-23} **17.124** (a)

ánodo	$4[Al(s) \rightarrow Al^{3+}(ac) + 3\,e^-]$
cátodo	$3[O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O(l)]$
total	$4\,Al(s) + 3\,O_2(g) + 12\,H^+(ac) \rightarrow 4\,Al^{3+}(ac) + 6\,H_2O(l)$

(b)

$$E = E° - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{[Al^{3+}]^4}{(P_{O_2})^3[H^+]^{12}} \quad \text{donde } T = 310 \text{ K}$$

(c) 2.63 V ***Problemas de conceptos múltiples*** **17.126** (a) $4\,CH_2{=}CHCN + 2\,H_2O \rightarrow 2\,NC(CH_2)_4CN + O_2$; (b) 60.5 kg; (c) 7030 L **17.128** (a) $Cr_2O_7^{2-}(ac) + 6\,Fe^{2+}(ac) + 14\,H^+(ac) \rightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 6\,Fe^{3+}(ac) + 7\,H_2O(l)$; (b) 1.02 V **17.130** (a) $Zn(s) + 2\,Ag^+(ac) + H_2O(l) \rightarrow ZnO(s) + 2\,Ag(s) + 2\,H^+(ac)$; $\Delta H° = -273.7$ kJ; $\Delta S° = -128.1$ J/K; $\Delta G° = -235.5$ kJ; (b) $E° = 1.220$ V; $K = 2 \times 10^{41}$; (c) decrece; $E = 0.682$ V; (d) PI $= 1.6 \times 10^{-11}$; PI $< K_{ps}$, no precipitará AgCl.

PI $= 1.6 \times 10^{-11}$; PI $> K_{ps}$, precipitará AgBr

17.132 (a) $2\,C_4H_{10}(g) + 13\,O_2(g) \rightarrow 8\,CO_2(g) + 10\,H_2O(l)$; (b) $E° = 1.09$ V; $K = 7 \times 10^{962}$; disminuye porque $\Delta H° < 0$; (c) 7.00 g; 2.69 L **17.134** (a) $4\,Au(s) + 8\,CN^-(ac) + O_2(g) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 4\,Au(CN)_2^-(ac) + 4\,OH^-(ac)$; (b) −387.0 kJ

Capítulo 18

18.1 $d_{H_2} = 8.24 \times 10^{-5}$ g/cm^3. El aire es 14 veces más denso que el H^2. **18.2** (a) 18.2% D; (b) 24.3% ^{13}C; (c) El efecto isotópico para el H es mayor que para el C, porque D tiene dos veces la masa que ^1H, mientras que el ^{13}C sólo es un 8% más pesado que el ^{12}C. (d) 15.0 lb. **18.3** $2\,Ga(s) + 6\,H^+(ac) \rightarrow 3\,H_2(g) + 2\,Ga^{3+}(ac)$

(b) $H_2O(g) + C(s) \xrightarrow{1000\,°C} CO(g) + H_2(g)$

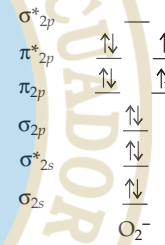
18.4 (a) SiH_4, covalente (b) KH, iónico (c) H_2Se, covalente **18.5** (a) $SrH_2(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,H_2(g) + Sr^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac)$; (b) $KH(s) + H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + K^+(ac) + OH^-(ac)$ **18.6** 1.7×10^2 kg CaH_2 **18.7** (a) (1) ZrH_x, intersticial, (2) PH_3, covalente, (3) HBr, covalente, (4) LiH, iónico; (b) (1) y (4) sólidos, (2) y (3) gases; (c) LiH **18.8** $PdH_{0.74}$; $d_H = 0.0841$ g/cm^3; $M_H = 83.4$ M **18.9** 15.5 mL **18.10** (a) Li_2O, Ga_2O_3, CO_2; (b) Li_2O es el más iónico. CO_2 es el más covalente. (c) CO_2 es el más ácido. Li_2O es el más básico. (d) Ga_2O_3

18.11 (a) $Li_2O(s) + H_2O(l) \rightarrow 2\,Li^+(ac) + 2\,OH^-(ac)$; (b) $SO_3(l) + H_2O(l) \rightarrow H^+(ac) + HSO_4^-(ac)$; (c) $Cr_2O_3(s) + 6\,H^+(ac) \rightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 3\,H_2O(l)$; (d) $Cr_2O_3(s) + 2\,OH^-(ac) + 3\,H_2O(l) \rightarrow 2\,Cr(OH)_4^-(ac)$

18.12 (a) 1−, peróxido; (b) 2−, óxido; (c) −1/2, superóxido; (d) 1−, peróxido; (e) 2−, óxido

18.13 (a) $Rb_2O_2(s) + H_2O(l) \rightarrow 2\,Rb^+(ac) + HO_2^-(ac) + OH^-(ac)$; (b) $CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac)$; (c) $2\,CsO_2(s) + H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 2\,Cs^+(ac) + HO_2^-(ac) + OH^-(ac)$; (d) $SrO_2(s) + H_2O(l) \rightarrow Sr^{2+}(ac) + HO_2^-(ac) + OH^-(ac)$; (e) $CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + HCO_3^-(ac)$

18.14



El O_2^- es paramagnético con un electrón no apareado. Orden de enlace del O_2^- $= (8 - 5)/2 = 1.5$

18.15 H—Ö—Ö—H

La estructura electrónica de puntos indica un enlace sencillo, consistente con una longitud de enlace O–O de 148 pm.

18.16 $PbS(s) + 4\,H_2O_2(ac) \rightarrow PbSO_4(s) + 4\,H_2O(l)$ **18.17** Las partículas blancas son muy probablemente partículas de $CaCO_3$ insoluble. $Ca^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac) \rightarrow CaCO_3(s)$

18.18 (a) $2\,Li(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + 2\,Li^+(ac) + 2\,OH^-(ac)$; (b) $Sr(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + Sr^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac)$; (c) $Br_2(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons HOBr(ac) + H^+(ac) + Br^-(ac)$

18.19 $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$ **18.20** El hidrógeno se puede almacenar en estado sólido, en forma de hidruros intersticiales sólidos, o en las moléculas en forma de tubo recién descubiertas, llamadas nanotubos de carbono. **18.21** 1.5×10^7 kJ; 1.0×10^3 kg O_2

Problemas de conceptos clave **18.22** (a) (1) covalente, (2) iónico, (3) covalente, (4) intersticial; (b) (1) H, 1+; otro elemento, 3−, (2) H, 1−; otro elemento, 1+, (3) H, 1+, otro elemento, 2− **18.24** (a) un KO_2, superóxido; (b) atraído; (c) la longitud del enlace O–O en el O_2^- es mayor y la energía de enlace es menor que en el O_2; (d) básico, por la reacción $2\,KO_2(s) + H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 2\,K^+(ac) + HO_2^-(ac) + OH^-(ac)$ **18.26** (a) (1) −2, +2; (2) −2, +1; (3) −2, +5; (b) (1) tridimensional; (2) molecular; (3) molecular; (c) (1) sólido; (2) gas o líquido; (3) gas o líquido; (d) (2) hidrógeno; (3) nitrógeno **18.28** (a) (4); (b) (3); (c) (1) y (4) ***Problemas por secciones*** **18.30** (a) A, KH; B, MgH_2; C, H_2O; D, HCl (b) HCl

(c) $KH(s) + H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + K^+(ac) + OH^-(ac)$
$MgH_2(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,H_2(g) + Mg^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac)$
(d) El HCl reacciona con agua formando una disolución ácida. El KH y el MgH_2 reaccionan con el agua formando una disolución básica. **18.32** Las diferencias cuantitativas en las propiedades, causadas por diferencias en las masas de los isótopos, se llaman efectos isotópicos. Ejemplos: H_2 y D_2, que tienen distintos puntos de fusión y ebullición. El H_2O y el D_2O poseen distintas constantes de disociación. **18.34** diferencia % de masa (entre ^1H y ^2H) = 98.85%; diferencia % de masa (entre ^2H y ^3H) = 49.74% Las diferencias de propiedades serán mayores entre H_2O y D_2O que entre D_2O y T_2O, por la mayor diferencia relativa en las masas de H y D, en comparación con D y T. Lo anterior se respalda con los datos de la tabla 14.1. **18.36** 18

$H_2{}^{16}O$	$H_2{}^{17}O$	$H_2{}^{18}O$
$D_2{}^{16}O$	$D_2{}^{17}O$	$D_2{}^{18}O$
$T_2{}^{16}O$	$T_2{}^{17}O$	$T_2{}^{18}O$
$HD^{16}O$	$HD^{17}O$	$HD^{18}O$
$HT^{16}O$	$HT^{17}O$	$HT^{18}O$
$DT^{16}O$	$DT^{17}O$	$DT^{18}O$

18.38 (a) $Zn(s) + 2\,H^+(ac) \rightarrow H_2(g) + Zn^{2+}(ac)$;
(b) $H_2O(g) + C(s) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$;
(c) $H_2O(g) + CH_4(g) \rightarrow CO(g) + 3\,H_2(g)$;
(d) electrólisis: $2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)$; también (b) y (c) arriba
18.40 El proceso de reformación de hidrocarburos con vapor de agua.

$$CH_4(g) + H_2O(g) \xrightarrow[\text{Catalizador de Ni}]{1100\ ^\circ C} CO(g) + 3\,H_2(g)$$
$$CO(g) + H_2O(g) \xrightarrow{400\ ^\circ C} CO_2(g) + H_2(g)$$
$$CO_2(g) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow CO_3{}^{2-}(ac) + H_2O(l)$$

18.42 (a) LiH; (b) 12.9 kg **18.44** (a) MgH_2, H^-; (b) PH_3, covalente; (c) KH, H^-; (d) HBr, covalente **18.46** H_2S: hidruro covalente, gas, ácido débil en H_2O; NaH: hidruro iónico sólido (salino), reacciona con H_2O produciendo H_2; PdH_x: hidruro metálico (intersticial), sólido, almacena hidrógeno **18.48** (a) CH_4, enlace covalente; (b) NaH, enlace iónico **18.50** (a) angular; (b) trigonal piramidal; (c) tetraédrica **18.52** Un compuesto no estequiométrico es aquel cuya composición atómica no se puede expresar como una relación de números enteros pequeños. Un ejemplo es el PdH_x. La falta de estequiometría se debe a que el hidrógeno ocupa los huecos en la estructura de estado sólido. **18.54** (a) $d_H = 0.16\ g/cm^3$; la densidad del H en el TiH_2 es unas 2.25 veces mayor que la densidad del H_2 líquido. (b) $1.8 \times 10^3\ cm^3$ **18.56** (a) En la industria, el O_2 se obtiene por destilación fraccionada del aire líquido; (b) En el laboratorio, el O_2 se prepara por la descomposición térmica del $KClO_3(s)$.

$$2\,KClO_3(s) \xrightarrow[MnO_2]{\text{Calor}} 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$$

18.58 7.34 L **18.60** (a) $4\,Li(s) + O_2(g) \rightarrow 2\,Li_2O(s)$; (b) $P_4(s) + 5\,O_2(g) \rightarrow P_4O_{10}(s)$; (c) $4\,Al(s) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,Al_2O_3(s)$; (d) $Si(s) + O_2(g) \rightarrow SiO_2(s)$

18.62 :Ö::Ö:

La configuración electrónica de puntos muestra un doble enlace O=O. También muestra todos los electrones apareados. Eso no concuerda con que el O_2 sea paramagnético. **18.64**
$Li_2O < BeO < B_2O_3 < CO_2 < N_2O_5$
18.66 $N_2O_5 < Al_2O_3 < K_2O < Cs_2O$ **18.68** (a) CrO_3; (b) N_2O_5; (c) SO_3 **18.70** (a) $Cl_2O_7(l) + H_2O(l) \rightarrow 2\,H^+(ac) + 2\,ClO_4{}^-(ac)$;
(b) $K_2O(s) + H_2O(l) \rightarrow 2\,K^+(ac) + 2\,OH^-(ac)$;
(c) $SO_3(l) + H_2O(l) \rightarrow H^+(ac) + HSO_4{}^-(ac)$
18.72 (a) $ZnO(s) + 2\,H^+(ac) \rightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2O(l)$;
(b) $ZnO(s) + 2\,OH^-(ac) + H_2O(l) \rightarrow Zn(OH)_4{}^{2-}(ac)$

18.74 Un peróxido tiene oxígeno en el estado de oxidación 1−; por ejemplo, H_2O_2. Un superóxido tiene oxígeno en el estado de oxidación −1/2 por ejemplo, KO_2. **18.76** (a) BaO_2; (b) CaO; (c) CsO_2; (d) Li_2O; (e) Na_2O_2 **18.78**

	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
σ^*_{2p}	—	—	—
π^*_{2p}	↑ ↑	⇅ ↑	⇅ ⇅
π_{2p}	⇅ ⇅	⇅ ⇅	⇅ ⇅
σ_{2p}	⇅	⇅	⇅
Orden de enlace:	2	1.5	1

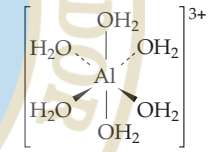
(a) La longitud del enlace O–O aumenta, porque decrece el orden de enlace. El orden de enlace disminuye por la mayor ocupación de los orbitales de antienlace. (b) El O_2^- tiene 1 electrón no apareado y es paramagnético. El O_2^- no tiene electrones sin aparear y es diamagnético.
18.80 (a) $H_2O_2(ac) + 2\,H^+(ac) + 2\,I^-(ac) \rightarrow I_2(ac) + 2\,H_2O(l)$;
(b) $3\,H_2O_2(ac) + 8\,H^+(ac) + Cr_2O_7{}^{2-}(ac) \rightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 3\,O_2(g) + 7\,H_2O(l)$
18.82



18.84

$$3\,O_2(g) \xrightarrow[\text{eléctrica}]{\text{Descarga}} 2\,O_3(g)$$

18.86 (a) $2\,F_2(g) + 2\,H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4\,HF(ac)$;
(b) $Cl_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons HOCl(ac) + H^+(ac) + Cl^-(ac)$;
(c) $I_2(s) + H_2O(l) \rightarrow HOI(ac) + H^+(ac) + I^-(ac)$;
(d) $Ba(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + Ba^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac)$
18.88 $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$



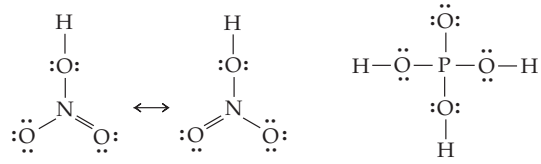
18.90 12.41% **18.92** El mineral yeso es $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$; $x = 2$
18.94 1.5×10^{11} kg ***Problemas del capítulo*** **18.96** un agente reductor; Ca o Al **18.98** 2.2×10^3 L **18.100** (a) B_2O_3, trióxido de diboro; (b) H_2O_2, peróxido de hidrógeno; (c) SrH_2, hidruro de estroncio; (d) CsO_2, superóxido de cesio; (e) $HClO_4$, ácido perclórico (f) BaO_2, peróxido de bario
18.102 (a) 6; $^{16}O_2$, $^{17}O_2$, $^{18}O_2$, $^{16}O^{17}O$, $^{16}O^{18}O$, $^{17}O^{18}O$; (b) 18

$^{16}O_3$	$^{16}O_2{}^{17}O$	$^{18}O_3$
$^{17}O_2{}^{16}O$	$^{17}O_3$	$^{16}O_2{}^{18}O$
$^{18}O_2{}^{16}O$	$^{18}O_2{}^{17}O$	$^{17}O_2{}^{18}O$
$^{16}O^{17}O^{16}O$	$^{17}O^{18}O^{17}O$	$^{16}O^{17}O^{18}O$
$^{16}O^{18}O^{16}O$	$^{17}O^{16}O^{17}O$	$^{18}O^{16}O^{18}O$
$^{17}O^{18}O^{16}O$	$^{18}O^{16}O^{17}O$	$^{18}O^{17}O^{18}O$

18.104 (a) $2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(l)$;
(b) $O_3(g) + 2\,I^-(ac) + H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + I_2(ac) + 2\,OH^-(ac)$;
(c) $H_2O_2(ac) + 2\,H^+(ac) + 2\,Br^-(ac) \rightarrow 2\,H_2O(l) + Br_2(ac)$;
(d) $2\,Na(l) + H_2(g) \rightarrow 2\,NaH(s)$;
(e) $2\,Na(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + 2\,Na^+(ac) + 2\,OH^-(ac)$
18.106 El agua oxida al K. El agua reduce al F_2. El Cl_2 y el Br_2 se dismutan cuando se les trata con agua. **18.108** (a) −128.2 kJ; (b) −41.2 kJ; (c) −78.0 kJ; (d) 2816 kJ ***Problemas de conceptos múltiples*** **18.110** 496 J **18.112** M = Sr; SrH_2 **18.114** (a) 0.58 mm Hg; (b) 9.4×10^{18} HD moléculas; (c) 7.3×10^{14} D_2 moléculas
18.116 150°C

Capítulo 19

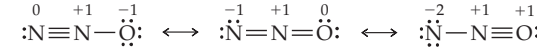
19.1 (a) B; (b) Br; (c) Se; (d) Cl **19.2** (a)



El nitrógeno puede formar enlaces $p\pi$–$p\pi$ muy fuertes. El fósforo forma enlaces $p\pi$–$p\pi$ más débiles, y tiende a formar más enlaces sencillos. (b) El átomo de S es más grande y llega a albergar seis pares de enlaces en su capa de valencia, pero el átomo de O es más pequeño, por lo que está limitado a dos pares enlazados y a dos pares solitarios. **19.3** El carbono forma fuertes enlaces π con el oxígeno. El silicio no forma enlaces π fuertes con el oxígeno, lo que se forman son cadenas de átomos alternados de silicio y oxígeno unidos entre sí con enlaces sencillos. **19.4** Una estructura semejante a la del etano necesitaría 14 electrones de valencia y el diborano sólo tiene 12. **19.5** H–C≡N: El carbono tiene hibridación *sp*.

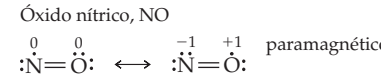
19.6 $Hb{-}O_2 + CO \rightleftharpoons Hb{-}CO + O_2$. Los casos leves de intoxicación con monóxido de carbono se pueden tratar con O_2. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, la adición de uno de los productos (O_2) hará que la reacción avance en dirección inversa, regresando a $Hb{-}O_2$. **19.7** (a) $Si_8O_{24}^{16-}$; (b) $Si_2O_5^{2-}$ **19.8**

Óxido nitroso, N_2O



La primera estructura es más importante.

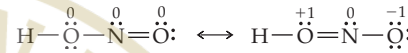
Óxido nítrico, NO



paramagnético

La primera estructura es la más importante.

Ácido nitroso, HNO_2



La primera estructura es la más importante.

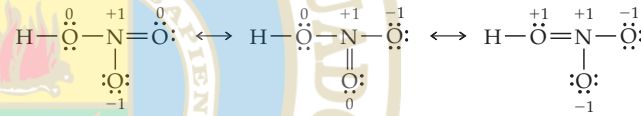
Dióxido de nitrógeno, NO_2



paramagnético

Las estructuras de enlace tienen igual importancia.

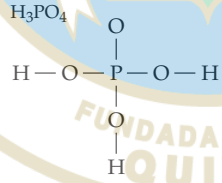
Ácido nítrico, HNO_3



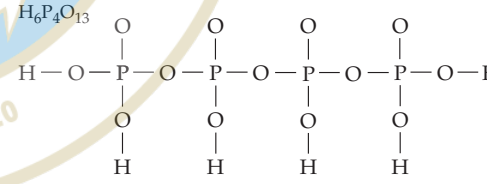
Las dos primeras estructuras tienen más importancia que la estructura tres.

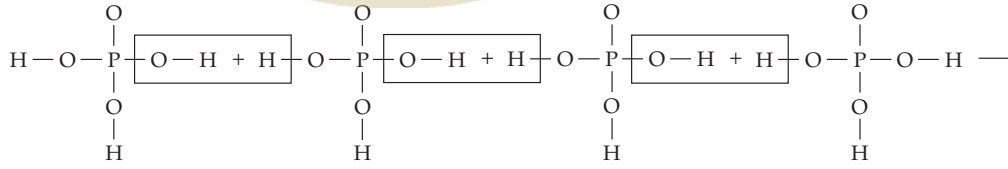
19.9 $4\ H_3PO_4(ac) \rightarrow H_6P_4O_{13}(ac) + 3\ H_2O(l)$

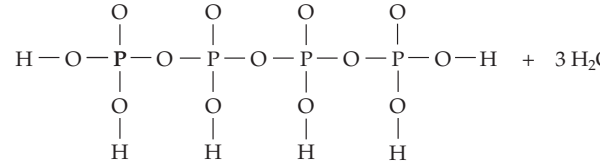
H_3PO_4



$H_6P_4O_{13}$



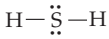




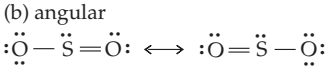
19.10 (a) SO_3^{2-}, HSO_3^-, SO_4^{2-}, HSO_4^-; (b) HSO_4^-; (c) SO_3^{2-}; (d) HSO_4^-

19.11

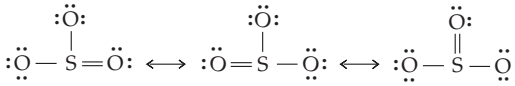
(a) angular



(b) angular



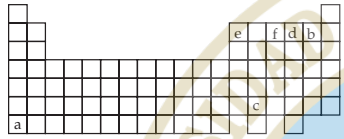
(c) trigonal plana



19.12. Como el cobre siempre es conductor, el tambor de fotocopiadoras cubierto con cobre no retendría carga alguna, pero tampoco se adheriría la imagen del documento al tambor, para copiarla.

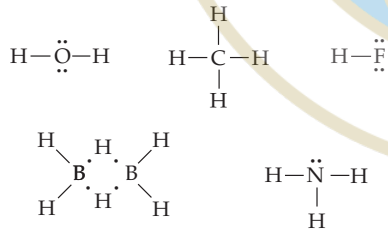
Problemas de conceptos clave

19.14



19.16 (a) PF_5 y SF_6; (b) CH_4 y NH_4^+; (c) CO y NO_2; (d) P_4O_{10}

19.18 (a) OF_2, NF_3, CF_4 y SiF_4, PF_5, SF_6; (b) El pequeño átomo de N se limita a tres vecinos más próximos en el NF_3, mientras que el átomo de P, más grande, puede dar cabida a cinco vecinos inmediatos en el PF_5. El N usa sus tres electrones sin aparear para unirse a tres átomos de F y cuenta con un par solitario, mientras que el P utiliza los cinco electrones de valencia para unirse a cinco átomos de F. Tanto el C como el Si poseen cuatro electrones de valencia y emplean orbitales híbridos sp^3 para enlazarse a cuatro átomos de F. **19.20** (a) H_2O, CH_4, HF, B_2H_6, NH_3; (b) Hay problemas para dibujar una estructura electrónica de puntos para el B_2H_6, porque esta molécula es deficiente en electrones, pues tiene dos enlaces de tres centros y dos electrones enlazados.



Problemas por secciones **19.22** (a) Cl; (b) Si; (c) O **19.24** (a) Al; (b) P; (c) Pb **19.26** (a) I; (b) N; (c) F **19.28** (a) Sn; (b) Ge; (c) Bi **19.30** (a) CaH_2; (b) Ga_2O_3; (c) KCl; (d) $AlCl_3$ **19.32** Molecular: (a) B_2H_6; (c) SO_3; (d) $GeCl_4$. Estructura tridimensional extendida: (b) $KAlSi_3O_8$ **19.34** (a) P_4O_{10}; (b) B_2O_3; (c) SO_2; (d) N_2O_3 **19.36** (a) Sn; (b) Cl; (c) Sn; (d) Se; (e) B **19.38** El átomo de B, más pequeño, puede unirse con un máximo de cuatro vecinos inmediatos, mientras que el átomo de Al, más grande, llega a dar cabida a más de cuatro vecinos inmediatos. **19.40** En el O_2 se forma un enlace π con orbitales 2*p* en cada O. El S no forma enlaces π fuertes con sus orbitales 3*p*, lo que causa la estructura de anillo S_8. **19.42** 3+ para B, Al, Ga e In; 1+ para Tl **19.44** El boro es un semiconductor duro con alto punto de fusión. El boro sólo forma compuestos moleculares, no un ion B^{3+} acuoso. El $B(OH)_3$ es un ácido.

19.46

$$2\,BBr_3(g) + 3\,H_2(g) \xrightarrow[1200\,^\circ C]{\text{Alambre de Ta}} 2\,B(s) + 6\,HBr(g)$$

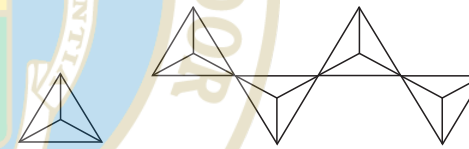
19.48 (a) Una molécula deficiente en electrones es aquella que no tiene electrones suficientes para formar un enlace de dos electrones y dos centros entre cada par de átomos enlazados. La de B_2H_6 es una molécula deficiente en electrones. (b) Un enlace de tres centros y dos electrones cuenta con tres átomos unidos entre sí, usando sólo dos electrones. El enlace del puente B–H–B, en el B_2H_6, es un enlace de tres centros y dos electrones. **19.50** (a) Al; (b) Tl; (c) B; (d) B **19.52** (a) Pb; (b) C; (c) Si; (d) C **19.54** (a) tetraédrica, sp^3; (b) lineal, *sp*; (c) trigonal plana, sp^2; (d) trigonal piramidal; sp^3 **19.56** El diamante es un sólido muy duro con alto punto de fusión. Es un aislante eléctrico. Tiene una estructura de red covalente en la que cada átomo de C usa orbitales híbridos sp^3 para formar un conjunto tetraédrico de enlaces σ. La red entrelazada y tridimensional, de fuertes enlaces, hace del diamante la sustancia más dura que se conoce, con el máximo punto de fusión para un elemento no metálico. Como los electrones de valencia están ubicados en los enlaces σ, el diamante es un aislante eléctrico. **19.58** (a) tetracloruro de carbono, CCl_4; (b) monóxido de carbono, CO; (c) metano, CH_4 **19.60** (1) Para dar el "picor" en las bebidas refrescantes; $CO_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$. (2) CO_2 en extintores de incendios; el CO_2 no es inflamable y es 1.5 veces más denso que el aire. (3) Refrigerante; el hielo seco se sublima a −78 °C.

19.62

$$\underset{\text{Arena}}{SiO_2(l)} + 2\,C(s) \xrightarrow{\text{Calor}} Si(l) + 2\,CO(g)$$

Purificación del silicio para semiconductores: (1) $Si(s) + 2\,Cl_2(g) \rightarrow SiCl_4(l)$; (2) el $SiCl_4$ se purifica por destilación. (3) $SiCl_4(g) + 2\,H_2(g) \xrightarrow{\text{Calor}} Si(s) + 4\,HCl(g)$; (4) refinación de zona

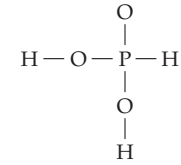
19.64



(a) SiO_4^{4-} (b) $Si_4O_{13}^{10-}$

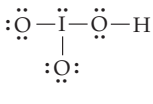
La carga del anión es igual al número de átomos terminales de O. **19.66** (a) $Si_3O_{10}^{8-}$; (b) $Ca_2Cu_2Si_3O_{10} \cdot 2\,H_2O$ **19.68** (a) P; (b) Sb y Bi; (c) N; (d) Bi **19.70** (a) N_2O, +1; (b) N_2H_4, −2; (c) Ca_3P_2, −3; (d) H_3PO_3, +3; (e) H_3AsO_4, +5 **19.72**. :N≡N:; N_2 no es reactivo porque se requiere una gran energía para romper el triple enlace N≡N. **19.74** (a) angular; (b) trigonal piramidal; (c) trigonal bipiramidal; (d) tetraédrica **19.76** El fósforo blanco contiene moléculas tetraédricas de P_4 con ángulos de enlace de 60°. El fósforo rojo es polímero. El fósforo blanco es muy reactivo, debido a la gran tensión en la molécula de P_4.

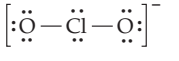
19.78 (a) La estructura del ácido fosforoso es

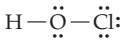


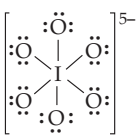
Sólo los dos hidrógenos unidos al oxígeno son ácidos. (b) El nitrógeno forma fuertes enlaces π y en el N_2, los átomos de nitrógeno tienen triple enlace entre ellos. El fósforo no forma fuertes enlaces $p\pi$–$p\pi$; así, los átomos de P cuentan con enlace sencillo entre ellos, en el P_4.

19.80 (a) $2\,NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO_2(g)$;
(b) $4\,HNO_3(ac) \rightarrow 4\,NO_2(ac) + O_2(g) + 2\,H_2O(l)$;
(c) $3\,Ag(s) + 4\,H^+(ac) + NO_3^-(ac) \rightarrow 3\,Ag^+(ac) + NO(g) + 2\,H_2O(l)$; (d) $N_2H_4(ac) + 2\,I_2(ac) \rightarrow N_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,I^-(ac)$
19.82 (a) O (b) Te (c) Po (d) O **19.84** (a) anillos de S_8 en corona; (b) anillos de S_8 en corona; (c) cadenas desordenadas y enredadas de S_n; (d) cadenas poliméricas largas (S_n, $n > 200{,}000$)
19.86 (a) sulfuro de hidrógeno, H_2S; sulfuro de plomo(II), PbS; (b) dióxido de azufre, SO_2; ácido sulfuroso, H_2SO_3; (c) trióxido de azufre, SO_3; hexafluoruro de azufre, SF_6 **19.88** una secuencia de reacción en tres pasos donde (1) el azufre se quema en aire para producir SO_2, (2) se oxida el SO_2 a SO_3 en presencia de un catalizador de óxido de vanadio(V) y (3) el SO_3 reacciona con agua para formar H_2SO_4.
(1) $S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$
(2) $2\,SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow[\text{Catalizador de vanadio}]{\text{Calor}} 2\,SO_3(g)$
(3) $SO_3(g) + H_2O$ (en H_2SO_4 conc) $\longrightarrow H_2SO_4(l)$
19.90 (a) $Zn(s) + 2\,H_3O^+(ac) \rightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g) + 2\,H_2O(l)$;
(b) $BaSO_3(s) + 2\,H_3O^+(ac) \rightarrow H_2SO_3(ac) + Ba^{2+}(ac) + 2\,H_2O(l)$;
(c) $Cu(s) + 2\,H_2SO_4(l) \rightarrow Cu^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac) + SO_2(g) + 2\,H_2O(l)$; (d) $H_2S(ac) + I_2(ac) \rightarrow S(s) + 2\,H^+(ac) + 2\,I^-(ac)$
19.92 (a) El carácter ácido aumenta a medida que lo hace la cantidad de átomos de O. (b) Comparado con el S, el O es demasiado electronegativo para formar compuestos de O en el estado de oxidación 4+. Además, un átomo de S tiene el tamaño suficiente para dar cabida a cuatro pares de enlace y un par solitario en su capa de valencia, pero un átomo de O es demasiado pequeño para hacerlo. (c) Cada S tiene hibridación sp^3 con dos pares solitarios de electrones. Los ángulos de enlace son de 109.5°. Un anillo plano necesitaría ángulos de enlace de 135°.
19.94 (a) $HBrO_3$, +5; (b) HIO, +1; (c) $NaClO_2$, +3; (d) $NaIO_4$, +7
19.96 (a) ácido yódico; (b) ácido cloroso; (c) hipobromito de sodio; (d) perclorato de litio
19.98

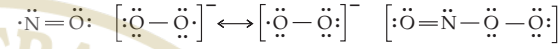
(a)  trigonal piramidal

(b)  angular

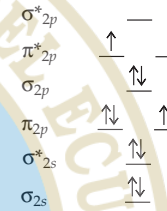
(c)  angular

(d)  octaédrica

19.100 Los átomos de oxígeno son muy electronegativos. El aumento en el número de átomos de oxígeno incrementa la polaridad del enlace O–H y hace aumentar la acidez. **19.102** (a) $Br_2(l) + 2\,OH^-(ac) \rightarrow OBr^-(ac) + Br^-(ac) + H_2O(l)$;
(b) $Cl_2(g) + H_2O(l) \rightarrow HOCl(ac) + H^+(ac) + Cl^-(ac)$;
(c) $3\,Cl_2(g) + 6\,OH^-(ac) \rightarrow ClO_3^-(ac) + 5\,Cl^-(ac) + 3\,H_2O(l)$
Problemas del capítulo **19.104** (a) $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$; (b) $Ca_3(PO_4)_2$; (c) azufre elemental, FeS_2, PbS, HgS, $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ **19.106** (a) LiCl; (b) SiO_2; (c) P_4O_{10} **19.108** En los aniones silicato y fosfato, el Si y el P están rodeados por tetraedros de átomos de O, que pueden unirse entre sí para formar cadenas y anillos. **19.110** Corteza terrestre: O, Si, Al, Fe; cuerpo humano: O, C, H, N **19.112** C, Si, Ge y Sn tienen alótropos con la estructura del diamante. El Sn y el Pb tienen alótropos metálicos. El C (no metal), Si (semimetal), Ge (semimetal), Sn (semimetal y metal), Pb (metal)
19.114 (a) $H_3PO_4(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + H_2PO_4^-(ac)$; H_3PO_4 es un ácido de Brønsted-Lowry.
(b) $B(OH)_3(ac) + 2\,H_2O(l) \rightleftharpoons B(OH)_4^-(ac) + H_3O^+(ac)$; el $B(OH)_3$ es un ácido de Lewis. **19.116** (a) En el diamante, cada C tiene enlaces covalentes con cuatro átomos más de C en una red sólida rígida tridimensional. El grafito es un sólido de red covalente bidimensional de láminas de carbono que se pueden deslizar entre sí. Ambos tienen un alto punto de fusión, porque la fusión requiere romper los enlaces C–C. (b) El cloro no forma ácidos perhálicos del tipo H_5XO_6 porque su menor tamaño favorece una estructura tetraédrica frente a una octaédrica. **19.118** El ángulo que requiere el P_4 es de 60°. La tensión no se reduciría usando orbitales híbridos sp^3 porque su ángulo es de ~109°. ***Problemas de conceptos múltiples*** **19.120** (a)



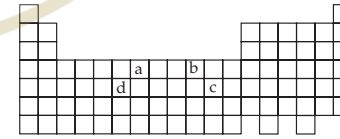
El ángulo de enlace O–N–O debe ser de ~120°.
(b)



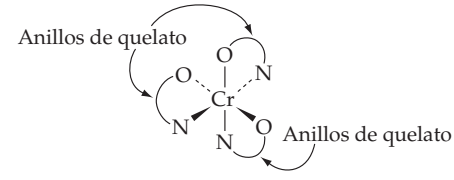
El orden de enlace es 2 1/2 con un electrón no apareado.
19.122 $E° = 0.30$ V; $\Delta G° = -58$ kJ; la dismutación de In^+ es espontánea. $E° = -1.59$ V; $\Delta G° = +307$ kJ; la dismutación del Tl^+ no es espontánea. **19.124** (a) 8.62% $(NH_4)_2HPO_4$; 91.38%; NH_4NO_3; (b) 7.50 **19.126** (a) $2\,NO_2(ac) + 2\,H_2O(l) \rightarrow HNO_2(ac) + H_3O^+(ac) + NO_3^-(ac)$; (b) $[NO_2^-] = 4.4 \times 10^{-4}$ M; pH = 1.15; (c) 5.12 atm; (d) 0.976 g

Capítulo 20

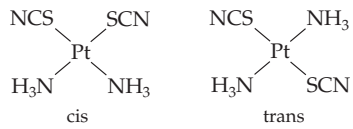
20.1 (a) [Ar] $3d^3\,4s^2$; (b) [Ar] $3d^7$; (c) [Ar] $3d^3$; (d) [Ar] $3d^9$ **20.2** (a) Mn; (b) Ni^{2+}; (c) Ag; (d) Mo^{3+}



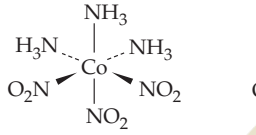
20.3 Z_{ef} aumenta de izquierda a derecha. (a) Ti más fuerte, Zn más débil; (b) FeO_4^{2-} más fuerte, VO_4^{3-} más débil **20.4** (a) $Cr_2O_7^{2-}$ (b) Cr^{3+} (c) Cr^{2+} (d) Fe^{2+} (e) Cu^{2+} **20.5** (a) $Cr(OH)_2$ (b) $Cr(OH)_4^-$ (c) CrO_4^{2-} (d) $Fe(OH)_2$ (e) $Fe(OH)_3$ **20.6** $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]^-$
20.7 +2 **20.8** (a)



(b) Cr^{3+}, ligante glicinato, N y O; los tres anillos de quelato se ven en la figura; (c) 6, octaédrica, 3+ **20.9** (a) sulfato de tetraaminacobre(II); (b) tetrahidroxocromato(III) de sodio; (c) triglicinatocobalto(III); (d) ion pentaacuoisotiocianato de hierro(III) **20.10** (a) $[Zn(NH_3)_4](NO_3)_2$; (b) $Ni(CO)_4$; (c) $K[Pt(NH_3)Cl_3]$; (d) $[Au(CN)_2]^-$ **20.11** (a) Dos



(b) Ninguno; (c) Dos



(d) Ninguno; (e) Dos

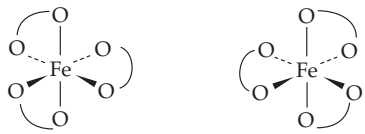


(f) Ninguno

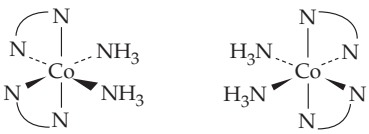
20.12 (1) y (2) son iguales. (3) y (4) son iguales. (1) y (2) son diferentes de (3) y (4). **20.13** (b) pie; (d) sacacorchos **20.14** (a) (2) y (3) son quirales y (1) y (4) son aquirales. (b)



20.15 (a) $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$



(c) $[Co(NH_3)_2(en)_2]^{3+}$



20.16 (a) azul; (b) 3.18×10^{-19} J

20.17

(a) Fe^{3+}

[Ar] ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ — — — — — —
3*d* 4*s* 4*p*

$[Fe(CN)_6]^{3-}$

[Ar] ⇅ ⇅ ↑ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅
3*d* 4*s* 4*p*

d^2sp^3 1 e^- no apareado

(b) Co^{2+}

[Ar] ⇅ ⇅ ↑ ↑ ↑ — — — —
3*d* 4*s* 4*p*

$[Co(H_2O)_6]^{2+}$

[Ar] ⇅ ⇅ ↑ ↑ ↑
3*d*

⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ — — —
4*s* 4*p* 4*d*

sp^3d^2 3 e^- no apareados

(c) V^{3+}

[Ar] ↑ ↑ — — — — — —
3*d* 4*s* 4*p*

$[VCl_4]^-$

[Ar] ↑ ↑ — — ⇅ ⇅ ⇅ ⇅
3*d* 4*s* 4*p*

sp^3 2 e^- no apareados

(d) Pt^{2+}

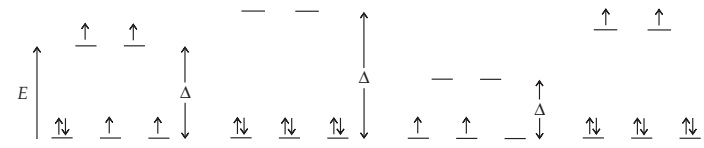
[Xe] ⇅ ⇅ ⇅ ↑ ↑ — — —
5*d* 6*s* 6*p*

$[PtCl_4]^{2-}$

[Xe] ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ —
5*d* 6*s* 6*p*

dsp^2 no hay e^- no apareado

20.18



(a) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 4 e^- no apareados

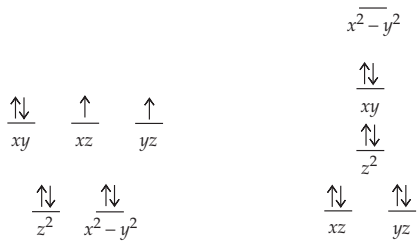
(b) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ e^- no apareados

(c) $[VF_6]^{3-}$ 2 e^- no apareados

(d) $[Ni(en)_3]^{2+}$ 2 e^- no apareados

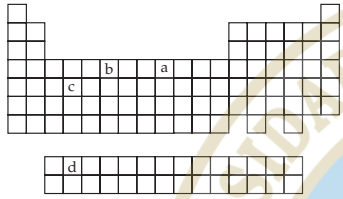
UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

20.19 (a) $[NiCl_4]^{2-}$ (tetraédrico) (b) $[Ni(CN)_4]^{2-}$ (cuadrado plano)

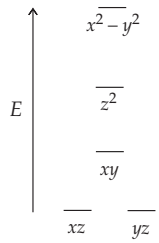


(a) 2 electrones no apareados (b) sin electrones no apareados

20.20 Aunque el titanio tiene un valor de $E°$ grande y positivo, el interior del metal es notablemente inmune frente a la corrosión, porque su superficie se cubre con una película protectora delgada de óxido. **20.21** 1.00×10^{11} L de Cl_2 ***Problemas de conceptos clave*** **20.22** (a) Co; (b) Cr; (c) Zr; (d) Pr

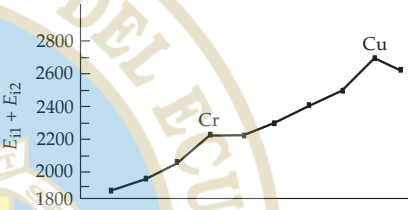


20.24 (a) Los radios atómicos disminuyen, primero en forma marcada y después en forma más gradual. Hacia el final de la serie los radios aumentan de nuevo. La disminución en los radios atómicos es resultado de un incremento de Z_{ef}. El aumento se debe a las repulsiones entre electrones, en los orbitales *d* doblemente ocupados. (b) Las densidades de los metales de transición cuentan con una relación inversa con sus radios atómicos. Al principio, las densidades crecen de izquierda a derecha y después decrecen hacia el final del periodo. (c) En general, las energías de ionización aumentan de izquierda a derecha a lo largo del periodo. La tendencia general se correlaciona con un incremento de Z_{ef} y una disminución de los radios atómicos. (d) Los potenciales estándar de oxidación disminuyen en general de izquierda a derecha a través de la primera serie de transición. Eso se correlaciona con la tendencia general de las energías de ionización.
20.26 (1) dicloroetilendiaminaplatino(II); (2) ion *trans*-diamminaacuocloroplatinato(II); (3) ion aminopentacloroplatinato(IV); (4) ion *cis*- diacuabis(etilendiamina)platino(IV) **20.28** (a) (1) cis; (2) trans; (3) trans; (4) cis; (b) (1) y (4) son iguales. (2) y (3) son iguales. (c) Ninguno de los isómeros puede existir como enantiómero, porque sus imágenes especulares son idénticas.
20.30



Problemas por secciones **20.32** (a) [Ar] $3d^5\ 4s^1$; (b) [Kr] $4d^2\ 5s^2$; (c) [Ar] $3d^7$; (d) [Ar] $3d^5$; (e) [Kr] $4d^3$; (f) [Ar] $3d^0$ **20.34** (a) 1; (b) 2; (c) 0; (d) 3 **20.36** El Ti es más duro que el K y el Ca, principalmente por compartir electrones *d* y *s*, lo que causa enlaces metálicos más fuertes. **20.38** (a) Es de esperarse la disminución de radios al aumentar los números atómicos porque los electrones *d* agregados sólo apantallan parcialmente la carga nuclear agregada. El resultado es que Z_{ef} crece. Al incrementarse Z_{ef}, los electrones son atraídos con más fuerza por el núcleo, y disminuye el tamaño atómico. (b) Las densidades de los metales de transición tienen una relación inversa con sus radios atómicos. **20.40** La contracción lantánida es la disminución general en los radios atómicos de los elementos lantánidos del bloque *f*. Se debe al aumento de Z_{ef} a medida que se llena la subcapa 4*f*.
20.42

Elemento	$E_{i1} + E_{i2}$ (kJ/mol)
Sc	1866
Ti	1968
V	2064
Cr	2225
Mn	2226
Fe	2320
Co	2404
Ni	2490
Cu	2703
Zn	2639

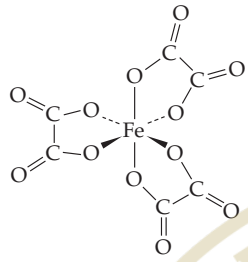


Número atómico

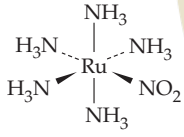
La tendencia general se debe al aumento de Z_{ef} al incrementarse el número atómico. Se observan valores mayores que los esperados para la suma de las primeras dos energías de ionización, en el Cr y el Cu, por sus configuraciones electrónicas anómalas (Cr: $3d^5\ 4s^1$; Cu: $3d^{10}\ 4s^1$). Una Z_{ef} en aumento afecta a los orbitales 3*d* más que al orbital 4*s*, mientras la segunda energía de ionización de un electrón del orbital 3*d* es mayor que la esperada. **20.44** (a) $Cr(s) + 2\ H^+(ac) \rightarrow Cr^{2+}(ac) + H_2(g)$; (b) $Zn(s) + 2\ H^+(ac) \rightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g)$; (c) N.R.; (d) $Fe(s) + 2\ H^+(ac) \rightarrow Fe^{2+}(ac) + H_2(g)$ **20.46** (b) Mn; (d) Cu **20.48** Sc(III), Ti(IV), V(V), Cr(VI), Mn(VII), Fe(VI), Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II) **20.50** Cu^{2+} El Cu^{2+} es un agente oxidante más fuerte que el Cr^{2+} por la mayor Z_{ef}. **20.52** El Cr^{2+} se oxida con más facilidad que el Ni^{2+}, porque su Z_{ef} es menor. **20.54** $Mn^{2+} < MnO_2 < MnO_4^-$ por el estado de oxidación creciente del Mn.
20.56 (a) $Cr_2O_3(s) + 2\ Al(s) \rightarrow 2\ Cr(s) + Al_2O_3(s)$; (b) $Cu_2S(l) + O_2(g) \rightarrow 2\ Cu(l) + SO_2(g)$
20.58 $Cr(OH)_2 < Cr(OH)_3 < CrO_2(OH)_2$. La acidez aumenta con la polaridad del enlace O–H, la cual incrementa a la vez con el estado de oxidación del Cr. **20.60** (c) $Cr(OH)_3$ **20.62** (a) Agregar KOH(*ac*) en exceso y el Fe^{3+} precipitará como $Fe(OH)_3(s)$. El $Na^+(ac)$ permanecerá en disolución. (b) Agregar NaOH(*ac*) en exceso y el Fe^{3+} precipitará como $Fe(OH)_3(s)$. El $Cr(OH)_4^-(ac)$ permanecerá en disolución. (c) Agregar $NH_3(ac)$ en exceso y el Fe^{3+} precipitará como $Fe(OH)_3(s)$. El $Cu(NH_3)_4^{2+}(ac)$ permanecerá en disolución. **20.64** (a) $Cr_2O_7^{2-}(ac) + 6\ Fe^{2+}(ac) + 14\ H^+(ac) \rightarrow 2\ Cr^{3+}(ac) + 6\ Fe^{3+}(ac) + 7\ H_2O(l)$; (b) $4\ Fe^{2+}(ac) + O_2(g) + 4\ H^+(ac) \rightarrow 4\ Fe^{3+}(ac) + 2\ H_2O(l)$; (c) $Cu_2O(s) + 2\ H^+(ac) \rightarrow Cu(s) + Cu^{2+}(ac) + H_2O(l)$; (d) $Fe(s) + 2\ H^+(ac) \rightarrow Fe^{2+}(ac) + H_2(g)$ **20.66** (a) $2\ CrO_4^{2-}(ac) + 2\ H_3O^+(ac) \rightarrow Cr_2O_7^{2-}(ac) + 3\ H_2O(l)$; (b) $Fe(H_2O)_6]^{3+}(ac) + SCN^-(ac) \rightarrow [Fe(H_2O)_5(SCN)]^{2+}(ac) + H_2O(l)$; (c) $3\ Cu(s) + 2\ NO_3^-(ac) + 8\ H^+(ac) \rightarrow 3\ Cu^{2+}(ac) + 2\ NO(g) + 4\ H_2O(l)$; (d) $Cr(OH)_3(s) +$

$OH^-(ac) \rightarrow Cr(OH)_4^-(ac)$; $2\,Cr(OH)_4^-(ac) + 3\,HO_2^-(ac) \rightarrow 2\,CrO_4^{2-}(ac) + 5\,H_2O(l) + OH^-(ac)$ **20.68** El Ni^{2+} acepta seis pares de electrones, dos de cada uno de los tres ligantes etilendiamina. El Ni^{2+} es un aceptor de pares de electrones, un ácido de Lewis. Los dos nitrógenos en cada etilendiamina donan un par de electrones al Ni^{2+}. La etilendiamina es un donador de par de electrones, una base de Lewis. **20.70** (a) $[Ag(NH_3)_2]^+$; (b) $[Ni(CN)_4]^{2-}$; (c) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ **20.72** (a) +1; (b) +3; (c) +2; (d) +4; (e) +3 **20.74** (a) $Ni(CO)_4$; (b) $[Ag(NH_3)_2]^+$; (c) $[Fe(CN)_6]^{3-}$; (d) $[Ni(CN)_4]^{2-}$

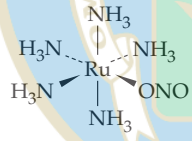
20.76



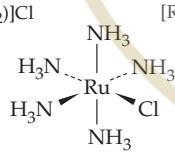
El hierro está en el estado de oxidación 3+ y el número de coordinación es seis. La geometría en torno al Fe es octaédrica. Hay tres anillos de quelato, uno formado por cada ligante oxalato. **20.78** (a) 3+; (b) 1+; (c) 3+; (d) 1+ **20.80** (a) tetracloromanganato(II); (b) hexaaminoníquel(II); (c) tricarbonatocobaltato(III); (d) bis(etilendiamino)ditiocianatoplatino(IV) **20.82** (a) tetracloroferrato(III) de cesio; (b) nitrato de hexaacuovanadio(III); (c) bromuro de tetraminodibromocobalto(III); (d) diglicinatocobre(II) **20.84** (a) $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$; (b) $Na_3[Fe(CN)_6]$; (c) $[Pt(en)_3](SO_4)_2$; (d) $Rh(NH_3)_3(SCN)_3$ **20.86** $[Ru(NH_3)_5(NO_2)]Cl$ y $[Ru(NH_3)_5(ONO)]Cl$ son isómeros de enlace. $[Ru(NH_3)_5Cl]NO_2$ es un isómero de ionización tanto del $[Ru(NH_3)_5(NO_2)]Cl$ y $[Ru(NH_3)_5(ONO)]Cl$.



$[Ru(NH_3)_5(NO_2)]Cl$

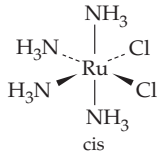


$[Ru(NH_3)_5(ONO)]Cl$

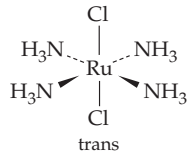


$[Ru(NH_3)_5Cl]NO_2$

20.88 (a) $[Cr(NH_3)_2Cl_4]^-$ puede existir como diastereoisómeros cis y trans. (d) $[PtCl_2Br_2]^{2-}$ (cuadrado plano) en los diastereoisómeros cis y trans. **20.90** (c) cis-$[Cr(en)_2(H_2O)_2]^{3+}$; (d) $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ **20.92** (a) $Ru(NH_3)_4Cl_2$ puede existir en los diastereoisómeros cis y trans.

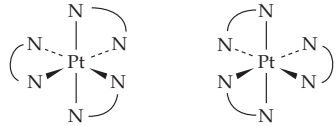


cis

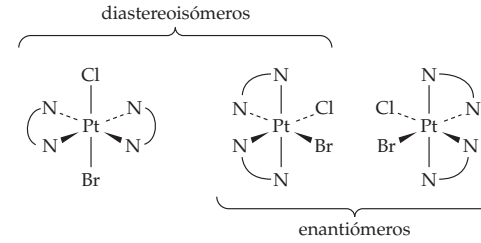


trans

(b) El $[Pt(en)_3]^{4+}$ puede existir en forma de enantiómeros.

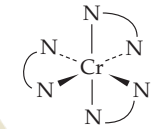


(c) El $[Pt(en)_2ClBr]^{2+}$ puede existir en forma de diastereoisómeros y enantiómeros.



20.94 La luz polarizada es aquella en el que las vibraciones eléctricas de sus ondas están restringidas a un solo plano. El siguiente complejo de cromo puede hacer girar el plano de la luz polarizada.

$[Cr(en)_3]^{3+}$



20.96 La medida de la cantidad de luz que absorbe una sustancia se llama absorbancia; una gráfica de la absorbancia en función de la longitud de onda se conoce como espectro de absorción; naranja.

20.98

(a) $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

Ti^{3+}



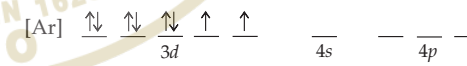
$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$



d^2sp^3 1 e^- no apareado

(b) $[NiBr_4]^{2-}$

Ni^{2+}



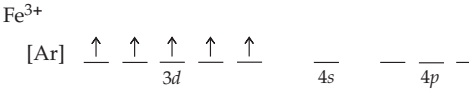
$[NiBr_4]^{2-}$



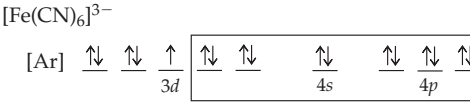
sp^3 2 e^- no apareado

(c) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (de bajo espín)

Fe^{3+}



$[Fe(CN)_6]^{3-}$



d^2sp^3 1 e^- no apareado

(d) $[MnCl_6]^{3-}$ (de alto espín)

Mn^{3+}

[Ar] ↑ ↑ ↑ ↑ — — — — — —
3*d* 4*s* 4*p*

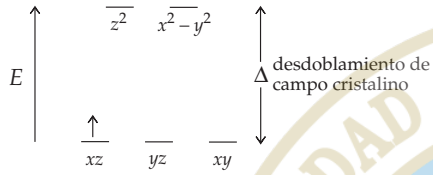
$[MnCl_6]^{3-}$

[Ar] ↑ ↑ ↑ ↑ —
3*d*

⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ — — —
4*s* 4*p* 4*d*

sp^3d^2 4 e^- no apareados

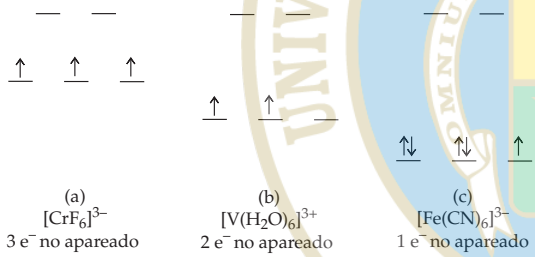
20.100 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, Ti^{3+}, $3d^1$



El $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ tiene color, porque puede absorber la luz en la región visible y excita al electrón hasta el conjunto de orbitales de mayor energía.

20.102 Δ = 220 kJ/mol; NCS^- el ligante de campo más débil que el H_2O; el color del $[Ti(NCS)_6]^{3-}$ debe ser rojo

20.104

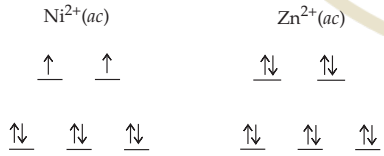


(a) $[CrF_6]^{3-}$ 3 e^- no apareado

(b) $[V(H_2O)_6]^{3+}$ 2 e^- no apareado

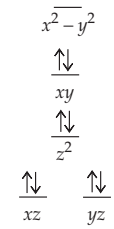
(c) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 1 e^- no apareado

20.106



El $Ni^{2+}(ac)$ es verde porque ese ion puede absorber luz, la cual promueve a los electrones de los orbitales *d* llenos a los orbitales *d*, medio llenos y de mayor energía. El $Zn^{2+}(ac)$ es incoloro, porque los orbitales *d* están totalmente llenos y no hay electrones que puedan promoverse; entonces, no se absorbe luz. **20.108** Los ligantes de campo débil producen una Δ pequeña. Los ligantes de campo fuerte producen una Δ más grande. Para un complejo metálico con ligantes de campo débil, $\Delta < P$, donde *P* es la energía de apareamiento; es más fácil colocar un electrón ya sea en d_{z^2} o en $d_{x^2-y^2}$, pues resultan complejos de alto espín. Para un complejo metálico con ligantes de campo fuerte, $\Delta > P$ donde *P* es la energía de apareamiento; es más fácil aparear electrones que ponerlos en d_{z^2} o en $d_{x^2-y^2}$; resultan complejos de bajo espín.

20.110

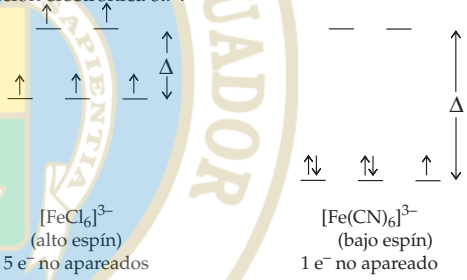


La geometría cuadrada plana es más común para iones metálicos con configuraciones d^8, porque tal configuración favorece a los complejos de bajo espín, en los que están llenos los cuatro orbitales *d* de bajo espín, mientras el orbital $d_{x^2-y^2}$ de mayor energía está vacío. ***Problemas del capítulo***

20.112 (a) $[Mn(CN)_6]^{3-}$; (d) $[FeF_6]^{4-}$ **20.114** (a) $4\,Co^{3+}(ac) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 4\,Co^{2+}(ac) + O_2(g) + 4\,H^+(ac)$; (b) $4\,Cr^{2+}(ac) + O_2(g) + 4\,H^+(ac) \rightarrow 4\,Cr^{3+}(ac) + 2\,H_2O(l)$; (c) $3\,Cu(s) + Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\,H^+(ac) \rightarrow 3\,Cu^{2+}(ac) + 2\,Cr^{3+}(ac) + 7\,H_2O(l)$; (d) $2\,CrO_4^{2-}(ac) + 2\,H^+(ac) \rightarrow Cr_2O_7^{2-}(ac) + H_2O(l)$

20.116 $[Fe^{3+}] = 0.200$ M, $[Cr^{3+}] = 0.0665$ M, $[Cr_2O_7^{2-}] = 0.0166$ M

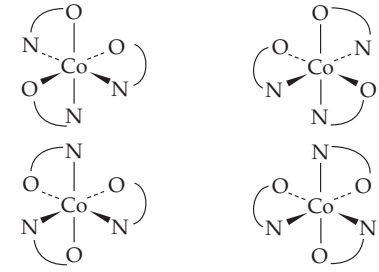
20.118 (a) acuacromodioxalatoplatinato(IV) de sodio; (b) triolxalatocobaltato(III) de hexaaminocobalto(III); (c) sulfato de diamminobis(etilendiamina)rodio(III); (d) sulfato de diamminobis(etilendiamina)rodio(III) **20.120** Cl^- El Cl^- es un ligante de campo débil, mientras que el CN^- es un ligante de campo fuerte. Δ para el $[Fe(CN)_6]^{3-}$ es mayor que *P*, la energía de apareamiento; Δ para el $[FeCl_6]^{3-}$ es menor que *P*. El Fe^{3+} tiene una configuración electrónica $3d^5$.



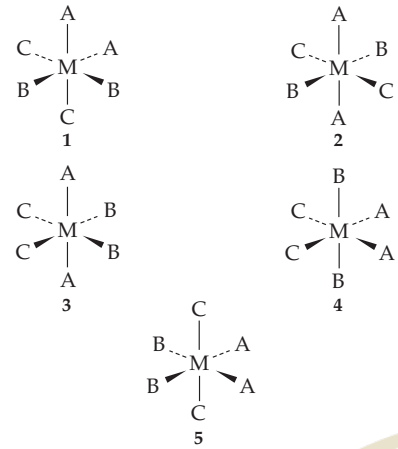
$[FeCl_6]^{3-}$ (alto espín) 5 e^- no apareados

$[Fe(CN)_6]^{3-}$ (bajo espín) 1 e^- no apareado

Debido a la diferencia de Δ, el $[FeCl_6]^{3-}$ es de alto espín con cinco electrones no apareados, mientras que el $[Fe(CN)_6]^{3-}$ es de bajo espín con sólo un electrón no apareado. **20.122** Para complejos con d^1–d^3 y d^8–d^{10} sólo hay una configuración electrónica de estado fundamental. En los complejos con d^1–d^3 todos los electrones ocupan los orbitales *d* de menor energía, independientemente del valor de Δ. En los complejos con d^8–d^{10} el conjunto de orbitales *d* de menor energía está lleno con tres pares de electrones, en tanto que el conjunto de mayor energía contiene dos, tres o cuatro electrones, de nuevo independiente del valor de Δ. **20.124** El $[CoCl_4]^{2-}$ es tetraédrico. El $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ es octaédrico. Como $\Delta_{tet} < \Delta_{oct}$, esos complejos tienen diferentes colores. El $[CoCl_4]^{2-}$ tiene bandas de absorción a mayores longitudes de onda. **20.126**



20.128



1 pueden existir como enantiómeros.

20.130

	Ligantes de campo débil	Ligantes de campo fuerte
Ti^{2+}	2.83	2.83
V^{2+}	3.87	3.87
Cr^{2+}	4.90	2.83
Mn^{2+}	5.92	1.73
Fe^{2+}	4.90	0
Co^{2+}	3.87	1.73
Ni^{2+}	2.83	2.83
Cu^{2+}	1.73	1.73
Zn^{2+}	0	0

El momento magnético puede diferenciar entre configuraciones de alto y de bajo espín para d^4–d^7.

20.132 (a)

(b) Isómero **2**

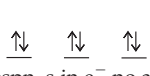
20.134

(a) $(NH_4)[Cr(H_2O)_6](SO_4)_2$, sulfato de hexaacuacromo(III)

Cr^{3+} 

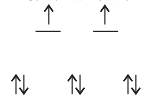
3 e^- no apareados

(b) $Mo(CO)_6$, hexacarbonilmolibdeno(0)

Mo^0 

de bajo espn, s in e^- no apareado

(c) $[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2](NO_3)$, nitrato de tetraaminodiacuoníquel(II)

Ni^{2+} 

2 e^- no apareados

(d) $K_4[Os(CN_6)]$, hexacianoosmato(II) de potasio

Os^{2+}

de bajo espín, sin e^- no apareado.

(e) $[Pt(NH_3)_4](ClO_4)_2$, perclorato de tetraaminoplatino(II)

Pt^{2+}

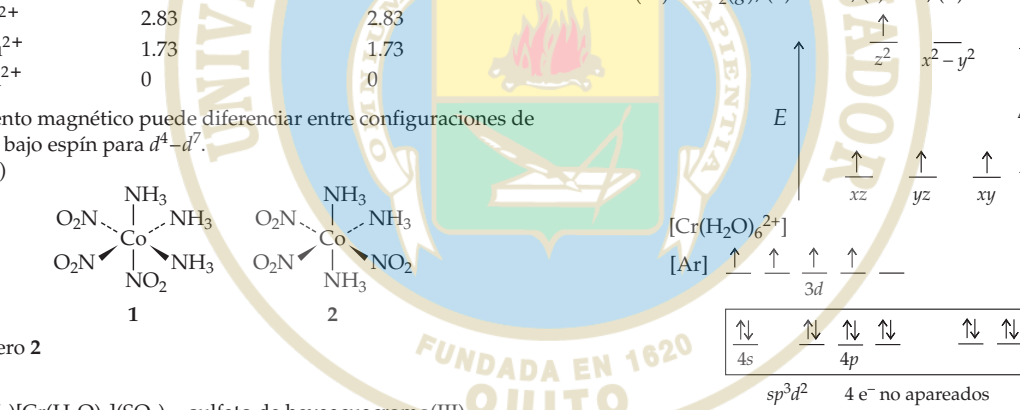
de bajo espín, sin e^- no apareado

(f) $Na_2[Fe(CO_4)]$, tetracarbonilferrato(II) de sodio

Fe^{2-}

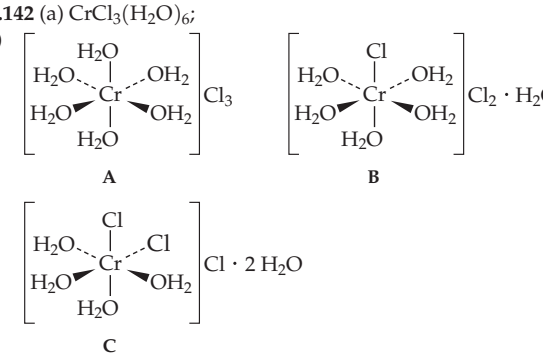
sin e^- no apareado

20.136 $Cl^- <$ urea $<$ acetato $< H_2O <$ acac $< NH_3$ ***Problemas de conceptos múltiples*** **20.138** (a) La reacción (2) debe tener el mayor cambio de entropía porque tres ligantes bidentados desplazan a seis moléculas de agua. (b) $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$. Como $\Delta H°_1$ y $\Delta H°_2$ son casi iguales, la diferencia de $\Delta G°$ está determinada por la diferencia entre $\Delta S°$. Como $\Delta S°_2$ es mayor que $\Delta S°_1$, $\Delta G°_2$ es más negativo que $\Delta G°_1$, lo que concuerda con la mayor estabilidad del $Ni(en)_3^{2+}$. (c) 180 J/(K • mol) **20.140** (a) $Cr(s) + 2\,H^+(ac) \rightarrow Cr^{2+}(ac) + H_2(g)$; (b) 1.26 L; (c) 2.23; (d)



(e) La adición de KCN en exceso convierte el $Cr(H_2O)_6^{2+}(ac)$ en $Cr(CN)_6^{4-}(ac)$. El CN^- es un ligante de campo fuerte y aumenta Δ, cambiando el complejo de cromo de alto espín, con cuatro electrones no apareados, a bajo espín, con sólo dos electrones no apareados.

20.142 (a) $CrCl_3(H_2O)_6$;

(b) 

El **C** puede existir en sus diastereoisómeros cis o trans. (c) El H_2O es un ligante de campo más fuerte que el Cl^-. Es probable que el compuesto **A** absorba en amarillo y sea violeta. Los compuestos **B** y **C** tienen ligantes de campo más débil y absorberían en el naranja o en el rojo y aparecen como azules o verdes, respectivamente. (d) **A**, −1.86 °C; **B**, −1.39 °C; **C**, −0.93 °C

20.144 (a) $K = \dfrac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[CrO_4^{2-}]^2[H^+]^2} = 1.00 \times 10^{14}$

$[Cr_2O_7^{2-}]/[CrO_4^{2-}]^2 = 1.00 \times 10^{14}\,[H^+]^2$ En disolución neutra, $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7}$ y $[Cr_2O_7^{2-}]/[CrO_4^{2-}]^2 = 1$, entonces $[Cr_2O_7^{2-}]$ y $[CrO_4^{2-}]$ son comparables. En disolución básica, $[H^+] < 1.0 \times 10^{-7}$ y $[Cr_2O_7^{2-}]/[CrO_4^{2-}]^2 < 1$, entonces predomina $[CrO_4^{2-}]$. En disolución ácida, $[H^+] > 1.0 \times 10^{-7}$ y $[Cr_2O_7^{2-}]/[CrO_4^{2-}]^2 > 1$, predomina el $[Cr_2O_7^{2-}]$. (b) $[CrO_4^{2-}] = 2.23 \times 10^{-4}$ M, $[Cr_2O_7^{2-}] = 4.99 \times 10^{-2}$ M; (c) $[CrO_4^{2-}] = 2.24 \times 10^{-6}$ M, $[Cr_2O_7^{2-}] = 5.00 \times 10^{-2}$ M.

Capítulo 21

21.1 El estado de oxidación más común para los metales de transición 3B (Sc, Y y La) es 3+. El estado de oxidación 3+ de los cationes coincide con la carga 3− del ion fosfato, por lo que resulta una energía de red grande, con la insolubilidad correspondiente para los compuestos de MPO_4. **21.2** (a) $Cr_2O_3(s) + 2\,Al(s) \rightarrow 2\,Cr(s) + Al_2O_3(s)$; (b) $Cu_2S(s) + O_2(g) \rightarrow 2\,Cu(s) + SO_2(g)$; (c) $PbO(s) + C(s) \rightarrow Pb(s) + CO(g)$; (d) $2\,K^+(l) + 2\,Cl^-(l) \xrightarrow{\text{Electrólisis}} 2\,K(l) + Cl_2(g)$

21.3 $CaO(s) + SiO_2(s) \rightarrow CaSiO_3(l)$ (escoria). El O^{2-} del CaO se comporta como una base de Lewis y el SiO_2 es el ácido de Lewis. **21.4** La configuración electrónica del Hg es [Xe] $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2$. Suponiendo que se traslapen las bandas 5*d* y 6*s*, en la banda compuesta pueden caber 12 electrones de valencia por átomo del metal. Se espera que el Hg tenga enlaces débiles y bajo punto de fusión, porque los orbitales moleculares de enlace y de antienlace están ocupados. **21.5** (a) La banda compuesta *s*-*d* puede dar cabida a 12 electrones de valencia por átomo del metal. (1) está un cuarto llena, Hf ($6s^2\,5d^2$). (2) está llena cinco sextos, Pt ($6s^2\,5d^8$). (3) está siete doceavos llena, Re ($6s^2\,5d^5$). (b) el Re tiene un exceso de cinco electrones de enlace; cuenta con el máximo punto de fusión y es el más duro; (c) el Pt posee un exceso de sólo dos electrones de enlace; tiene el menor punto de fusión y es el más suave **21.6** El Ge dopado con As es un semiconductor tipo *n*, porque el As tiene un electrón adicional de valencia. Los electrones adicionales están en la banda de conducción. El número de electrones en la banda de conducción del Ge dopado es mucho mayor que para el Ge puro y la conductividad del semiconductor dopado es mayor. **21.7** (a) (1), silicio; (2), estaño blanco; (3), diamante; (4), silicio dopado con aluminio; (b) (3) < (1) < (4) < (2). El diamante (3) es aislante con una ancha banda prohibida. El silicio (1) es semiconductor con banda prohibida menor que la del diamante. El silicio dopado con aluminio (4) es un semiconductor tipo *p* con huecos (positivos) en la banda de valencia. El estaño blanco (2) posee una banda compuesta *s*−*p* parcialmente llena y es un conductor metálico. **21.8** 539 nm

21.9

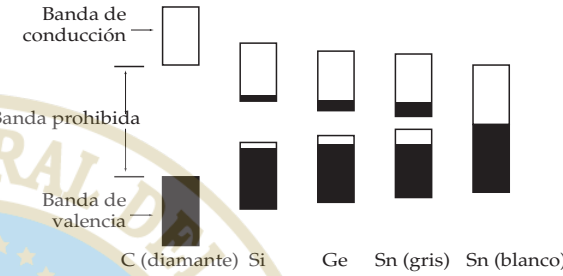
8 Cu en vértices	$8 \times 1/8 = 1$ Cu
8 Cu en aristas	$8 \times 1/4 = 2$ Cu
	Total $= 3$ Cu
12 O en aristas	$12 \times 1/4 = 3$ O
8 O en caras	$8 \times 1/2 = 4$ O
	Total $= 7$ O

21.10 $Si(OCH_3)_4 + 4\,H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4\,HOCH_3$

21.11 $Ba[OCH(CH_3)_2]_2 + Ti[OCH(CH_3)_2]_4 + 6\,H_2O \rightarrow BaTi(OH)_6(s) + 6\,HOCH(CH_3)_2$

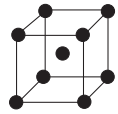
$$BaTi(OH)_6(s) \xrightarrow{\text{Calor}} BaTiO_3(s) + 3\,H_2O(g)$$

21.12 (a) cerámica-metal; (b) cerámica-cerámica; (c) cerámica-polímero; (d) cerámica-metal. **21.13** Cuanto menor sea la partícula, mayor es la banda prohibida y mayor es el desplazamiento en el color de la luz emitida del rojo al violeta. El punto cuántico amarillo es mayor, porque el amarillo es más cercano al rojo que el azul. **21.14** (a) 27%; (b) 14% ***Problemas de conceptos clave*** **21.16** (a) electrólisis; (b) tostación de un sulfuro metálico; (c) A = Li, electrólisis, B = Hg, tostación del sulfuro metálico, C = Mn, reducción del óxido metálico, D = Ca, reducción del óxido metálico. **21.18** (a) (2), los orbitales moleculares de enlace están llenos. (b) (3), los orbitales moleculares de enlace y antienlace están llenos. (c) (3) < (1) < (2). La dureza aumenta al incrementar el orden del orbital molecular. ***Problemas por secciones*** **21.20**

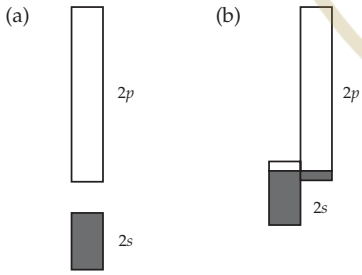


21.22 TiO_2, MnO_2 y Fe_2O_3 **21.24** (a) sulfuro; (b) óxido; (c) no combinado; (d) sulfuro **21.26** Los metales menos electronegativos y primeros metales de transición tienden a formar compuestos iónicos cediendo electrones a no metales muy electronegativos, como el oxígeno. Los metales de transición menos electronegativos y últimos tienden a formar compuestos con mayor carácter covalente uniéndose a los no metales menos electronegativos como el azufre. **21.28** (a) hematita; (b) galena; (c) rutilo; (d) calcopirita **21.30** En el proceso de flotación se aprovechan las diferencias de capacidad de mojar las superficies del mineral y la ganga con agua y aceite. La ganga, que contiene silicatos iónicos, es mojada por las moléculas polares de agua; va al fondo del tanque. Las partículas de mineral, que contienen el sulfuro metálico que es menos polar, se mojan con el aceite y se adhieren a las burbujas de aire formadas por el detergente. Las partículas de sulfuro metálico son arrastradas hacia la superficie en la espuma jabonosa, que se retira en la parte superior del tanque. Este proceso no funcionaría bien con un óxido metálico, porque es demasiado polar y sería mojado por el agua, yéndose al fondo con la ganga. **21.32** Como $E° < 0$ para el Zn^{2+}, no se favorece su reducción. Como $E° > 0$ para el Hg^{2+}, su reducción sí se favorece. La tostación del CdS debe producir CdO, porque, como el Zn^{2+}, $E° < 0$ para la reducción del Cd^{2+}. **21.34** (a) $V_2O_5(s) + 5\,Ca(s) \rightarrow 2\,V(s) + 5\,CaO(s)$; (b) $2\,PbS(s) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,PbO(s) + 2\,SO_2(g)$; (c) $MoO_3(s) + 3\,H_2(g) \rightarrow Mo(s) + 3\,H_2O(g)$; (d) $3\,MnO_2(s) + 4\,Al(s) \rightarrow 3\,Mn(s) + 2\,Al_2O_3(s)$; (e) $MgCl_2(l) \xrightarrow{\text{Electrólisis}} Mg(l) + Cl_2(g)$ **21.36** $\Delta H° = -878.2$ kJ; $\Delta G° = -834.4$ kJ. $\Delta H°$ y $\Delta G°$ son diferentes, por el cambio de entropía asociado con la reacción. El signo menos para $(\Delta H° - \Delta G°)$ indica que la entropía es negativa, lo que concuerda con una disminución de los moles de gas, de tres a dos moles. **21.38** (a) 110 kg; (b) 1.06×10^5 L **21.40** 0.460 kg **21.42** $Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \rightarrow 2\,Fe(l) + 3\,CO_2(g)$. Fe_2O_3 es el agente oxidante y el CO es el agente reductor. **21.44** La escoria es un subproducto de la producción del hierro y está formada principalmente por $CaSiO_3$. Se produce a partir de la ganga del mineral de hierro. **21.46** El hierro fundido que sale de un alto horno se somete a un chorro de oxígeno gaseoso puro durante unos 20 minutos. Se oxidan las impurezas formando una escoria fundida que se puede verter y separar. $P_4(l) + 5\,O_2(g) \rightarrow P_4O_{10}(l)$; $6\,CaO(s) + P_4O_{10}(l) \rightarrow 2\,Ca_3(PO_4)_2(l)$ (escoria); $2\,Mn(l) + O_2(g) \rightarrow 2\,MnO(s)$; $MnO(s) + SiO_2(s) \rightarrow MnSiO_3(l)$ (escoria)

21.48 $SiO_2(s) + 2\,C(s) \rightarrow Si(s) + 2\,CO(g)$;
$Si(s) + O_2(g) \rightarrow SiO_2(s)$; $CaO(s) + SiO_2(s) \rightarrow CaSiO_3(l)$ (escoria)
21.50

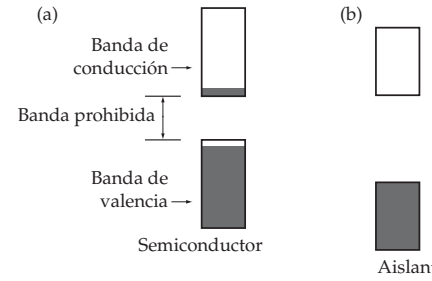


Cada K tiene un solo electrón de valencia y ocho átomos de K vecinos inmediatos. Los electrones de valencia no se pueden localizar en un enlace con par de electrones entre algún par especial de átomos de K. **21.52** La maleabilidad y la ductilidad de los metales se deben a que los enlaces deslocalizados se extienden en todas direcciones. Cuando se deforma un cristal metálico no se rompen enlaces localizados. En vez de ello, el mar de electrones sólo se ajusta a la nueva distribución de cationes, y la energía de la estructura deformada es similar a la original. Entonces, la energía necesaria para deformar un metal es relativamente pequeña. **21.54** La energía necesaria para deformar un metal de transición como el W es mayor que para el Cs, porque el W tiene más electrones de valencia y, por lo tanto, más "pegamento" electrostático. **21.56** La diferencia de energías entre orbitales moleculares sucesivos en un metal disminuye a medida que aumenta el número de átomos de éste, por lo que los orbitales moleculares se combinan formando una banda casi continua de niveles de energía. En consecuencia, la teoría del orbital molecular para los metales se conoce con frecuencia como teoría de bandas. **21.58** Los niveles de energía dentro de una banda se presentan en pares degenerados; un conjunto de niveles de energía es de electrones que se mueven hacia la derecha y el otro conjunto se aplica a electrones que se mueven hacia la izquierda. En ausencia de un potencial eléctrico, los dos conjuntos de niveles están poblados por igual. El resultado es que no hay corriente eléctrica neta. En presencia de un potencial eléctrico, los electrones que se mueven hacia la derecha se aceleran, mientras los que se mueven hacia la izquierda se desaceleran y algunos cambian de dirección. Así, ya no están igualmente poblados los dos conjuntos de niveles de energía. El número de electrones que van hacia la derecha es ahora mayor que los que van hacia la izquierda, por lo que hay una corriente eléctrica neta. **21.60**

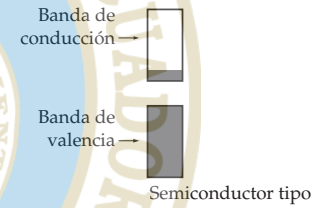


El diagrama (b) indica que las bandas 2*s* y 2*p* se traslapan en energía. La banda compuesta que resulta sólo está parcialmente llena. Así, el Be es un buen conductor eléctrico. **21.62** Los metales de transición tienen una banda *d* que se puede traslapar con la banda *s* formando una banda compuesta de seis orbitales moleculares por átomo del metal. La mitad de los orbitales moleculares son de enlace; la otra mitad son de antienlace, por lo que es de esperar enlaces máximos para metales con seis electrones de valencia por átomo del metal. En consecuencia, los puntos de fusión de los metales de transición pasan por un máximo en el grupo 6B o cercano. **21.64** Un semiconductor es un material que tiene una conductividad eléctrica intermedia entre la de un metal y la de un aislante. El Si, Ge y el Sn (gris) son semiconductores.

21.66

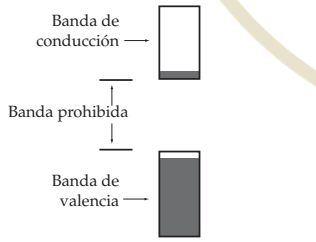


Los orbitales moleculares de un semiconductor son parecidos a los de un aislante, pero la banda prohibida es más angosta en un semiconductor. La consecuencia es que algunos electrones cuentan con la energía suficiente para saltar la banda y ocupar la banda de conducción, que es de mayor energía. Con ello, la banda de conducción está parcialmente llena, mientras la banda de valencia está parcialmente vacía. Cuando se aplica un potencial eléctrico a un semiconductor, éste conduce una pequeña cantidad de corriente, porque el potencial puede acelerar a los electrones en las bandas parcialmente llenas. **21.68** Al aumentar la banda prohibida, disminuye el número de electrones capaces de salvar el hueco para ocupar la banda de conducción de mayor energía; así disminuye la conductividad. **21.70** Un semiconductor de tipo *n* es uno dopado con una sustancia con más electrones de valencia que el semiconductor mismo. El Si dopado con P es un ejemplo.



21.72 En la perspectiva de orbitales moleculares, los electrones adicionales ocupan la banda de conducción. El número de electrones en la banda de conducción del Ge dopado es mucho mayor que en el Ge puro, y la conductividad del semiconductor dopado es correspondientemente mayor. **21.74** (a) tipo *p*; (b) tipo *n*; (c) tipo *n* **21.76** $Al_2O_3 <$ Ge $<$ Ge dopado con In $<$ Fe $<$ Cu **21.78** En un diodo, la corriente sólo pasa cuando la unión está bajo polarización directa. Una unión *p*-*n*, que es parte de un circuito y está sometida a un potencial alterno, funciona como rectificador, además de que sólo permite el paso de la corriente en un solo sentido, con lo que la corriente alterna se convierte en directa. **21.80** Tanto un LED como una celda fotovoltaica contienen uniones *p*-*n*, pero en los dos dispositivos se efectúan procesos contrarios. Un LED convierte energía eléctrica en luz y una celda fotovoltaica convierte luz en electricidad. **21.82** 620 nm, anaranjado **21.84** (1) Un superconductor puede hacer levitar un imán. (2) En un superconductor, una corriente eléctrica, una vez iniciada, fluye indefinidamente sin perder energía. Un superconductor no tiene resistencia eléctrica. **21.86** Los fulleruros son superconductores tridimensionales, mientras que las cerámicas de óxido de cobre son superconductores bidimensionales. **21.88** Las cerámicas son sólidos inorgánicos, no metálicos y no moleculares, que comprenden materiales tanto cristalinos como amorfos. Las cerámicas tienen mayores puntos de fusión y son más rígidas, duras y más resistentes al desgaste y a la corrosión que los metales. **21.90** Las cerámicas poseen mayores puntos de fusión y son más rígidas, duras y resistentes al desgaste y a la corrosión que los metales.

21.92 La fragilidad de las cerámicas se debe a los fuertes enlaces químicos. En el nitruro de silicio, cada átomo de Si está enlazado con cuatro átomos de N, y cada átomo de N está unido con tres átomos de Si. Los enlaces covalentes fuertes, muy direccionales, evitan que se deslicen entre sí los planos atómicos cuando el sólido se somete a un esfuerzo. La consecuencia es que el sólido no se puede deformar para aliviar el esfuerzo. Se mantiene su forma hasta llegar a un punto, cuando los enlaces ceden repentinamente y el material falla catastróficamente cuando el esfuerzo rebasa cierto valor umbral. En contraste, los metales llegan a deformarse bajo esfuerzo, porque sus planos de cationes metálicos logran deslizarse con facilidad en el mar de electrones. **21.94** El procesamiento de las cerámicas es la serie de etapas que conducen desde la materia prima hasta el objeto cerámico terminado. **21.96** Un sol es una dispersión coloidal de partículas diminutas. Un gel es un material gelatinoso, más rígido que el sol, formado por partículas mayores. **21.98** $Zr[OCH(CH_3)_2]_4 + 4\,H_2O \rightarrow Zr(OH)_4 + 4\,HOCH(CH_3)_2$ **21.100** $(HO)_3Si{-}O{-}H + H{-}O{-}Si(OH)_3 \rightarrow (HO)_3Si{-}O{-}Si(OH)_3 + H_2O$. Con más reacciones de esta clase, se obtiene una red tridimensional de puentes Si–O–Si. Al calentarse, se obtiene SiO_2. **21.102** $3\,SiCl_4(g) + 4\,NH_3(g) \rightarrow Si_3N_4(s) + 12\,HCl(g)$ **21.104** Los materiales compuestos de grafito/epoxi son buenos materiales para fabricar raquetas de tenis y palos de golf, por sus altas relaciones de resistencia a peso. ***Problemas del capítulo*** **21.106** La composición química de los minerales alcalinotérreos es la de los sulfatos y los sulfitos de metales, MSO_4 y MSO_3. **21.108** La teoría de bandas explica mejor cómo el número de electrones de valencia afecta propiedades como el punto de fusión y la dureza. **21.110** Los metales de transición tienen una banda *d* que puede traslaparse a la banda s formando una banda compuesta que consiste en seis orbitales moleculares por átomo del metal. La mitad de los orbitales moleculares son enlazantes y la mitad son antienlazantes. Los fuertes enlaces y una alta entalpía de evaporación son de esperarse para el V, porque casi todos los orbitales moleculares de enlace están ocupados y todos los de antienlace están vacíos. Son de esperar enlaces débiles y baja entalpía de evaporación para el Zn, porque los orbitales moleculares de enlace y antienlace están ocupados. **21.112** Con una banda prohibida de 130 kJ/mol, el GaAs es un semiconductor. Como el Ge está entre el Ga y el As en la tabla periódica, el GaAs es isoelectrónico con el Ge.



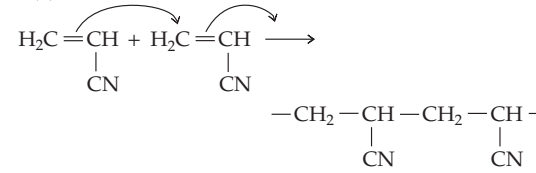
Semiconductor GaAs

21.114 36.7 g $Y(OCH_2CH_3)_3$; 74.4 g $Ba(OCH_2CH_3)_2$; 109 g $YBa_2Cu_3O_7$

21.116 (a) $6\,Al(OCH_2CH_3)_3 + 2\,Si(OCH_2CH_3)_4 + 26\,H_2O \rightarrow 6\,Al(OH)_3(s) + 2\,Si(OH)_4(s) + 26\,HOCH_2CH_3$ (sol)

(b) Se elimina H_2O del sol por una serie de reacciones que vinculan y unen a las partículas del sol en una red tridimensional de puentes de O, formando el gel. $(HO)_2Al{-}O{-}H + H{-}O{-}Si(OH)_3 \rightarrow (HO)_2Al{-}O{-}Si(OH)_3 + H_2O$; (c) El H_2O restante y el disolvente se eliminan del gel por calentamiento y se forma la cerámica, $3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$.

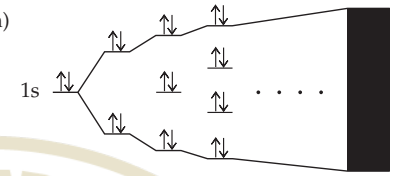
21.118 (a)



(b) −89 kJ/unidad; exotérmica

21.120

(a)



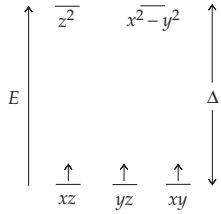
Este material es aislante, porque todos los orbitales moleculares están llenos y evitan el movimiento de los electrones.

(b)



Los átomos neutros de hidrógeno sólo tienen un electrón de valencia, en comparación con los dos que hay en el H^-. Los orbitales moleculares de antienlace parcialmente vacíos permitirán el movimiento de los electrones, en tanto que el material dopado será el conductor. (c) Los electrones que faltan en el material dopado son "huecos" positivos; tipo *p* ***Problemas de conceptos múltiples*** **21.122** 74.36% Fe **21.124** (a) 0.954; (b) +2.095; (c) 9.5%; (d) 14.3°; (e) La presencia de Fe^{3+} en el semiconductor provoca la falta de electrones ("huecos" positivos). Esta clase de material dopado es un semiconductor de tipo *p*. **21.126** $\Delta G° = +12.6$ kJ; $K_p = 0.028$; (b) $\Delta G° = +45.4$ kJ; $K_p = 1.9 \times 10^{-5}$; (c) $\Delta S°$ es grande y negativo, porque, a medida que la reacción avanza en dirección directa, los moles de gas disminuyen de cuatro a uno. Como $\Delta S°$ es negativo, $-T\Delta S°$ es positivo; a medida que T aumenta, $\Delta G°$ se vuelve más positivo, porque $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$; (d) La reacción es exotérmica, porque $\Delta H°$ es negativo. $Ni(s) + 4\,CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g) +$ Calor. Se agrega calor a medida que aumenta la temperatura, mientras la reacción avanza en dirección inversa para minimizar el efecto, como indica el principio de Le Châtelier. Cuando avanza la reacción inversa, aumenta la presión parcial del CO y disminuye la presión parcial del $Ni(CO)_4$. K_p disminuye, de acuerdo con lo calculado, porque $K_p = P_{Ni(CO)_4}/(P_{CO})^4$.

21.128 (a) $(NH_4)_2Zn(CrO_4)_2(s) \rightarrow ZnCr_2O_4(s) + N_2(g) + 4\,H_2O(g)$; (b) 7.251 g; (c) 7.35 L; (d) se llenan 1/8 de los huecos tetraédricos y 1/2 de los huecos octaédricos. (e) El Cr^{3+} octaédrico tiene tres electrones no apareados en los orbitales *d* de menor energía (*xy*, *xz*, *yz*). El Cr^{3+} llega a absorber la luz visible para promover uno de esos electrones *d* a uno de los orbitales *d* de mayor energía, lo que hace que estos compuestos tengan color. Todos los orbitales *d* en el Zn^{2+} están llenos, por lo que no pueden promoverse electrones *d*; en consecuencia, el ion Zn^{2+} no contribuye al color.



21.130 1.3×10^8

Capítulo 22

22.1 (a) $^{106}_{44}\text{Ru} \rightarrow {}^{0}_{-1}\text{e} + {}^{106}_{45}\text{Rh}$; (b) $^{189}_{83}\text{Bi} \rightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{185}_{81}\text{Tl}$; (c) $^{204}_{84}\text{Po} + {}^{0}_{-1}\text{e} \rightarrow {}^{204}_{83}\text{Bi}$ **22.2** $^{4}_{2}\text{He}$ **22.3** 64.2 h **22.4** $1.21 \times 10^{-4}\ \text{y}^{-1}$ **22.5** 14.0% **22.6** 44.5 d **22.7** 3.0 d **22.8** $^{59}_{29}\text{Cu} \rightarrow {}^{0}_{1}\text{e} + {}^{59}_{28}\text{Ni}$; tres vidas medias **22.9** ^{199}Au decae por emisión beta. ^{173}Au decae por emisión alfa. **22.10** La flecha más corta hacia la derecha es para emisión beta. La flecha más larga hacia la izquierda es para emisión alfa. A = $^{250}_{97}\text{Bk}$; B = $^{250}_{98}\text{Cf}$; C = $^{246}_{96}\text{Cm}$; D = $^{242}_{94}\text{Pu}$; E = $^{238}_{92}\text{U}$ **22.11** Defecto de masa = 0.136 99 g/mol

$$\text{energía de enlace} = 8.00\ \frac{\text{MeV}}{\text{nucleón}}$$

22.12 -9.47×10^{-12} kg/mol **22.13** 1.79×10^{10} kJ/mol **22.14** 5.31×10^8 kJ/mol **22.15** $^{40}_{18}\text{Ar} + {}^{1}_{1}\text{p} \rightarrow {}^{40}_{19}\text{K} + {}^{1}_{0}\text{n}$ **22.16** $^{238}_{92}\text{U} + {}^{2}_{1}\text{H} \rightarrow {}^{238}_{93}\text{Np} + 2\,{}^{1}_{0}\text{n}$ **22.17** 1.53×10^4 y **22.18** Los elementos más pesados que el hierro se forman en reacciones nucleares que se efectúan en explosiones de supernova. ***Problemas de conceptos clave*** **22.20** El $^{14}_{6}$C decaería por emisión beta, porque la relación n/p es alta. **22.22** La flecha más corta hacia la derecha es para emisión beta. La flecha más larga hacia la izquierda es para emisión alfa. A = $^{241}_{94}\text{Pu}$; B = $^{241}_{95}\text{Am}$; C = $^{237}_{93}\text{Np}$; D = $^{233}_{91}\text{Pa}$; E = $^{233}_{92}\text{U}$ ***Problemas por secciones*** **22.24** La emisión de positrón es la conversión de un protón en el núcleo en un neutrón más un positrón expulsado. La captura de electrón es un proceso por el cual un protón en el núcleo captura un electrón de nivel interno para convertirse en un neutrón. **22.26** Las partículas alfa se mueven con relativa lentitud y pueden ser detenidas por la piel. Sin embargo, dentro del organismo las partículas alfa ceden su energía a los tejidos inmediatos que la rodean. Los rayos gamma se mueven a la velocidad de la luz y son muy penetrantes. Por ello, son igual de peligrosos interna y externamente. **22.28** No hay reacción de "neutralización" radiactiva que equivalga a una reacción de neutralización ácido-base. **22.30** (a) $^{126}_{50}\text{Sn} \rightarrow {}^{0}_{-1}\text{e} + {}^{126}_{51}\text{Sb}$; (b) $^{210}_{88}\text{Ra} \rightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{206}_{86}\text{Rn}$; (c) $^{77}_{37}\text{Rb} \rightarrow {}^{0}_{1}\text{e} + {}^{77}_{36}\text{Kr}$; (d) $^{76}_{36}\text{Kr} + {}^{0}_{-1}\text{e} \rightarrow {}^{76}_{35}\text{Br}$ **22.32** (a) $^{0}_{1}\text{e}$; (b) $^{4}_{2}\text{He}$; (c) $^{0}_{-1}\text{e}$ **22.34** (a) $^{162}_{75}\text{Re} \rightarrow {}^{158}_{73}\text{Ta} + {}^{4}_{2}\text{He}$; (b) $^{138}_{62}\text{Sm} + {}^{0}_{-1}\text{e} \rightarrow {}^{138}_{61}\text{Pm}$; (c) $^{188}_{74}\text{W} \rightarrow {}^{188}_{75}\text{Re} + {}^{0}_{-1}\text{e}$; (d) $^{165}_{73}\text{Ta} \rightarrow {}^{165}_{72}\text{Hf} + {}^{0}_{1}\text{e}$ **22.36** El ^{160}W es escaso en neutrones y decae por emisión alfa. El ^{185}W es abundante en neutrones y decae por emisión beta. **22.38** $^{237}_{93}\text{Np}$, $^{233}_{91}\text{Pa}$, $^{233}_{92}\text{U}$, $^{229}_{90}\text{Th}$, $^{225}_{88}\text{Ra}$, $^{225}_{89}\text{Ac}$, $^{221}_{87}\text{Fr}$, $^{217}_{85}\text{At}$, $^{213}_{83}\text{Bi}$, $^{213}_{84}\text{Po}$, $^{209}_{82}\text{Pb}$, $^{209}_{83}\text{Bi}$ **22.40** 6 α, 4 β **22.42** Se necesitan 44.5 días para que decaiga la mitad de la cantidad original de ^{59}Fe. **22.44** 0.247 d^{-1} **22.46** 3.04 d **22.48** Después de 65 d: 99.97%. Después de 65 y: 90.10%. Después de 650 y: 35.27% **22.50** 6980 y **22.52** 23.2% **22.54** 621 partículas α **22.56** 1.1×10^6 y **22.58** 34.6 d **22.60** La masa perdida se convirtió en la energía de enlace con que se mantuvieron unidos los nucleones. **22.62** 0.000 828 nm **22.64** (a) 0.480 59 g/mol; (b) 0.854 99 g/mol

22.66

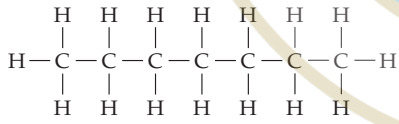
(a) $8.76\ \frac{\text{MeV}}{\text{nucleón}}$

(b) $8.74\ \frac{\text{MeV}}{\text{nucleón}}$

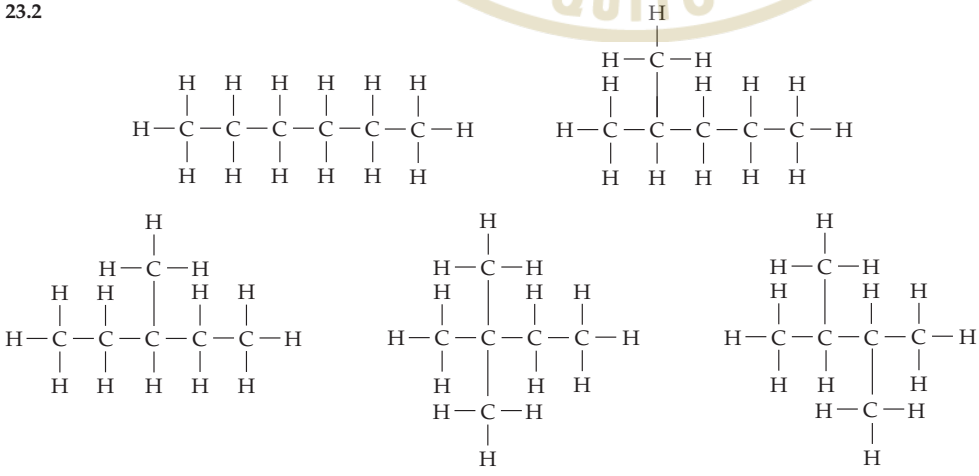
22.68 5.42×10^8 kJ/mol **22.70** 1.02×10^{-9} g **22.72** 9.87×10^7 kJ/mol **22.74** (a) $^{113}_{49}\text{In}$; (b) $^{13}_{7}\text{N}$ **22.76** $^{209}_{83}\text{Bi} + {}^{58}_{26}\text{Fe} \rightarrow {}^{266}_{109}\text{Mt} + {}^{1}_{0}\text{n}$ **22.78** $^{12}_{6}\text{C}$ ***Problemas del capítulo*** **22.80** 4.12×10^9 kJ/mol **22.82** 1.08×10^9 kJ/mol **22.84** 20.3 s **22.86** (a) 0.467 00 g/mol; 8.72 MeV/nucleón; (b) 0.600 15 g/mol; 8.76 MeV/nucleón **22.88** 1.77×10^9 kJ/mol **22.90** $^{238}_{92}\text{U} + {}^{1}_{0}\text{n} \rightarrow {}^{239}_{94}\text{Pu} + 2\,{}^{0}_{-1}\text{e}$ **22.92** 7.80×10^{-14} J **22.94** (a) $^{100}_{43}\text{Tc} \rightarrow {}^{0}_{1}\text{e} + {}^{100}_{42}\text{Mo}$ (emisión de positrón); $^{100}_{43}\text{Tc} + {}^{0}_{-1}\text{e} \rightarrow {}^{100}_{42}\text{Mo}$ (captura de electrón); (b) emisión de positrón, -8.3×10^7 kJ/mol; captura de electrón, 1.6×10^7 kJ/mol. Sólo se observa una captura de electrón, porque este proceso implica una disminución de masa y liberación de energía. ***Problemas de conceptos múltiples*** **22.96** 11,000 y **22.98** 5.73 L

Capítulo 23

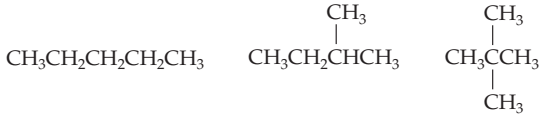
23.1



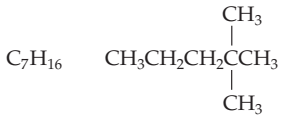
23.2



23.3

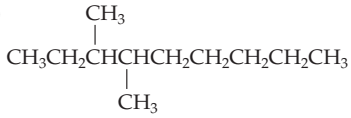


23.4

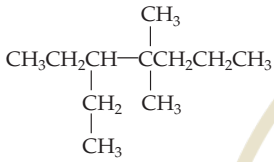


23.5 Las estructuras (a) y (c) son idénticas. **23.6** Sí **23.7** (a) pentano; 2-metilbutano; 2,2-dimetilpropano; (b) 3,4-dimetilhexano; (c) 2,4-dimetilpentano; (d) 2,2,5-trimetilheptano

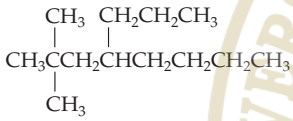
23.8 (a)



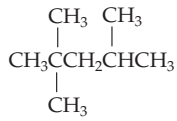
(b)



(c)

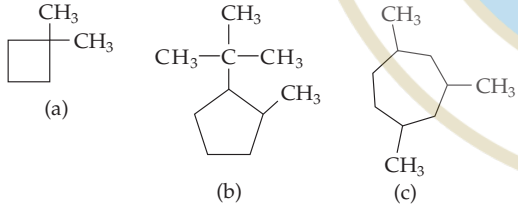


(d)



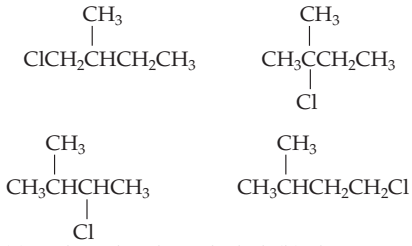
23.9 2,3-dimetilhexano **23.10** (a) 1,4-dimetilciclohexano; (b) 1-etil-3-metilciclopentano; (c) isopropilciclobutano

23.11



(a) (b) (c)

23.12



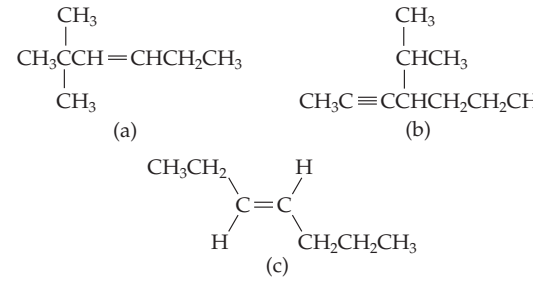
23.13 (a) ácido carboxílico, alcohol; (b) alqueno, anillo aromático

23.14



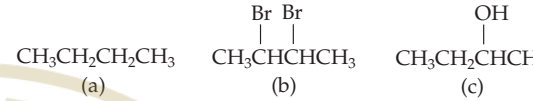
23.15 (a) 3-metil-1-buteno; (b) 4-metil-3-hepteno; (c) 3-etil-1-hexino

23.16



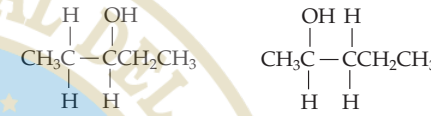
(a) (b) (c)

23.17

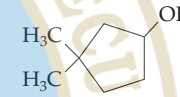


(a) (b) (c)

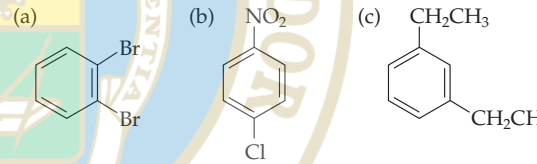
23.18



23.19

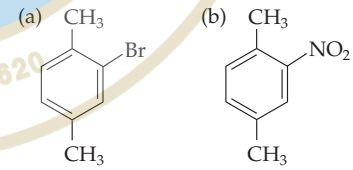


23.20



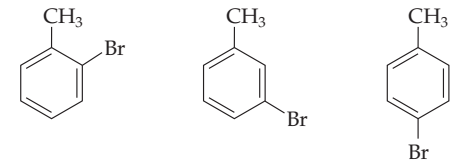
(a) (b) (c)

23.21

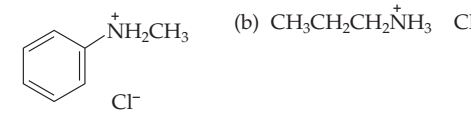


(a) (b)

23.22

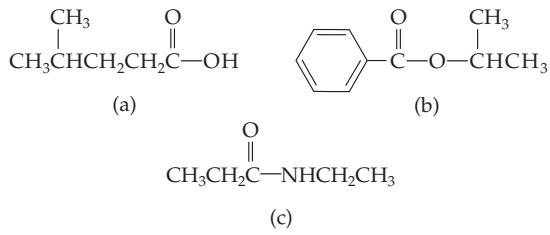


23.23

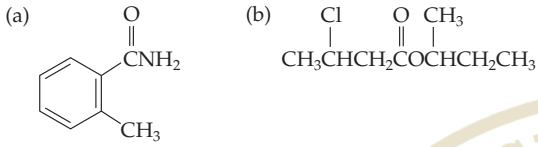


(a) (b)

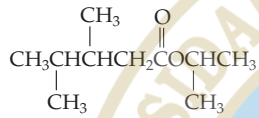
23.24



23.25

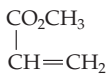


23.26



23.27

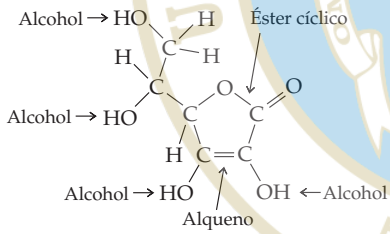
(a)



(b)



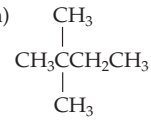
23.28



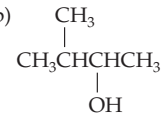
Problemas de conceptos clave

23.30

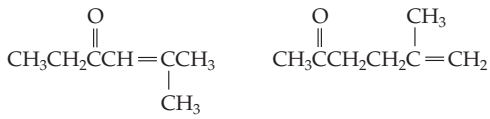
(a)



(b)



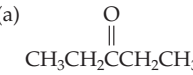
23.32 (a) alqueno, cetona, éter; (b) alqueno, amina, ácido carboxílico **23.34** $CH_2{=}CCl_2$ **23.36** Hay muchas posibilidades. Dos son las siguientes:



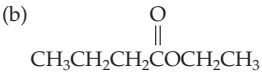
Problemas por secciones **23.38** Un grupo funcional es una parte de una molécula más grande y está formado por un átomo o un grupo de átomos con un comportamiento químico característico.

23.40

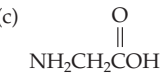
(a)



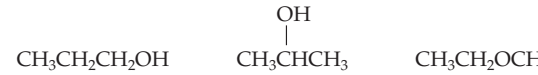
(b)



(c)



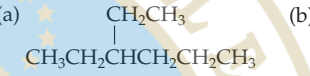
23.42



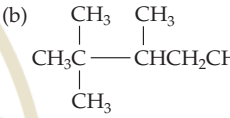
23.44 (a) alqueno y aldehído; (b) anillo aromático, alcohol y cetona **23.46** En un alcano lineal todos los carbonos están conectados en una serie. En un alcano ramificado hay conexiones de ramificación, en carbonos a lo largo de la cadena de carbonos. **23.48** orbitales híbridos sp^3. **23.50** El C_3H_9 contiene un H más que los necesarios para un alqueno. **23.52** (a) 4-etil-3-metiloctano; (b) 4-isopropil-2-metilheptano; (c) 2,2,6-trimetilheptano; (d) 4-etil-4-metiloctano

23.54

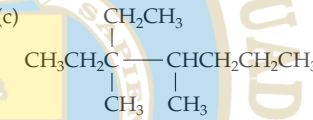
(a)



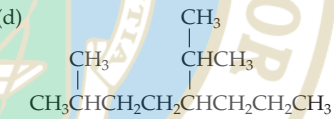
(b)



(c)



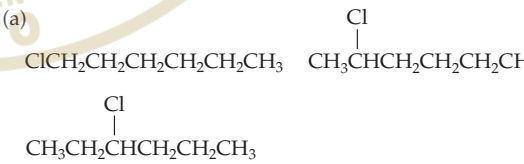
(d)



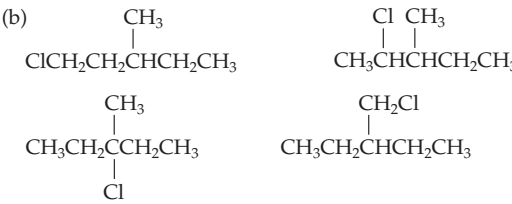
23.56 (a) 1,1-dimetilciclopentano; (b) 1-isopropil-2-metilciclohexano; (c) 1,2,4-trimetilcicloctano **23.58** hexano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, 2,2-dimetilbutano y 2,3-dimetilbutano

23.60

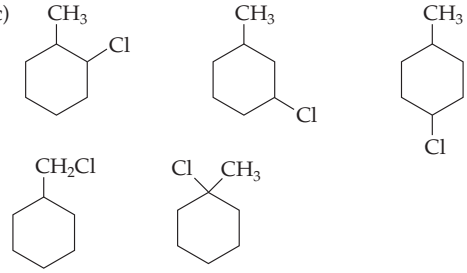
(a)



(b)

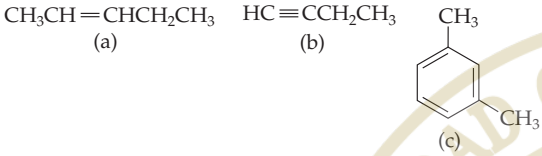


(c)

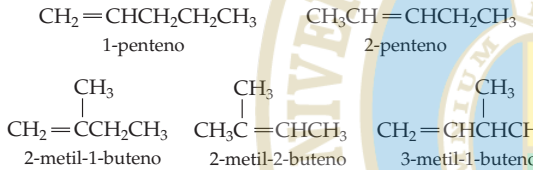


23.62 (a) sp^2; (b) sp; (c) sp^2 **23.64** Actualmente el término "aromático" indica la clase de compuestos que contienen un anillo de seis miembros con tres dobles enlaces, no la fragancia de un compuesto.

23.66

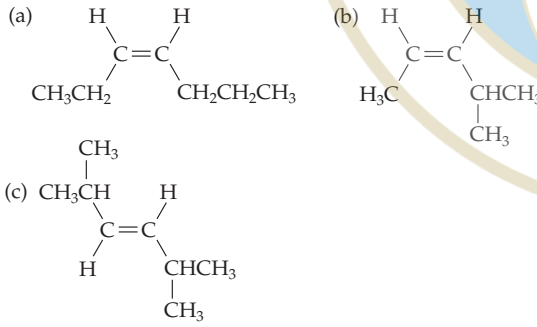


23.68 (a) 4-metil-2-penteno; (b) 3-metil-1-penteno; (c) 1,2-diclorobenceno u *o*-diclorobenceno; (d) 2-metil-2-buteno; (e) 7-metil-3-octino **23.70** Sólo el 2-penteno puede tener isómeros cis-trans.



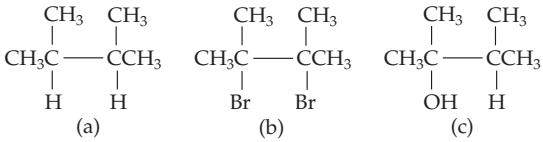
23.72 (b); (c)

23.74

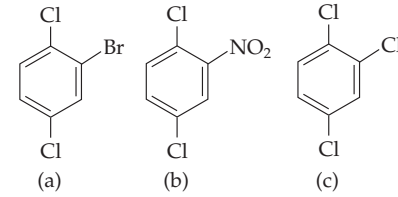


23.76 Los alcanos tienen rotación libre en torno a los enlaces sencillos carbono-carbono y los alquinos son lineales respecto del triple enlace carbono-carbono.

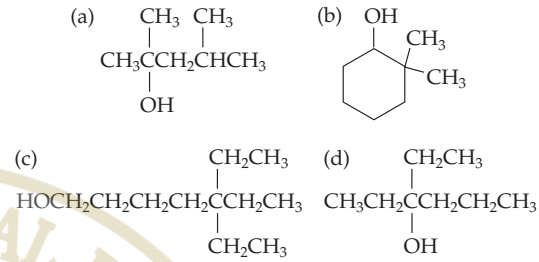
23.78



23.80



23.82

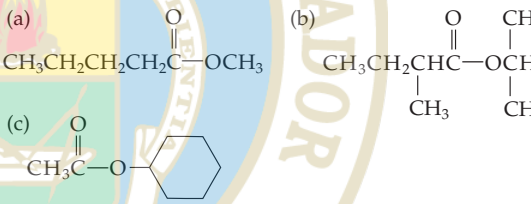


23.84 La quinina es una base y se disuelve en un ácido acuoso, pero el mentol es insoluble. **23.86** Un aldehído tiene un grupo carbonilo terminal. Una cetona cuenta con el grupo carbonilo ubicado entre dos átomos de carbono.

23.88 oxidación del alcohol relacionado **23.90** (a) cetona; (b) aldehído; (c) cetona; (d) amida; (e) éster **23.92** 0.81%

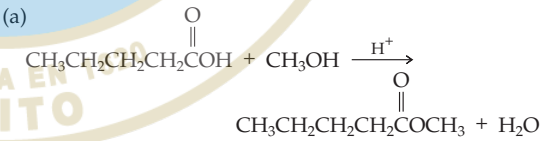
23.94 (a) 4-metilpentanoato de metilo; (b) ácido 4,4-dimetilpentanoico; (c) 2-metilpentanamida

23.96

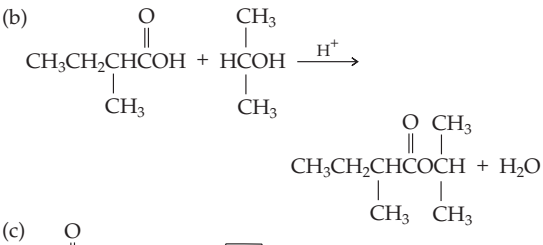


23.98

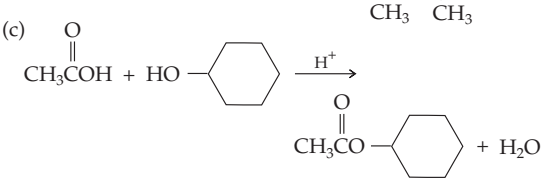
(a)



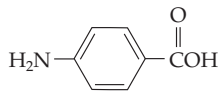
(b)



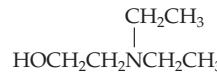
(c)



23.100 amina, anillo aromático y éster



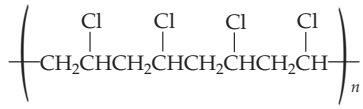
ácido carboxílico



alcohol

23.102 Los polímeros son moléculas grandes formadas por enlaces que se repiten de muchas moléculas entre sí llamadas monómeros.

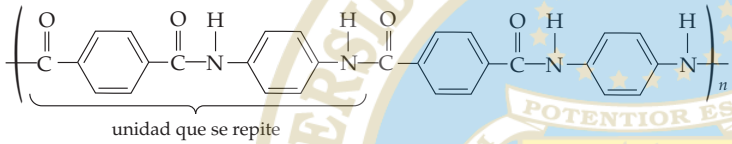
23.104



23.106

(a) $CH_2{=}CH(CN)$ (b) $CH_2{=}CH(CH_3)$ (c) $CH_2{=}CCl_2$

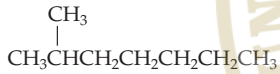
23.108



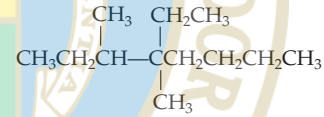
unidad que se repite

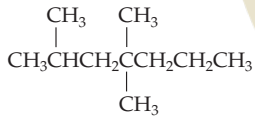
Problemas del capítulo

23.110

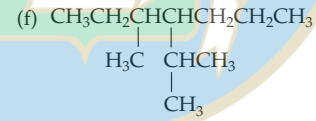
(a) 

(b) 

(c) 

(d) 

(e) 

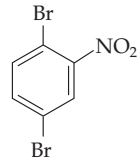
(f) 

23.112 El ciclohexeno reaccionará con el Br_2 y lo decolorará. El ciclohexano no reaccionará.

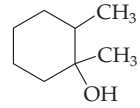
23.114



(a)

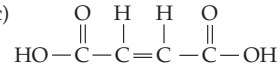


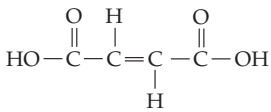
(b)

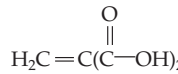


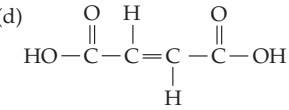
(c)

Problemas de conceptos múltiples **23.116** (a) CHO; (b) 116 uma;

(c) 





(d) 

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

23.118

(a) $CH_3CH_2\overset{\ddot{O}:}{\overset{\|}{C}}-\ddot{N}H_2$ propanamida

(b) $CH_3CH_2\overset{\ddot{O}:}{\overset{\|}{C}}-\ddot{N}H_2 \longleftrightarrow CH_3CH_2\overset{:\ddot{O}:}{\overset{|}{C}}=NH_2$

(c) $CH_3CH_2\overset{\ddot{O}:}{\overset{\|}{C}}-\ddot{N}H_2$ tetraédrico, trigonal plano, trigonal piramidal

(d) La segunda estructura de resonancia concuerda con un N trigonal plano.

$CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\ddot{N}-H \longleftrightarrow CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{|}{C}}=N-H$

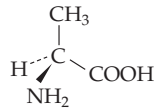
Capítulo 24

24.1

$HOCH_2CHCH_2OH + ATP \longrightarrow HOCH_2\underset{OH}{CH}CH_2OPO_3^{2-} + ADP$

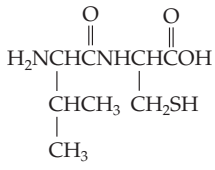
24.2 Los aminoácidos que contienen un anillo aromático son: fenilalanina, triptófano, tirosina. Los aminoácidos con azufre son: metionina y cisteína. Los aminoácidos que son alcoholes: serina, treonina, tirosina. Los aminoácidos que poseen cadenas laterales con grupo alquilo son: alanina, valina, isoleucina, leucina.

24.3

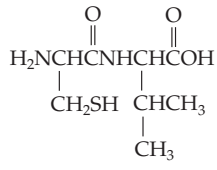


24.4 treonina; cadena lateral polar neutra. **24.5** (a) y (c)
24.6 Ningún carbono en el 2-aminopropano tiene cuatro grupos diferentes unidos a él, por lo que la molécula es aquiral. El segundo carbono del 2-aminobutano tiene cuatro grupos diferentes unidos a él, y la molécula es quiral. **24.7** (b); (c) **24.8** isoleucina y treonina
24.9 (b) y (c) son idénticos. (a) es un enantiómero.
24.10

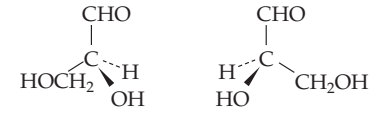
Val–Cys



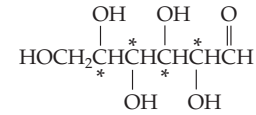
Cys–Val



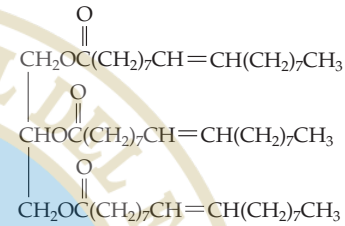
24.11 Val–Tyr–Gly; Val–Gly–Tyr; Tyr–Gly–Val; Tyr–Val–Gly; Gly–Tyr–Val; Gly–Val–Tyr **24.12** (a) aldopentosa; (b) cetotriosa; (c) aldotetrosa
24.13



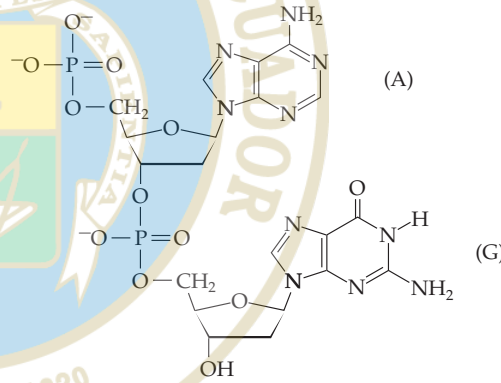
24.14 8 **24.15** aldohexosa; 4 carbonos quirales



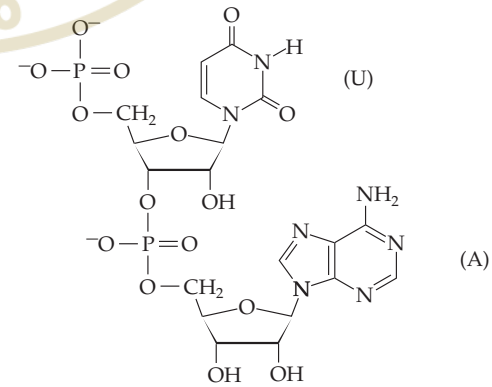
24.16



24.17

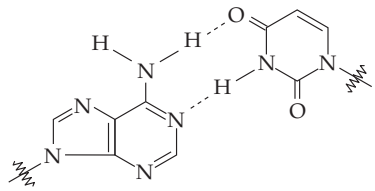


24.18



24.19 (a) adenina (ADN, ARN); (b) timina (ADN)
24.20 Original: G–G–C–C–C–G–T–A–A–T
Complemento: C–C–G–G–G–C–A–T–T–A

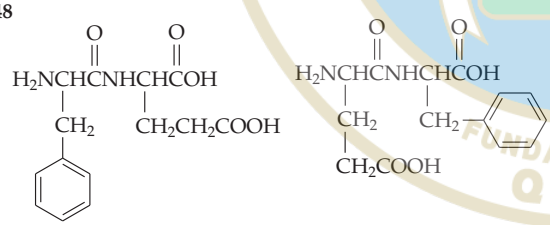
24.21



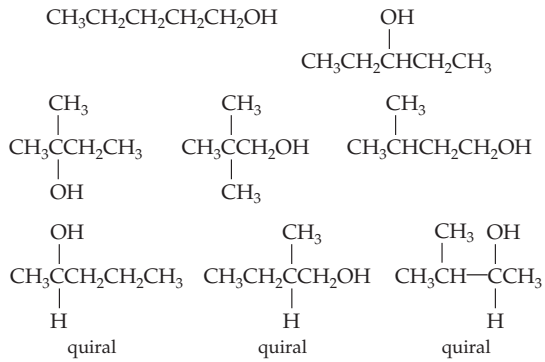
24.22 C–G–T–G–A–T–T–A–C–A (ADN)
G–C–A–C–U–A–A–U–G–U (ARN)
24.23 U–G–C–A–U–C–G–A–G–U (ARN)
A–C–G–T–A–G–C–T–C–A (ADN)
24.24 Los genes humanos contienen secuencias cortas y repetidas de ADN no codificante unidad cabeza con cola llamados "tándem". Las secuencias de bases en esos lugares son un poco diferentes para cada individuo. ***Problemas de conceptos clave*** **24.26** (a) serina; (b) metionina **24.28** forma β **24.30** Ser–Val ***Problemas por secciones*** **24.32** El grupo amino está conectado al átomo de carbono alfa (junto) al grupo ácido carboxílico. **24.34** (a) serina; (b) treonina; (c) prolina; (d) fenilalanina; (e) cisteína
24.36

(a) $H_2NCH_2COCH_3$ (b) $HOCCH_2\overset{+}{N}H_3\ Cl^-$

24.38 Val–Ser–Phe–Met–Thr–Ala **24.40** (a) La estructura primaria de una proteína es la secuencia en la que están unidos los aminoácidos entre sí. (b) La estructura secundaria de una proteína es la orientación de los segmentos de una proteína que forman un patrón regular. (c) La estructura terciaria de una proteína es la manera en que una cadena de proteína se dobla y adquiere una forma tridimensional específica. **24.42** interacciones hidrofóbicas, puentes covalentes de disulfuro, puentes salinos electrostáticos y puentes de hidrógeno **24.44** Los residuos cercanos de cisteína se pueden unir unos con otros formando un puente de disulfuro.
24.46 Met–Ile–Lys, Met–Lys–Ile, Ile–Met–Lys, Ile–Lys–Met, Lys–Met–Ile, Lys–Ile–Met
24.48

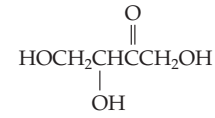


24.50 (a) y (c) **24.52** (a)
24.54

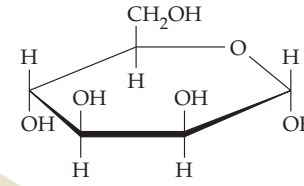


quiral quiral quiral

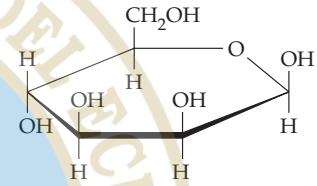
24.56 Una aldosa contiene el grupo funcional aldehído, mientras que una cetosa contiene el grupo funcional cetona. **24.58** El almidón difiere de la celulosa porque contiene unidades de α-glucosa y no de β-glucosa.
24.60



24.62

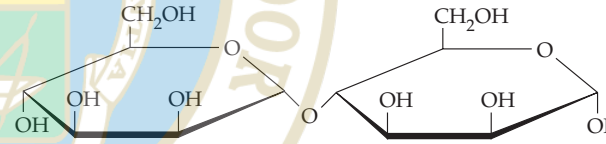


α

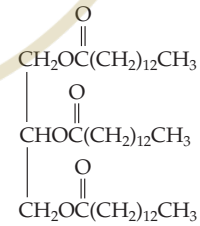


β

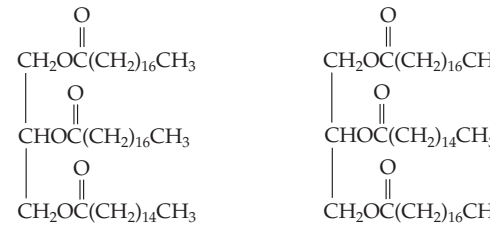
24.64



24.66 Los ácidos carboxílicos de cadena larga se llaman ácidos grasos.
24.68



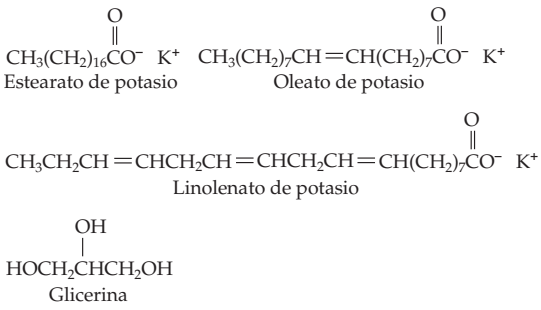
24.70



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SAPIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

Las dos moléculas de grasa difieren entre sí dependiendo de dónde se encuentre la cadena de ácido palmítico.

24.72



24.74

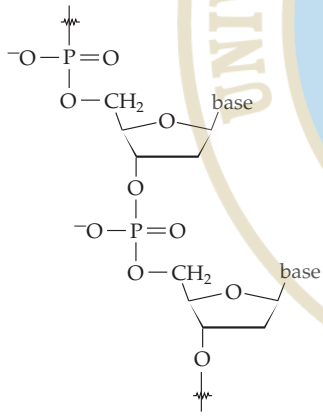
(a) $CH_3(CH_2)_7CHCH(CH_2)_7COOH$ (Br, Br)

(b) $CH_3(CH_2)_{16}COOH$

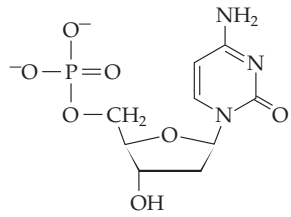
(c) $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COCH_3$

24.76 Un grupo fosfato, un azúcar aldopentosa y una base amina **24.78** La mayor parte del ADN de los organismos superiores se encuentra en el núcleo de sus células. **24.80** Un cromosoma es una hebra de ADN en el núcleo de la célula. Un gen es un segmento de una cadena de ADN que contiene las instrucciones necesarias para formar una proteína específica.

24.82



24.84

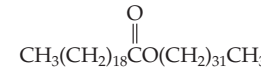


24.86 Original: T–A–C–C–G–A
Complemento: A–T–G–G–C–T

24.88 Se necesitan tres nucleótidos para codificar determinado aminoácido. En la insulina, la cadena de 21 aminoácidos necesitaría 63 nucleótidos y la cadena de 30 aminoácidos necesitaría 90 nucleótidos.

Problemas del capítulo

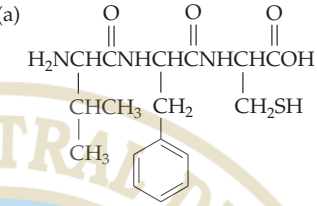
24.90



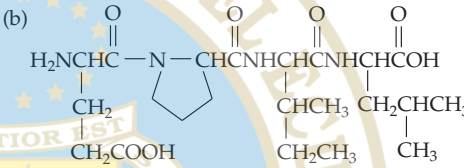
24.92 $\Delta G° = +2870$ kJ/mol

24.94

(a)



(b)



24.96



24.98 Original: A–G–T–T–C–A–T–C–G
Complemento: T–C–A–A–G–T–A–G–C

Problema de conceptos múltiples **24.100** (a) 1.27 g I_2; (b) 1.04 g I_2 en exceso, reaccionó 0.23 g de I_2; (c) 46; (d) 1.4

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM SCIENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Glosario

Acíclico Compuesto de cadena abierta; no es parte de un anillo (*sección 23.6*).

Ácido Sustancia que suministra iones H^+ cuando se disuelve en agua (*sección 2.9*).

Ácido carboxílico Molécula orgánica que contiene el grupo $-CO_2H$ (*sección 23.14*).

Ácido conjugado La especie HA formada al adicionar H^+ a una base A^- (*sección 14.1*).

Ácido de Arrhenius Sustancia que proporciona iones H^+ cuando se disuelve en agua (*secciones 4.5, 14.1*).

Ácido de Brønsted-Lowry Sustancia que puede transferir H^+ a una base en una reacción ácido-base (*sección 14.1*).

Ácido de Lewis Aceptor de pares de electrones (*sección 14.16*).

Ácido débil Ácido que se disocia en forma incompleta en el agua; es un electrolito débil (*secciones 4.5, 14.2*).

Ácido desoxirribonucleico (ADN) Inmenso polímero biológico formado por unidades de desoxirribonucleótidos; contiene la información genética de un organismo (*sección 24.11*).

Ácido diprótico Ácido con dos protones disociables (*sección 14.7*).

Ácido fuerte Ácido que se disocia completamente en agua formando iones H^+; además, es un electrolito fuerte (*secciones 4.5, 14.2*).

Ácido graso Ácido carboxílico de cadena larga que se encuentra como componente de grasas y aceites (*sección 24.10*).

Ácido monoprótico Ácido con un solo protón disociable (*sección 14.7*).

Ácido nucleico Polímero biológico formado por unidades de nucleótidos unidas entre sí para dar origen a una cadena larga (*sección 24.11*).

Ácido poliprótico Ácido que contiene más de un protón disociable (*sección 14.11*).

Ácido ribonucleico (ARN) Polímero biológico de unidades de ribonucleótidos que sirve para transcribir la información genética en el ADN; usa esa información para dirigir la síntesis de las proteínas (*sección 24.11*).

Actínido Grupo de 14 metales de transición interna ubicados después del actinio en la tabla periódica (*sección 1.3*).

Actividad enzimática molar Número de moléculas de sustrato sobre las que actúa una molécula de enzima por unidad de tiempo (*Interludio del capítulo 12*).

Adenosín trifosfato (ATP) Molécula que se forma como resultado final del catabolismo alimenticio y desempeña un papel principal en la producción de energía biológica (*sección 24.1*).

Afinidad electrónica (E_{ae}) Cambio de energía que se produce cuando se adiciona un electrón a un átomo aislado (*sección 6.5*).

Agua dura Agua que contiene concentraciones apreciables de cationes Ca^{2+}, Mg^{2+} o Fe^{2+} (*sección 18.13*).

Alcano Compuesto que sólo contiene carbono e hidrógeno, así como enlaces sencillos (*sección 23.2*).

Alcano lineal Alcano con todos sus carbonos unidos, sin ramificaciones (*sección 23.2*).

Alcano ramificado Alcano con al menos una ramificación en uno de sus átomos de carbono (*sección 23.2*).

Alcohol Molécula orgánica que contiene un grupo $-OH$ (*sección 23.12*).

Aldehído Molécula orgánica que contiene un grupo alquilo y un hidrógeno unido al carbono del grupo C=O (*sección 23.13*).

Aleación Disolución sólida de dos o más metales (*sección 21.2*).

Alótropos Distintas formas estructurales de un elemento (*sección 10.10*).

Alqueno Hidrocarburo que tiene un doble enlace carbono-carbono (*sección 23.9*).

Alquino Hidrocarburo con un triple enlace carbono-carbono (*sección 23.9*).

Alto horno Gigantesco reactor en el que se produce hierro por reducción del mineral de hierro con monóxido de carbono (*sección 21.3*).

Aluminosilicato Mineral de silicato en el que ha habido una sustitución parcial de Si^{4+} por el Al^{3+} (*sección 19.7*).

Amida Molécula orgánica que contiene un grupo alquilo y un nitrógeno, unidos al carbono del grupo C=O (*sección 23.14*).

Amina Derivado orgánico del amoniaco (*sección 23.12*).

Aminoácido Molécula que contiene al mismo tiempo un grupo amina básico ($-NH_2$) y un grupo carboxilo ácido ($-CO_2H$); la unidad con la que se forman las proteínas (*sección 24.2*).

Aminoácido C-terminal Aminoácido que tiene un grupo $-CO_2H$ libre en el extremo de una cadena de proteína (*sección 24.4*).

Aminoácido N-terminal Aminoácido con un grupo $-NH_2$ libre en el extremo de una cadena de proteína (*sección 24.4*).

Amplitud La altura de una onda, medida desde el punto medio entre el pico o cresta y el valle (*sección 5.2*).

Anabolismo Secuencia de reacciones metabólicas que ensamblan unidades para formar moléculas más grandes (*sección 24.1*).

Análisis cualitativo Procedimiento para identificar los iones presentes en una disolución problema (*sección 15.15*).

Análisis elemental Técnica para determinar las identidades y cantidades de los elementos en un compuesto (*sección 3.11*).

Anfótero Que se puede comportar como ácido o como base (véase *secciones 15.12, 18.9*).

Ángulo de enlace Ángulo en el que dos enlaces adyacentes se cruzan (*sección 7.9*).

Anión Átomo o grupo de átomos con carga negativa (*sección 2.8*).

Anión carboxilato El anión $-CO_2^-$ que resulta de la desprotonación de un ácido carboxílico (*sección 23.14*).

Anodizado Oxidación de un ánodo metálico para formar una capa protectora de óxido metálico (*Interludio del capítulo 17*).

Ánodo Electrodo donde se efectúa la oxidación (*sección 17.1*).

Aquiral Que no tiene estereoisómeros (*secciones 20.9, 24.3*).

Átomo Unidad fundamental de un elemento que puede intervenir en una reacción química (*sección 2.2*).

Átomo donador El átomo unido directamente a un metal en un compuesto de coordinación (*sección 20.6*).

Átomo donador de ligante Átomo unido directamente al ion metálico en un complejo metálico (*sección 20.5*).

Balanceada Ecuación química en la que los números y los tipos de átomos son iguales en ambos lados de la flecha de reacción (*sección 3.1*).

Banda de conducción Orbitales moleculares de antienlace en un semiconductor (*sección 21.5*).

Banda de valencia Orbitales moleculares de enlace en un semiconductor (*sección 21.5*).

Banda prohibida La diferencia de energías entre los orbitales moleculares de enlace en la banda de valencia y los orbitales molecu-

lares de antienlace en la banda de conducción de un sólido con red metálica o covalente (*sección 21.5*).

Base Sustancia que produce iones OH^- cuando se disuelve en agua (*secciones 2.9, 4.5, 14.1*).

Base conjugada La especie A^- formada cuando un ácido HA pierde un H^+ (*sección 14.1*).

Base de Arrhenius Sustancia que produce iones OH^- cuando se disuelve en agua (*secciones 4.5, 14.1*).

Base de Brønsted-Lowry Sustancia que puede aceptar H^+ de un ácido en una reacción ácido-base (*sección 14.1*).

Base de Lewis Donador de pares de electrones (*sección 14.16*).

Base débil Base que se disocia o reacciona en forma incompleta con agua y es un electrolito débil (*secciones 4.5, 14.2*).

Base fuerte Una base que se disocia o reacciona completamente con agua, con lo que forma iones OH^-, y es un electrolito fuerte (*secciones 4.5, 14.2*).

Batería *véase* Celda galvánica (*sección 17.9*)

Biocombustible Combustible, como el biodiesel, obtenido de una fuente vegetal renovable (*Interludio del capítulo 8*).

Bioquímica Química de los organismos vivos (*capítulo 24*).

Blanqueado Decoloración de un material de color (*sección 4.12*).

Borano Todo compuesto de boro e hidrógeno (*sección 19.4*).

Cadena lateral Grupo unido al carbono α de un aminoácido (*sección 24.2*).

Calor Energía transferida de un objeto a otro como resultado de una diferencia de temperaturas entre ambos (*sección 8.2*).

Calor de combustión La energía liberada al quemarse una sustancia (*sección 8.12*).

Calor de disolución (ΔH_{dis}) Cambio de entalpía durante la formación de una disolución (*sección 11.2*).

Calor de formación ($\Delta H°_f$) *véase* Calor estándar de formación (*sección 8.10*)

Calor de fusión ($\Delta H_{fusión}$) Calor necesario para fundir un sólido (*sección 10.4*).

Calor de reacción (ΔH) Cambio de entalpía para una reacción (*sección 8.5*).

Calor de sublimación (ΔH_{subl}) Calor necesario para sublimar un sólido y formar el gas (*sección 8.7*).

Calor de vaporización (ΔH_{vap}) Calor requerido para evaporar un líquido a un gas (*sección 10.4*).

Calor específico Calor necesario para aumentar 1 °C la temperatura de 1 gramo de una sustancia (*sección 8.8*).

Calor estándar de formación ($\Delta H°_f$) Cambio de entalpía, $\Delta H°_f$, para la formación hipotética de un mol de una sustancia en su estado estándar a partir de los elementos que la constituyen en su estado estándar (*sección* 8.10).

Cambio de energía libre de Gibbs (ΔG) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (*secciones 8.14, 16.7*).

Cambio de energía libre estándar ($\Delta G°$) Cambio de energía libre que ocurre cuando los reactivos en estado estándar se convierten en productos en su estado estándar (*sección 16.8*).

Cambio de entalpía (ΔH) Cambio de energía en forma de calor en una reacción o un proceso a presión constante; $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$ (*sección 8.5*).

Cambio de estado *véase* Cambio de fase (*sección 10.4*).

Cambio de fase Proceso en el cual cambia la forma física pero no la identidad química de una sustancia (*sección 10.4*).

Capa de ozono Estrato atmosférico que va desde unos 20 hasta unos 40 km por encima de la superficie terrestre (*sección 9.9*).

Capa de valencia La capa electrónica más externa (*sección 5.14*).

Capacidad calorífica (C) Calor necesario para elevar la temperatura de un objeto o una sustancia en una cantidad determinada (*sección 8.8*).

Capacidad calorífica molar (C_m) Calor necesario para elevar en 1 °C la temperatura de 1 mol de una sustancia (*sección 8.8*).

Capacidad reguladora Medida de la cantidad de ácido o base que puede absorber una disolución reguladora sin cambio apreciable de su pH (*sección 15.3*).

Captura de electrón Reacción nuclear donde un protón del núcleo captura un electrón de la capa interna, con lo cual se convierte en un neutrón (*sección 22.2*).

Carbohidrato Gran grupo de moléculas orgánicas relacionadas con la glucosa que comúnmente se conocen como azúcares (*sección 24.6*).

Carga formal Artificio de contabilidad de electrones que indica si un átomo en una molécula ha ganado o perdido electrones en comparación con un átomo aislado (*sección 7.8*).

Carga nuclear efectiva (Z_{ef}) Carga nuclear efectiva que siente en realidad un electrón (*secciones 5.11, 5.15*).

Catabolismo Secuencia de reacciones metabólicas que descomponen las moléculas de los alimentos (*sección 24.1*).

Catalizador Sustancia que, sin consumirse ella misma, hace que aumente la velocidad de una reacción (*sección 12.13*).

Catalizador heterogéneo Catalizador presente en una fase diferente a la de los reactivos (*sección 12.14*).

Catalizador homogéneo Catalizador que existe en la misma fase que la de los reactivos (*sección 12.14*).

Catión Átomo o grupo de átomos con carga positiva (*sección 2.8*).

Cátodo Electrodo donde se efectúa la reducción (*sección 17.1*).

Celda de combustible Celda galvánica en la que uno de los reactivos es un combustible tradicional, como el metano o el hidrógeno (*sección 17.10*).

Celda electrolítica Celda electroquímica donde una corriente eléctrica impulsa una reacción no espontánea (*sección 17.12*).

Celda electroquímica Dispositivo para interconvertir energía química y energía eléctrica (*sección 17.1*).

Celda fotovoltaica Dispositivo semiconductor que transforma la luz en energía eléctrica (*sección 21.6*).

Celda galvánica Celda electroquímica donde una reacción química espontánea genera una corriente eléctrica (*sección 17.1*).

Celda unitaria Pequeña unidad que, al repetirse, forma un cristal (*sección 10.8*).

Celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo Celda unitaria cúbica con un átomo en cada uno de sus ocho vértices y un átomo adicional en el centro del cubo (*sección 10.8*).

Celda unitaria cúbica centrada en las caras Celda unitaria cúbica con un átomo en cada uno de sus ocho vértices y un átomo adicional en cada una de sus seis caras (*sección 10.8*).

Celda unitaria cúbica primitiva Celda unitaria cúbica con un átomo en cada uno de sus ocho vértices (*sección 10.8*).

Centímetro (cm) Unidad común de longitud; 1 cm = 0.01 m (*sección 1.7*).

Centímetro cúbico (cm^3) Unidad común de volumen, de tamaño igual al mililitro; $1\ cm^3 = 10^{-6}\ m^3$ (*sección 1.9*).

Cerámica Sólido inorgánico, no metálico y no molecular (*sección 21.8*).

Cerámica avanzada Material cerámico con aplicaciones técnicas, electrónicas o biomédicas de alta tecnología (*sección 21.8*).

Cetona Molécula orgánica que contiene dos grupos alquilo unidos al carbono del grupo C=O (*sección 23.13*).

Ciclo de Born-Haber Forma gráfica de visualizar los cambios de energía en las diversas etapas durante la formación de un sólido iónico a partir de sus elementos (*sección 6.6*).

Cicloalcano Alcano que contiene un anillo de átomos de carbono (*sección 23.6*).

Cifras significativas Número total de dígitos en una medición (*sección 1.11*).

Cinética química Área de la química que se ocupa de las velocidades de reacción y la secuencia de las etapas con las que se efectúan las reacciones (*capítulo 12*).

Cociente de reacción (Q_c) Parecido a la constante de equilibrio K_c, excepto que las concentraciones en la expresión Q_c no son necesariamente valores al equilibrio (*sección 13.5*).

Coeficiente Número que se coloca frente a una fórmula en una ecuación química para indicar cuántas unidades fórmula se requieren para balancear la ecuación (*sección 3.1*).

Coloide Mezcla homogénea que contiene partículas con diámetros en el intervalo de 2 a 500 nm (*sección 11.1*).

Combustión Reacción química que sostiene una llama (*secciones 4.12, 8.8*).

Complejo de alto espín Complejo metálico en donde los electrones *d* están acomodados de tal manera que queda el máximo el máximo número de electrones no apareados (*sección 20.11*).

Complejo de bajo espín Complejo metálico en el que los electrones *d* se aparean para tener una cantidad máxima de orbitales *d* doblemente ocupados, así como una cantidad mínima de electrones no apareados (*sección 20.11*).

Complejo metálico *véase* Compuesto de coordinación (*sección 20.5*).

Composición porcentual Porcentaje en masa de cada uno de los elementos presentes en un compuesto (*sección 3.11*).

Compuesto Sustancia química formada por átomos de más de un elemento (*sección 2.7*).

Compuesto aromático Tipo de compuestos relacionados con el benceno (*sección 23.11*).

Compuesto de coordinación Compuesto en el cual el ion metálico central está unido a un grupo de moléculas o iones que lo rodean mediante enlaces covalentes coordinados (*sección 20.5*).

Compuesto interhalógeno Compuesto de fórmula X-Y, donde X y Y son halógenos diferentes (*sección 6.12*).

Compuesto no estequiométrico Compuesto cuya composición atómica no puede expresarse como relación de números enteros pequeños (*sección 18.5*).

Condensación Cambio de un gas a un líquido (*sección 10.4*).

Configuración electrónica Descripción de la forma en la que los orbitales de un átomo están ocupados por electrones (*sección 5.12*).

Configuración electrónica del estado fundamental Configuración electrónica de energía mínima de un átomo (*sección 5.12*).

Congelación Cambio de un líquido a un sólido (*sección 10.4*).

Constante de decaimiento Constante de velocidad de primer orden para el decaimiento radiactivo (*sección 22.3*).

Constante de disociación ácida (K_a) Constante de equilibrio para la disociación de un ácido en agua (*sección 14.8*).

Constante de disociación básica (K_b) Constante de equilibrio para la reacción de una base con agua (*sección 14.12*).

Constante de equilibrio (K_c) Constante en la ecuación de equilibrio (*sección 13.2*).

Constante de equilibrio (K_p) Constante de equilibrio para reacciones entre gases, que se define usando presiones parciales (*sección 13.3*).

Constante de formación (K_f) Constante de equilibrio para la formación de un ion complejo (*sección 15.12*).

Constante de Planck (*h*) $6.626 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}$; una constante física fundamental que relaciona la energía con la frecuencia, $E = h\nu$ (*sección 5.4*).

Constante del producto de solubilidad (K_{ps}) Constante para el equilibrio entre una sal sólida y sus iones en disolución (*sección 15.10*).

Constante del producto iónico del agua (K_w) $[H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ (*sección 14.4*)

Constante de velocidad Constante de proporcionalidad en una ley de velocidad (*sección 12.2*).

Constante del gas ideal (*R*) Constante en la ley del gas ideal, $PV = nRT$ (*sección 9.3*).

Constante molal de abatimiento del punto de congelación (K_f) Cantidad en la que disminuye el punto de fusión de un disolvente debido a sustancias disueltas (*sección 11.7*).

Constante molal de elevación del punto de ebullición (K_b) Cantidad en la que aumenta el punto de ebullición de un disolvente debido a las sustancias disueltas (*sección 11.7*).

Contracción lantánida Disminución de radios atómicos a lo largo de elementos lantánidos del bloque *f* (*sección 20.2*).

Corrosión Deterioro de un metal por oxidación; por ejemplo, la conversión de hierro en herrumbre (*secciones 4.12, 17.11*).

Cristalografía de rayos X Técnica para determinar la estructura molecular analizando los patrones de difracción que se producen cuando un cristal es irradiado con rayos X (*sección 10.7*).

Cromosoma Hebra filamentosa de ADN en el núcleo de las células (*sección 24.13*).

Cuantizado Que sólo cambia en cantidades discretas (*sección 5.4*).

Cuanto La cantidad más pequeña de energía radiante (*sección 5.4*).

Curva de pH de titulación Gráfica del pH de una disolución en función del volumen de la base o el ácido agregados (*sección 15.5*).

Dalton (Da) Nombre alternativo de la unidad de masa atómica, uma (*sección 2.6*).

Defecto de masa Pérdida de masa que ocurre cuando se combinan protones y neutrones para formar un núcleo (*sección 22.5*).

Degenerado Que tiene el mismo nivel de energía (*sección 5.12*).

Densidad Propiedad física intensiva que relaciona la masa de un objeto con su volumen (*sección 1.10*).

Deposición Cambio de un gas directamente en un sólido (*sección 10.4*).

Desdoblamiento del campo cristalino Desdoblamiento de energía entre dos conjuntos de orbitales *d* en un complejo metálico (*sección 20.12*).

Destilación fraccionada Separación de líquidos volátiles con base en el punto de ebullición (*sección 11.10*).

Diagrama de fases Gráfica que muestra los efectos de la presión y la temperatura sobre el estado físico de una sustancia (*sección 10.11*).

Diamagnética Sustancia que no tiene electrones desapareados, la cual es repelida débilmente por un campo magnético (*sección 7.14*).

Diastereoisómeros Estereoisómeros que no son imágenes especulares (*sección 20.8*).

Difracción Dispersión de un haz luminoso por un objeto que contiene líneas o puntos a intervalos regulares (*sección 10.7*).

Difusión Desplazamiento de una sustancia a través de otra debido a movimientos moleculares aleatorios con colisiones frecuentes (*sección 9.7*).

Diodo Dispositivo semiconductor que permite el paso de la corriente eléctrica en una dirección, pero es altamente resistente al paso de la corriente en dirección contraria (*sección 21.6*).

Diodo emisor de luz (LED) Dispositivo semiconductor que convierte energía eléctrica en luz (*sección 21.6*).

Dipolo Par de cargas eléctricas separadas (*sección 10.1*).

Disociación porcentual La concentración de un ácido que se disocia, dividida entre la concentración inicial del ácido y multiplicada por 100% (*sección 14.10*).

Disociar Dividirse para formar iones al disolverse en agua (*sección 4.2*).

Disolución Mezcla homogénea que contiene partículas con el tamaño de un ion o una molécula covalente (*sección 11.1*).

Disolución acuosa Disolución con agua como disolvente (*Introducción al capítulo 4*).

Disolución reguladora Disolución de un ácido débil y su base conjugada que resiste cambios drásticos de pH (*sección 15.3*).

Disolución saturada Disolución que contiene la cantidad máxima de soluto disuelto en el equilibrio (*sección 11.4*).

Disolución sobresaturada Disolución que contiene una cantidad de soluto mayor que la del equilibrio (*sección 11.4*).

Disolvente Componente principal de una disolución (*sección 11.1*).

Doble enlace Enlace covalente formado al compartir cuatro electrones entre dos átomos (*sección 7.5*).

Dopaje Adición de una pequeña cantidad de una impureza para aumentar la conductividad de un semiconductor (*sección 21.5*).

Ecuación de Arrhenius Ecuación que relaciona la constante de velocidad de reacción, la temperatura y la energía de activación; $k =$ (*sección 12.11*).

Ecuación de Bragg Ecuación que se usa en cristalografía de rayos X para calcular la distancia entre átomos en un cristal (*sección 10.7*).

Ecuación de Clausius-Clapeyron Relación matemática entre presión de vapor y calor de evaporación de una sustancia (*sección 10.5*).

Ecuación de De Broglie Ecuación que relaciona masa, longitud de onda y velocidad, $l = h/mn$ (*sección 5.5*).

Ecuación de equilibrio Ecuación que relaciona las concentraciones en una mezcla en equilibrio (*sección 13.2*).

Ecuación de Henderson-Haselbalch Ecuación que relaciona el pH de una disolución con el pK_a del ácido débil; pH = pK_a + log([base]/[ácido]) (*sección 15.4*).

Ecuación de Nernst Ecuación para calcular potenciales de celda en condiciones de estado no estándar; $E = E° - (RT \ln Q)/(nF)$ (*sección 17.6*).

Ecuación de onda de Schrödinger Ecuación que describe el comportamiento de un electrón en un átomo (*sección 5.6*).

Ecuación de van Der Waals Modificación de la ley del gas ideal, que introduce factores de corrección para tomar en cuenta el comportamiento de los gases reales (*sección 9.8*).

Ecuación iónica Ecuación química escrita de modo que se muestran los iones en forma explícita (*sección 4.3*).

Ecuación iónica neta Ecuación química escrita en la que se eliminan los iones espectadores (*sección 4.3*).

Ecuación molecular Ecuación química que se escribe usando las fórmulas completas de reactivos y productos (*sección 4.3*).

Ecuación nuclear Ecuación de una reacción nuclear donde las sumas de los nucleones son iguales en ambos lados, mientras las sumas de las cargas de los núcleos y todas las partículas elementales son iguales en ambos lados (*sección 22.2*).

Ecuación química Formato para escribir una reacción química donde aparecen los reactivos en el lado izquierdo, los productos en el derecho y una flecha entre ellos (*sección 2.7*).

Efecto del ion común Desplazamiento del equilibrio cuando se agrega una sustancia que proporciona un ion común a uno de los iones que ya participan en el equilibrio (*sección 15.2*).

Efecto fotoeléctrico Expulsión de electrones de un metal al exponerlo a la energía radiante (*sección 5.4*).

Efecto isotópico Diferencias en las propiedades que se deben a diferencias en masa isotópica (*sección 18.2*).

Efusión Escape de moléculas de gas a través de un orificio diminuto en una membrana sin que haya colisiones moleculares (*sección 9.7*).

Electrodo Conductor a través del cual la corriente eléctrica entra o sale de una celda (*sección 17.1*).

Electrodo de hidrógeno estándar Media celda de referencia formada por un electrodo de platino en contacto con H_2 gaseoso y iones H^+ acuosos en condiciones estándar (*sección 17.4*).

Electrólisis Proceso en el que se usa una corriente eléctrica para producir un cambio químico (*sección 17.2*).

Electrolito Sustancia que se disuelve en agua para producir iones (*sección 4.2*).

Electrolito débil Compuesto que se disocia en forma incompleta cuando se disuelve en agua (*sección 4.2*).

Electrolito fuerte Compuesto que se disocia totalmente y forma iones cuando se disuelve en agua (*sección 4.2*).

Electrón Partícula atómica fundamental con carga negativa (*sección 2.3*).

Electronegatividad (EN) Capacidad de un átomo en una molécula para atraer a los electrones compartidos en un enlace covalente (*sección 7.4*).

Electrones del "core" Electrones de niveles internos (*sección 6.3*).

Electroquímica Área de la química que se ocupa de la interconversión de energías química y eléctrica (*capítulo 17*).

Electrorrefinación Purificación de un metal mediante electrólisis (*sección 17.13*).

Elemento Sustancia fundamental que no se puede cambiar ni descomponer químicamente en algo más simple (*secciones 1.2, 2.1*).

Elemento de bloque *d* Elemento metálico de transición en el que los orbitales *d* están llenos (*sección 5.14; capítulo 20*).

Elemento de bloque *f* Elemento lantánido o actínido en el que los orbitales *f* están llenos (*sección 5.14*).

Elemento de bloque *p* Elemento de los grupos 3A a 8A en el que los orbitales *p* están llenos (*sección 5.14*).

Elemento de bloque *s* Elemento de los grupos 1A y 2A en el que los orbitales *s* están llenos (*sección 17.15.14*).

Elemento de grupo o familia representativa Elemento en los dos grupos a la izquierda y los seis grupos a la derecha de la tabla periódica (*sección 1.3; capítulos 6, 19*).

Elemento metálico de transición Elemento de los 10 grupos que están en la parte media de la tabla periódica (*sección 1.3; capítulo 20*).

Elemento metálico de transición interna Elemento en los 14 grupos que aparecen por separado en la parte inferior de la tabla periódica (*sección 1.3*).

Elementos transuránicos Los 22 elementos artificiales que están después del uranio en la tabla periódica (*sección 22.4*).

Emisión de positrón Reacción nuclear que convierte un protón en un neutrón más un positrón expulsado (*sección 22.2*).

Empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo Arreglo de empacamiento de esferas en una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo (*sección 10.8*).

Empaquetamiento cúbico compacto Arreglo de empacamiento de esferas en una celda unitaria cúbica centrada en las caras con tres capas alternadas (*sección 10.8*).

Empaquetamiento cúbico simple Arreglo de empacamiento de esferas en una celda primitiva cúbica simple (*sección 10.8*).

Empaquetamiento hexagonal compacto Arreglo de empacamiento de esferas en una celda unitaria no cúbica con dos capas alternadas (*sección 10.8*).

Enantiómeros Estereoisómeros que no son imágenes especulares idénticas entre sí (*sección 20.9*).

Endotérmica Reacción en la que se absorbe calor y desciende la temperatura de los alrededores (*sección 8.7*).

Energía Capacidad de efectuar trabajo o suministrar calor (*sección 8.1*).

Energía cinética (E_c) Energía de movimiento; $E_c = (1/2)mv^2$ (*sección 8.1*).

Energía de activación (E_a) Altura de la barrera de energía entre reactivos y productos (*sección 12.11*).

Energía de disociación de enlace (*D*) Energía necesaria para romper un enlace químico de una molécula individual (*sección 7.2*).

Energía de unión nuclear Energía que mantiene unidos a los nucleones en el núcleo de un átomo (*sección 22.5*).

Energía de ionización (E_i) Energía necesaria para extraer al electrón externo de un átomo neutro aislado (*sección 6.3*).

Energía de red (*U*) Suma de las interacciones electrostáticas, entre iones en un sólido, que se debe vencer para separar un cristal en iones individuales (*sección 6.7*).

Energía interna (*E*) Suma de las energías cinética y potencial para cada partícula en un sistema (*sección 8.3*).

Energía libre estándar de formación ($\Delta G°_f$) Cambio de energía libre para formar un mol de una sustancia en su estado estándar, a partir de sus elementos en la forma más estable en sus estados estándar (*sección 16.9*).

Energía potencial (E_p) Energía que se almacena, ya sea en un objeto por su posición, o en una molécula por su composición química (*sección 8.1*).

Energía química Energía potencial almacenada en los enlaces químicos (*sección 8.2*).

Enlace coordinado covalente Enlace formado cuando un átomo dona dos electrones a otro átomo, el cual tiene un orbital de valencia vacío (*sección 7.5*).

Enlace covalente Enlace que se produce cuando dos átomos comparten varios electrones (normalmente dos) (*sección 2.8; capítulo 7*).

Enlace de dos electrones y tres centros Enlace covalente en el que tres átomos comparten dos electrones (*sección 19.4*).

Enlace iónico Enlace que resulta de la transferencia de uno o más electrones entre átomos (*secciones 2.8, 6.6*).

Enlace peptídico Enlace de amida que une dos aminoácidos en una proteína (*sección 24.2*).

Enlace pi (π) Enlace covalente formado por traslape lateral de orbitales, donde los electrones compartidos ocupan una región arriba y abajo de una línea que une los dos núcleos (*sección 7.12*).

Enlace covalente polar Enlace en el que los electrones del enlace son atraídos más fuertemente por un átomo que por el otro (*sección 7.4*).

Enlace químico Fuerza que mantiene unidos a los átomos en los compuestos químicos (*sección 2.8*).

Enlace sencillo Enlace covalente formado al compartir dos electrones entre dos átomos (*sección 7.5*).

Enlace sigma (σ) Enlace covalente formado por traslape frontal de orbitales en los que los que los electrones compartidos están centrados en el eje internuclear (*sección 7.10*).

Entalpía (*H*) Cantidad $E + PV$ (*sección 8.5*).

Entalpía de reacción estándar ($\Delta H°$) Cambio de entalpía en condiciones de estado estándar (*sección 8.6*).

Entropía (*S*) Aleatoriedad molecular en un sistema (*secciones 8.13, 16.3*).

Entropía de disolución (ΔS_{disoln}) Cambio de entropía durante la formación de una disolución (*sección 11.2*).

Entropía de reacción estándar ($\Delta S°$) Cambio de entropía para una reacción química en condiciones del estado estándar (*sección 16.5*).

Entropía molar estándar ($S°$) Entropía de un mol de una sustancia pura a una atm de presión y una temperatura especificada, generalmente a 25 °C (*sección 16.5*).

Enzima Proteína que funciona como catalizador para una reacción biológica (*Interludio del capítulo 12*).

Equilibrio químico Estado que se alcanza cuando las concentraciones de reactivos y productos permanecen constantes en el tiempo (*sección 13.1*).

Equilibrios heterogéneos Equilibrios en los que reactivos y productos están presentes en más de una fase (*sección 13.4*).

Equilibrios homogéneos Equilibrios en los que todos los reactivos y productos están en una sola fase, la cual suele ser gaseosa o en disolución (*sección 13.4*).

Escoria Subproducto de la producción del hierro formado principalmente por silicato de calcio (*sección 21.3*).

Espectro de absorción Gráfica de la cantidad de luz absorbida en función de la longitud de onda (*sección 20.10*).

Espectro de líneas Espectro producido cuando las sustancias absorben radiación de longitudes de onda específicas emitidas por un átomo energéticamente excitado (*sección 5.3*).

Espectro electromagnético Conjunto de todos los tipos de radiaciones electromagnéticas (*sección 5.2*).

Espectrometría de masas Técnica para determinar la masa molecular haciendo pasar moléculas ionizadas a través de un campo magnético (*sección 3.13*).

Estado de transición (complejo activado) Configuración de átomos en el valor máximo de la energía potencial necesaria para que ocurra una reacción (*sección 12.11*).

Estado estándar termodinámico Condiciones en las cuales se expresan las mediciones termodinámicas; 298.15 K (25 °C), 1 atm de presión para cada gas, concentración 1 M para las disoluciones (*sección 8.6*).

Estequiometría Relaciones molares o de masa entre reactivos y productos (*sección 3.4*).

Éster Molécula orgánica que contiene el grupo $-CO_2R$ (*sección 23.14*)

Estereoisómeros Isómeros con los mismos enlaces entre sus átomos, pero distinto arreglo de los átomos en el espacio (*sección 20.8*)

Esteroide Lípido cuya estructura es parecida a la del colesterol (*sección 24.10*).

Estratosfera Región de la atmósfera entre 20 y 50 km sobre la superficie terrestre (*sección 9.9*).

Estructura condensada Fórmula abreviada para representar estructuras orgánicas, donde "se sobreentienden", por lo que no se indican los enlaces sencillos C–H y C–C (*sección 23.3*).

Estructura cuaternaria de proteína Agrupamiento de varias cadenas de proteína para formar una unidad mayor (*sección 24.5*).

Estructura de Lewis Estructura electrónica de puntos, o representación de una molécula, que muestra los electrones de valencia en forma de puntos (*sección 7.5*).

Estructura electrónica de puntos Representación de una molécula que muestra a los electrones de valencia como puntos; también se llama estructura de Lewis (*sección 7.5*).

Estructura de líneas Estructura simplificada de una molécula orgánica donde sólo se muestran los enlaces (líneas); se sobreentiende que los átomos de carbono están en cada unión de las rayas (*sección 23.6*).

Estructura primaria de proteínas Secuencia en la que se unen entre sí los aminoácidos en una proteína (*sección 24.5*).

Estructura secundaria de proteínas Orientación de los segmentos de una cadena de proteína, que forman un patrón regular (*sección 24.5*).

Estructura terciaria de proteínas Plegado de una cadena de proteínas en una forma tridimensional específica (*sección 24.5*).

Éter Molécula orgánica que contiene dos grupos alquilo unidos al mismo átomo de oxígeno (*sección 23.12*).

Evaporación Cambio de un líquido a un gas (*sección 10.4*).

Exactitud Se refiere a lo cercano que está determinada medición al valor verdadero (*sección 1.11*).

Exotérmica Reacción en la que se desprende de calor y aumenta la temperatura de los alrededores (*sección 8.7*).

Factor de conversión Expresión que describe la relación entre diferentes unidades (*sección 1.13*).

Factor de frecuencia Parámetro A ($= pZ$) en la ecuación de Arrhenius (*sección 12.11*).

Factor de van't Hoff (*i*) Medida del grado de disociación de una sustancia; se usa para interpretar las mediciones de propiedades coligativas (*sección 11.6*).

Factor estérico Fracción de colisiones con la orientación correcta para convertir los reactivos en productos (*sección 12.11*).

Faraday Carga eléctrica de un mol de electrones (96,485 C/mol de e^-) (*sección 17.3*).

Fase Parte homogénea de un sistema que tiene propiedades definidas (*sección 10.4*).

Fechamiento con radiocarbono Técnica para fechar objetos arqueológicos midiendo la cantidad de ^{14}C en la muestra (*sección 22.10*).

Fisión nuclear Fragmentación de núcleos pesados (*sección 22.6*).

Flotación Proceso metalúrgico que aprovecha diferencias en la capacidad que tienen el agua y el aceite para mojar superficies de mineral y ganga (*sección 21.2*).

Fluido supercrítico Estado de la materia más allá del punto crítico, que no es ni líquido ni gaseoso (*sección 10.11*).

Fórmula empírica Fórmula que muestra las relaciones de los átomos en un compuesto químico (*sección 3.11*).

Fórmula estructural Representación que muestra las uniones específicas de los átomos en una molécula (*sección 2.8*).

Fórmula molecular Fórmula que indica la identidad y el número de átomos en una molécula (*sección 3.11*).

Fórmula química Formato para indicar el número y el tipo de los elementos constituyentes de una sustancia (*sección 2.7*).

Fotón La cantidad de energía radiante más pequeña posible; un cuanto (*sección 5.4*).

Fracción mol (*X*) Unidad de concentración; moles de un componente divididos entre los moles totales en la mezcla (*secciones 9.5, 11.3*),

Frecuencia (*n*) Número máximo de ondas que pasan por un punto fijo unidad de tiempo (*sección 5.2*).

Fuerza de dispersión de London Fuerza intermolecular que se debe a la presencia de dipolos temporales en átomos o moléculas (*sección 10.2*).

Fuerza electromotriz (fem) Potencial eléctrico que aleja a los electrones del ánodo y los impulsa hacia el cátodo (*sección 17.3*).

Fuerza entre dipolos Fuerza intermolecular causada por interacciones eléctricas entre dipolos de moléculas vecinas (*sección 10.2*).

Fuerza intermolecular Interacción de atracción entre moléculas (*sección 10.2*).

Fuerza ion-dipolo Fuerza intermolecular causada por interacciones eléctricas entre un ion y las cargas parciales de una molécula polar (*sección 10.2*).

Fuerzas de van Der Waals Nombre alternativo de las fuerzas intermoleculares (*sección 10.2*).

Función de estado Función o propiedad cuyo valor sólo depende del estado presente del sistema y no de la trayectoria que se usó para llegar a ese estado (*sección 8.3*).

Función de onda Solución de la ecuación de onda de Schrödinger (*sección 5.7*).

Fusión Transición del estado sólido a líquido (*sección 10.4*); también, la unión de dos núcleos en una reacción nuclear, acompañada de la liberación de una enorme cantidad de energía (*sección 22.6*).

Fusión nuclear Unión de núcleos ligeros (*sección 22.6*).

Galvanizado Proceso para proteger al acero contra la corrosión, cubriéndolo con cinc (*sección 17.11*).

Galvanoplastia Recubrimiento de la superficie de un metal con otro metal usando electrólisis (*sección 17.13*).

Ganga Material sin valor económico formado por arena, arcilla y otras impurezas, el cual acompaña a un mineral (*sección 21.2*).

Gas noble Elemento del grupo 8A en la tabla periódica (*secciones 1.4, 6.13*).

Gen Segmento de una cadena de ADN que contiene las instrucciones necesarias para formar una proteína específica (*sección 24.13*).

Grado Celsius (°C) Unidad común de temperatura; 0 °C = 273.15 K (*sección 1.8*).

Gramo (g) Unidad común de masa; 1 g = 0.001 kg (*sección 1.6*).

Grupo o **familia** Columna de elementos en la tabla periódica (*sección 1.3*).

Grupo alquilo Parte de un alcano que queda cuando se elimina un hidrógeno (*sección 23.5*).

Grupo carbonilo Grupo C=O (*sección 23.13*).

Grupo funcional Parte de una molécula mayor formada por un átomo o grupo de átomos con un comportamiento químico característico (*sección 23.8*).

Halogenación Adición de un halógeno (Cl_2 o Br_2) a un alqueno (*sección 23.10*).

Halógeno Elemento del grupo 7A de la tabla periódica (*secciones 1.4, 6.12*).

Hélice alfa (*α*) Estructura secundaria en la que una cadena de proteínas adopta un arreglo en espiral (*sección 24.5*).

Hertz (Hz) Unidad de frecuencia; 1 Hz = 1 s^{21} (*sección 5.2*).

Híbrido de resonancia Promedio de varias estructuras electrónicas de puntos para una molécula (*sección 7.7*).

Hidratación Adición de agua a un alqueno (*sección 23.10*).

Hidrato Compuesto sólido que contiene moléculas de agua (*sección 18.15*).

Hidruro covalente Compuesto con un hidrógeno que se une a otro elemento a consecuencia de un enlace covalente (*sección 18.5*).

Hidrocarburo Compuesto que sólo contiene carbono e hidrógeno (*sección 23.2*).

Hidrocarburo saturado Hidrocarburo que sólo contiene enlaces sencillos (*sección 23.2*).

Hidrogenación Adición de H_2 a un alqueno para formar un alcano (*sección 23.10*).

Hidruro binario Compuesto que contiene hidrógeno y otro elemento (*sección 18.5*).

Hidruro intersticial Hidruro metálico formado por una red cristalina de átomos metálicos con átomos de hidrógeno, más pequeños, que ocupan huecos entre los átomos más grandes del metal (*sección 18.5*).

Hidruro iónico Compuesto salino de alto punto de fusión, blanco y cristalino, que forman los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos con el hidrógeno (*sección 18.5*).

Hidruro metálico Compuesto formado por la reacción de un elemento lantánido, un actínido o alguno de los metales de transición del bloque *d*, con cantidades variables de hidrógeno (*sección 18.5*).

Higroscópico Que absorbe agua del aire (*sección 18.15*).

Indicador ácido-base Sustancia que cambia de color en determinado intervalo de pH (*sección 14.6*).

Industria de cloro-sosa Método industrial para producir Cl_2 y NaOH por electrólisis de cloruro de sodio acuoso (*sección 17.13*).

Intercambio iónico Proceso para suavizar agua dura en el que se sustituyen los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} por Na^+ (*sección 18.13*).

Ion Átomo o grupo de átomos con carga (*sección 2.8*).

Ion complejo Ion que contiene un catión metálico unido a una o más moléculas o iones pequeños (*sección 15.12*).

Ion espectador Ion que aparece en ambos lados de la flecha de reacción (*sección 4.3*).

Ion hidronio Molécula de agua protonada, H_3O^+ (*secciones 4.5, 14.3*).

Ion poliatómico Grupo de dos o más átomos que posee carga eléctrica (*sección 2.8*).

Isómero cis Isómero de un complejo metálico, o de un alqueno, donde hay ligantes

idénticos o grupos adyacentes y no opuestos (*secciones 20.8, 23.9*).

Isómero trans Isómero de un complejo metálico o un alqueno en el que hay ligantes o grupos idénticos opuestos entre sí y no adyacentes (*secciones 20.8, 23.9*).

Isómeros Compuestos con la misma fórmula, pero distinto arreglo de enlaces entre los átomos que los forman (*sección 20.8*).

Isómeros de enlace Isómeros de compuestos de coordinación en el que un ligante difiere en la forma de unirse al ion metálico (*sección 20.8*).

Isómeros de ionización Isómeros que difieren en el anión unido al ion metálico (*sección 20.8*).

Isómeros estructurales Isómeros con diferentes enlaces entre sus átomos constituyentes (*sección 20.8*).

Isómeros geométricos *véase* Diasteroisómeros (*sección 20.8*).

Isótopos Átomos con número atómico idéntico, pero distintos números de masa (*sección 2.5*).

Joule (J) Unidad de energía del SI, igual a $1\ (kg \cdot m^2)/s^2$ (*sección 8.1*).

K_a Constante del producto iónico del agua; $[H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ a 20 °C (*sección 14.4*).

K_a Constante de disociación de un ácido; la constante de equilibrio para la disociación de un ácido en agua (*sección 14.8*).

K_b Constante de disociación de una base; la constante de equilibrio para la reacción de una base con agua (*sección 14.12*).

K_e Constante molal de elevación del punto de ebullición; cantidad en la que aumenta el punto de ebullición de un disolvente debido a las sustancias disueltas (*sección 11.7*).

K_c Constante de equilibrio; la constante en la ecuación de equilibrio (*sección 13.2*).

Kelvin (K) Unidad de temperatura en el SI; 0 K = cero absoluto (*sección 1.8*).

K_f Constante de formación; la constante de equilibrio para la formación de un ion complejo (*sección 15.12*).

K_c Constante molal de abatimiento del punto de congelación; la cantidad en la que disminuye el punto de fusión de un disolvente debido a las sustancias disueltas (*sección 11.7*).

Kilogramo (kg) Unidad de masa en el SI; 1 kg = 2.205 lb EUA (*sección 1.6*).

K_p Constante de equilibrio; la constante de equilibrio para reacciones de gases se define usando presiones parciales (*sección 13.3*).

K_{ps} Constante del producto de solubilidad; la constante de equilibrio para una reacción de disolución (*sección 15.10*).

K_{psa} Constante del producto de solubilidad en medio ácido; la constante de equilibrio para una reacción de disolución en ácido (*sección 15.14*).

Lámina plisada beta (*b*) Estructura secundaria en la que una cadena de proteína se dobla hacia atrás sobre sí misma, después de un doblez de horquilla (*sección 24.5*).

Lantánido Uno de los 14 metales de transición interna ubicado después del lantano en la tabla periódica (*sección 1.3*).

LD_{50} Dosis de una sustancia letal en 50% de los animales de prueba (*Interludio del capítulo 1*).

Ley de Avogadro El volumen de un gas a determinada presión y temperatura es proporcional al número de moles del gas (*sección 9.2*).

Ley de Boyle El volumen de una cantidad fija de un gas a temperatura constante varía en proporción inversa con su presión (*sección 9.2*).

Ley de Coulomb La fuerza causada por la interacción de dos cargas eléctricas es igual a una constante k por la magnitud de las cargas, dividida entre el cuadrado de la distancia entre ellas (*sección 6.7*).

Ley de Charles El volumen de una cantidad fija de un gas a presión constante varía en forma directa con su temperatura absoluta (*sección 9.2*).

Ley de Dalton de las presiones parciales La presión total ejercida por una mezcla de gases en un recipiente, con V y T constantes, es igual a la suma de las presiones ejercidas por cada gas individual en el recipiente (*sección 9.5*).

Ley de Graham La velocidad de efusión de un gas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su masa molar (*sección 9.7*).

Ley de Henry La solubilidad de un gas en un líquido a una temperatura dada es directamente proporcional a la presión parcial del gas sobre la disolución (*sección 11.4*).

Ley de Hess El cambio total de entalpía para una reacción es igual a la suma de los cambios de entalpía para las etapas individuales de la reacción (*sección 8.9*).

Ley de la conservación de la energía La energía no se puede crear ni destruir, sólo se transforma (*sección 8.2*).

Ley de la conservación de la masa La masa total de los productos de una reacción química es igual a la masa total de los reactivos, de manera que la masa se mantiene constante durante la reacción (*sección 2.1*).

Ley de las proporciones definidas Distintas muestras de una sustancia pura contienen siempre la misma proporción de elementos en masa (*sección 2.1*).

Ley de las proporciones múltiples Cuando dos elementos se combinan de manera diferente, las relaciones entre sus masas son múltiplos enteros pequeños entre sí (*sección 2.2*).

Ley de Raoult La presión de vapor de una disolución que contiene un soluto no volátil es igual a la presión de vapor del disolvente puro multiplicado por la fracción mol del disolvente (*sección 11.6*).

Ley de velocidad Ecuación que indica la forma en que la velocidad de reacción depende de la concentración de cada reactivo (*sección 12.2*).

Ley del gas ideal Descripción de la forma en que varía el volumen de un gas debido a los cambios en la presión, la temperatura y la cantidad de sustancia; $PV = nRT$ (*sección 9.3*).

Ley integrada de velocidad Forma integrada de una ley de velocidad (*sección 12.4*).

Leyes de los gases Relaciones entre las variables P, V, n y T para un gas (*sección 9.2*).

Ligante Molécula o ion que se une con un ion metálico central en un complejo (*secciones 20.5, 20.6*).

Ligante bidentado Ligante en el que dos átomos donadores de pares de electrones están unidos a un metal (*sección 20.6*).

Ligante de campo débil Ligante que tiene una pequeña división de campo cristalino (*sección 20.12*).

Ligante de campo fuerte Ligante que tiene una gran división de campo cristalino (*sección 20.12*).

Ligante monodentado Ligante que se une a un metal usando el par de electrones de un solo átomo donador (*sección 20.6*).

Ligante polidentado Ligante que se une a un metal a través de pares de electrones en más de un átomo donador (*sección 20.6*).

Lípido Molécula orgánica natural que se disuelve en disolventes orgánicos no polares cuando se desmenuza o muele un tejido vegetal o animal (*sección 24.10*).

Líquido iónico Líquido cuyas partículas componentes son iones y no moléculas (*Interludio del capítulo 10*).

Litro (L) Unidad común de volumen; $1\ L = 10^{-3}\ m^3$ (*sección 1.9*).

Longitud de enlace Distancia entre los núcleos de dos átomos enlazados (*sección 7.1*).

Longitud de onda (*l*) Longitud de una onda de un máximo al siguiente (*sección 5.2*).

Luz visible Radiación electromagnética con longitudes de onda en el intervalo de 400 a 780 nm (*sección 5.2*).

Masa Cantidad de materia en un objeto (*sección 1.6*).

Masa atómica Masa ponderada promedio de los átomos de un elemento natural (*sección 2.6*).

Masa crítica La cantidad de material necesario para que una reacción nuclear en cadena se vuelva autosostenida (*sección 22.6*).

Masa fórmula Suma de las masas atómicas de todos los átomos en una unidad fórmula de una sustancia (*sección 3.3*).

Masa molar Masa de un mol de una sustancia; es igual a la masa fórmula o molecular de la sustancia en gramos (*sección 3.3*).

Masa molecular Suma de las masas atómicas de los átomos en una molécula (*sección 3.3*).

Materia Término usado para describir todo lo que tenga masa (*sección 1.6*).

Material cerámico compuesto Material híbrido formado por dos cerámicas (*sección 21.9*).

Material compuesto de cerámica y polímero Material híbrido formado por un polímero reforzado con una cerámica (*sección 21.9*).

Material compuesto de cerámica-metal Material híbrido formado por un metal reforzado con una cerámica (*sección 21.9*).

Mecanismo de reacción Secuencia de eventos moleculares que define la ruta de reactivos a productos (*sección 12.8*).

Media reacción Ecuación de una oxidación o de una reducción de una reacción redox (*sección 4.10, 17.1*).

Membrana semipermeable Membrana que permite el paso del agua u otras partículas pequeñas, pero no el paso de moléculas o iones grandes de soluto (*sección 11.8*).

Mena Depósito mineral de donde se puede obtener un metal en forma económica (*sección 21.1*).

Mesosfera Región de la atmósfera de 50 a 85 km por encima de la superficie terrestre (*sección 9.9*).

Metabolismo Suma de muchas reacciones orgánicas que se efectúan en las células (*sección 24.1*).

Metal Elemento del lado izquierdo de la tabla periódica, acotado a la derecha por una línea escalonada que va del boro al ástato (*sección 1.4; capítulo 21*).

Metal alcalino Elemento del grupo 1A de la tabla periódica (*secciones 1.4, 6.9*).

Metal alcalinotérreo Elemento del grupo 2A en la tabla periódica (*secciones 1.4, 6.10*).

Metaloide *véase* Semimetal (*sección 1.4*).

Metalurgia Ciencia y tecnología de extraer metales de sus minerales (*sección 21.2*).

Método de análisis dimensional Método para resolver problemas en donde se plantean los problemas de tal modo que las unidades no deseadas se simplifiquen (*sección 1.13*).

Método de medias reacciones Método para balancear ecuaciones redox (*sección 4.10*).

Método del número de oxidación Método para balancear ecuaciones redox (*sección 4.9*).

Método sol-gel Método para preparar cerámicas que consiste en la síntesis de un polvo de óxido metálico a partir de un alcóxido metálico (*sección 21.8*).

Metro (m) Unidad de longitud del SI (*sección 1.7*).

Metro cúbico (m^3) Unidad de volumen del SI (*sección 1.9*).

Mezcla formulación de dos o más sustancias en proporción arbitraria (*sección 2.7*).

Mezcla de equilibrio Mezcla de reactivos y productos en equilibrio (*sección 13.1*).

Mezcla heterogénea Mezcla con varias fases donde difieren las composiciones (*sección 2.7*).

Mezcla homogénea Mezcla que, en toda su extensión, tiene una composición constante (*sección 2.7*).

Mezcla racémica Una mezcla 1:1 de enantiómeros (*sección 20.9*).

Micra *véase* Micrómetro (μm) (*sección 1.7*).

Microgramo (μg) Unidad común de masa; 1 μg = 0.001 mg = 10^{-6} g (*sección 1.6*).

Micrómetro (μm) (o micra) Unidad común de longitud: 1 μm = 0.001 mm = 10^{-6} m (*sección 1.7*).

Miligramo (mg) Unidad común de masa; 1 mg = 0.001 g = 10^{-6} kg (*sección 1.6*).

Mililitro (mL) Unidad común de volumen; 1 mL = 1 cm^3 (*sección 1.79*).

Milímetro (mm) Unidad común de longitud; 1 mm = 0.001 m (*sección 1.7*).

Mineral Componente cristalino e inorgánico de las rocas que forman la corteza terrestre (*sección 21.1*).

Miscible Mutuamente soluble en todas proporciones (*sección 11.4*).

Modelo de llave y cerradura Modelo que describe a una enzima como una molécula grande, de forma irregular, con una hendidura en la que el sustrato puede ajustarse (*Interludio del capítulo 12*).

Modelo del mar de electrones Modelo que concibe a los metales como arreglo tridimensional de cationes de metal inmersos en un mar de electrones deslocalizados con libertad de movimiento (*sección 21.4*).

Modelo de repulsión del par de electrones en la capa de valencia (RPECV) Modelo para determinar la forma aproximada de una molécula (*sección 7.9*).

Modelo de Watson-Crick Modelo de la estructura del ADN formado por dos hebras de polinucleótidos enrolladas entre sí que dan origen a una doble hélice (*sección 24.12*).

Modelo mecánico cuántico Modelo de la estructura atómica que se concentra en las propiedades ondulatorias de un electrón (*sección 5.6*).

Mol (mol) Unidad de cantidad de sustancia en el SI; la cantidad de una sustancia que contiene tantas moléculas o unidades fórmula como átomos hay en exactamente 12 g de carbono 12 (*sección 3.3*).

Molalidad (*m*) Unidad de concentración; moles de soluto por kilogramo de disolvente (mol/kg) (*sección 11.3*).

Molaridad (M) Unidad común de concentración; moles de soluto por litro de disolución (*secciones 3.7, 11.3*).

Molécula Unidad de materia que resulta cuando dos o más átomos se unen con enlaces covalentes (*sección 2.8*).

Molecularidad Número de moléculas en el lado de los reactivos, en la ecuación química de una reacción elemental (*sección 12.8*).

Momento dipolar (μ) Medida de la polaridad eléctrica neta; $m = Q \times R$ (*sección 10.1*).

Monómero Molécula pequeña que, cuando se une en forma repetitiva, forma un polímero (*sección 23.15*).

Monómero vinílico Alqueno simple que se usa para obtener un polímero (*sección 23.15*).

Monosacárido Carbohidrato, como la glucosa, que no se puede descomponer por hidrólisis en moléculas más pequeñas (*sección 24.6*).

Nanómetro (nm) Unidad común de longitud; 1 nm = 10^{-9} m (*sección 1.7*).

Nanotecnología El estudio y la producción de materiales y estructuras que tienen al menos una dimensión de 1 nm a 100 nm (*Interludio del capítulo 21*).

Neutrón Partícula atómica fundamental neutra ubicada en el núcleo de los átomos (*sección 2.4*).

Newton (N) Unidad de fuerza del SI (*sección 9.1*).

Nivel Agrupamiento de orbitales de acuerdo con el número cuántico principal (*sección 5.7*).

No electrolito Sustancia que no produce iones al disolverse en agua (*sección 4.2*).

No metal Hidrógeno y elementos del lado derecho de la tabla periódica, acotados por una línea escalonada que va del boro al ástato (*sección 1.4*).

No saturada Molécula orgánica que contiene un enlace doble o uno triple (*sección 23.9*).

Nodo Región donde una onda tiene amplitud cero (*sección 5.8*).

Notación científica Sistema en el que un número grande o pequeño se expresa como un número entre 1 y 10, multiplicado por una potencia de 10 (*sección 1.5*).

Núclido Núcleo de determinado isótopo (*sección 22.1*).

Núcleo Parte central de un átomo; formado por protones y neutrones (*sección 2.4*).

Nucleón Término general para indicar protones y neutrones (*sección 22.1*).

Nucleósido Componente de los nucleótidos; está formado por un azúcar aldopentosa más una base de amina (*sección 24.11*).

Nucleótido Elemento constructivo a partir del cual se forman ácidos nucleicos; está compuesto por un nucleósido y por ácido fosfórico (*sección 24.11*).

Número atómico (*Z*) Número de protones en el núcleo de un átomo (*sección 2.5*).

Número cuántico Variable en la ecuación de onda de Schrödinger, la cual describe el nivel de energía y la posición en el espacio donde es más probable encontrar un electrón (*sección 5.7*).

Número cuántico espín (m_s) Variable que describe el espín de un electrón; puede ser $+1/2$ o $-1/2$ (*sección 5.10*).

Número cuántico magnético (m_l) Variable en las soluciones de la ecuación de onda de Schrödinger que define la orientación espacial de un orbital (*sección 5.87*).

Número cuántico momento angular (*l*) Variable en las ecuaciones de onda de Schrödinger que indica la forma tridimensional de un orbital (*sección 5.7*).

Número cuántico principal (*n*) Variable en las soluciones de la ecuación de Schrödinger, de la que dependen principalmente el tamaño y el nivel de energía de un orbital (*sección 5.7*).

Número de Avogadro (N_A) Número de partículas en un mol; 6.022×10^{23} (*sección 3.3*).

Número de coordinación Número de átomos vecinos inmediatos en un cristal (*sección 10.8*) o número de átomos donadores ligantes que rodean un ion central de metal en un complejo (*sección 20.5*).

Número de masa (*A*) Número total de protones y neutrones en un átomo (*sección 2.5*).

Número de oxidación Valor que expresa si un átomo en un compuesto es neutro, abundante o escaso en electrones, en comparación con un átomo no combinado (*sección 4.6*).

Orbital Solución de la ecuación de onda de Schrödinger que describe una región del espacio donde es posible encontrar a los electrones (*sección 5.7*).

Orbital atómico híbrido Función de onda derivada de la combinación de funciones de onda atómicas (*sección 7.11*).

Orbital híbrido *sp* Orbital híbrido formado por combinación de un orbital atómico *s* con un orbital *p* (*sección 7.12*).

Orbital híbrido sp^2 Orbital híbrido formado por la combinación de un orbital atómico *s* y dos orbitales *p* (*sección 7.12*).

Orbital híbrido sp^2d^2 sp^3d^2 Orbital híbrido formado por la combinación de un orbital atómico *s*, tres orbitales *p* y dos orbitales atómicos *d* (*sección 20.11*).

Orbital híbrido sp^3 Orbital híbrido formado por la combinación de un orbital atómico *s* y tres orbitales *p* (*sección 7.11*).

Orbital híbrido sp^3d Orbital híbrido formado por la combinación de un orbital atómico *s*, tres orbitales *p* y un orbital atómico *d* (*sección 20.11*).

Orbital molecular de antienlace Orbital molecular que tiene mayor energía que los orbitales atómicos de los que se deriva (*sección 7.13*).

Orbital molecular de enlace Orbital molecular de menor energía que los orbitales atómicos de los que se deriva (*sección 7.13*).

Orden de enlace Cantidad de pares de electrones compartidos entre dos átomos enlazados (*sección 7.5*).

Orden de reacción Potencia a la que se eleva la concentración de un reactivo en una ecuación de velocidad de reacción (*sección 12.2*).

Ósmosis Paso de un disolvente a través de una membrana, del lado menos concentrado al lado más concentrado (*sección 11.8*).

Ósmosis inversa Paso del disolvente a través de una membrana, del lado más concentrado al lado menos concentrado (*sección 11.9*).

Oxidación Pérdida de uno o más electrones de una sustancia (*sección 4.6*).

Oxidante Sustancia que causa una oxidación cuando acepta un electrón (*sección 4.7*).

Óxido Compuesto binario que contiene oxígeno en el estado de oxidación 2^- (*sección 18.9*).

Oxoácido (u oxiácido) Ácido que contiene oxígeno, además de hidrógeno y otro elemento (*sección 2.10*).

Oxoanión Anión de un oxoácido (*sección 2.10*).

Par ácido-base conjugado Especie química cuyas fórmulas difieren sólo por un protón (*sección 14.1*).

Par de electrones de enlace Par de electrones de valencia en un enlace covalente (*sección 7.5*).

Par de electrones solitarios o sin compartir Par de electrones de valencia que no se usa en los enlaces (*sección 7.5*).

Paramagnética Sustancia que contiene electrones no apareados y que es atraída por un campo magnético (*sección 7.14*).

Pascal (Pa) Unidad de presión del SI (*sección 9.1*).

Paso determinante de la velocidad Etapa más lenta en un mecanismo de reacción (*sección 12.9*).

Pérdida de ánodo Oxidación metálica sencilla de un metal que se corroe al instante debido a una reacción menor (*sección 17.11*).

Periodo Renglón de elementos en la tabla periódica (*sección 1.3*).

Peróxido Compuesto binario que contiene oxígeno en el estado de oxidación 1^- (*sección 18.10*).

Petróleo Mezcla compleja de sustancias orgánicas, principalmente hidrocarburos (*sección 8.12*).

pH Logaritmo negativo base 10 de la concentración molar del ion hidronio (*sección 14.5*).

Picómetro (pm) Unidad común de longitud; 1 pm $= 10^{-12}$ m (*sección 1.7*).

Pila voltaica *véase* Celda galvánica (*sección 17.1*).

Plano de simetría Plano que atraviesa un objeto de tal forma que la mitad del objeto es como la imagen especular de la otra mitad (*sección 20.9*).

Polarizabilidad Facilidad con la cual la nube electrónica de una molécula se llega a distorsionar por un campo eléctrico cercano (*sección 10.2*).

Polímero Molécula grande formada por enlaces repetidos de muchas moléculas más pequeñas (*sección 23.15*).

Polipéptido Cadena hasta de 100 aminoácidos unidos por enlaces amida (*sección 24.2*).

Polisacárido Compuesto, como la celulosa, formado por muchos azúcares simples unidos entre sí (*sección 24.6*).

Porcentaje en masa Unidad de concentración; la masa de un componente dividida entre la masa total de la disolución y multiplicada por 100% (*sección 11.3*).

Potencial de celda (*E*) *véase* Fuerza electromotriz (*sección 17.3*).

Potencial estándar de electrodo *véase* Potencial estándar de reducción (*sección 17.4*).

Potencial estándar de celda ($E°$) Potencial de celda cuando reactivos y productos están en sus estados estándar (*sección 17.3*).

Potencial estándar de reducción El potencial estándar para una media celda de reducción (*sección 17.4*).

Precisión Se refiere a lo bien que varias mediciones independientes coinciden entre sí (*sección 1.11*).

Presión de vapor (P_{vap}) Presión parcial de un gas en equilibrio con el líquido (*sección 10.5*).

Presión osmótica Cantidad de presión necesaria para hacer que cese la ósmosis (*sección 11.8*).

Primera ley de la termodinámica La energía interna total de un sistema aislado es constante (*sección 8.3*).

Principio de Aufbau Conjunto de reglas que determinan el orden de llenado de orbitales con electrones en los átomos (*sección 5.12*).

Principio de exclusión de Pauli En un átomo no puede haber dos electrones con los mismos números cuánticos (*sección 5.10*).

Principio de incertidumbre de Heisenberg Nunca se podrán conocer al mismo tiempo la posición y la velocidad de un electrón más allá de cierto grado de precisión (*sección 5.6*).

Principio de Le Chatêlier Si se aplica una perturbación a una mezcla de reacción en equilibrio, la reacción se desplaza en la dirección que minimice la perturbación (*sección 13.6*).

Proceso básico del oxígeno Método para purificar el hierro y convertirlo en acero (*sección 21.3*).

Proceso Bayer Purificación de Al_2O_3 tratando bauxita con NaOH acuoso caliente (*secciones 18.9, 21.2*).

Proceso de contacto Proceso industrial para fabricar ácido sulfúrico a partir de azufre (*sección 19.13*).

Proceso de Hall-Heroult Método industrial para producir aluminio por electrólisis de una mezcla fundida de óxido de aluminio y criolita (*sección 17.13*).

Proceso de reformación de hidrocarburo con vapor de agua Método industrial importante para producir hidrógeno a partir de metano (*sección 18.3*).

Proceso espontáneo Proceso que se efectúa por sí mismo, es decir, sin influencia externa continua (*sección 8.13*).

Proceso Mond Método químico para purificar níquel a partir de su mineral (*sección 21.2*).

Proceso no espontáneo Proceso que requiere un suministro continuo de energía para verificarse (*sección 8.13*).

Proceso Ostwald Proceso industrial para fabricar ácido nítrico a partir de amoniaco (*sección 19.10*).

Producto intermediario de reacción Especie que se forma en un paso de un mecanismo de reacción y se consume en un paso siguiente (*sección 12.8*).

Producto iónico (PI) Número definido de la misma forma que K_{ps}, con la excepción de que las concentraciones en la ecuación del PI no necesariamente tienen valores de equilibrio (*sección 15.13*).

Propiedad Cualquier característica que se puede usar para describir o identificar a la materia (*sección 1.4*).

Propiedad coligativa Propiedad que sólo depende de la cantidad de soluto disuelto y no de la identidad química del soluto (*sección 11.5*).

Propiedad extensiva Propiedad cuyo valor depende de la cantidad de la muestra (*sección 1.4*).

Propiedad física Característica que se puede determinar sin cambiar la composición química de una muestra (*sección 1.4*).

Propiedad intensiva Propiedad cuyo valor no depende la cantidad de la muestra (*sección 1.4*).

Propiedad química Característica que causa un cambio en la composición química de una muestra (*sección 1.4*).

Protección catódica Técnica para proteger un metal contra la corrosión, conectándolo con un segundo metal que se oxida con más facilidad (*sección 17.11*).

Proteína Polímero biológico constituido por muchos aminoácidos unidos entre sí para formar una cadena larga (*sección 24.2*).

Protón Partícula atómica fundamental con carga positiva en el núcleo de los átomos (*sección 2.4*).

Puente de hidrógeno Fuerza intermolecular de atracción entre un átomo de hidrógeno unido a un átomo electronegativo de O, N o F, y un par de electrones no compartidos de un átomo electronegativo cercano (*sección 10.2*).

Puente de sal Tubo que contiene un gel separado por una disolución con un electrolito inerte que conecta los dos lados de una celda electroquímica (*sección 17.1*).

Punto crítico Combinación de temperatura y presión más allá de las cuales un gas no se puede licuar (*sección 10.11*).

Punto de ebullición Temperatura a la que coexisten líquido y vapor en equilibrio (*sección 10.4*).

Punto de ebullición normal Temperatura a la que se efectúa la ebullición cuando hay exactamente una atm de presión externa (*secciones 10.5, 10.11*).

Punto de equivalencia En una titulación, punto en el que se han mezclado entre sí cantidades estequiométricamente equivalentes de reactivos (*sección 15.5*).

Punto de fusión Temperatura a la cual coexisten sólido y líquido en equilibrio (*sección 10.4*).

Punto normal de fusión Temperatura a la cual se efectúa la fusión cuando la presión externa es exactamente de una atm (*sección 10.11*).

Punto triple Combinación única de presión y temperatura a la cual coexisten en equilibrio las fases gaseosa, líquida y sólida (*sección 10.11*).

Quelante Ligante polidentado (*sección 20.6*).

Quelato Compuesto cíclico formado por un átomo de metal y un ligante polidentado (*sección 20.6*).

Química Estudio de la composición, las propiedades y las transformaciones de la materia (*capítulo 1*).

Química nuclear Estudio de las propiedades y reacciones de los núcleos atómicos (*capítulo 22*).

Química orgánica Estudio de los compuestos de carbono (*capítulo 23*).

Química verde Conjunto de lineamientos que describe reacciones y prácticas químicas benignas para el ambiente (*Interludio del capítulo 4*).

Quiral Que tiene estereoisómeros (*secciones 20.9, 24.3*).

Radiación alfa (α) Tipo de emisión radiactiva; un núcleo de helio (*secciones 2.4, 22.2*).

Radiación beta (β) Tipo de emisión radiactiva formada por electrones (*sección 22.2*).

Radiación electromagnética Energía radiante (*sección 5.2*).

Radiación gamma (γ) Tipo de emisión radiactiva formada por una corriente de fotones de alta energía (*sección 22.2*).

Radiación infrarroja Radiación electromagnética con longitudes de onda en el intervalo de 750 nm a 0.1 mm (*sección 5.2*).

Radiación ionizante Radiación que saca a un electrón de una molécula y la ioniza (*sección 22.8*).

Radiación ultravioleta Radiación electromagnética con longitudes de onda en el intervalo de 10 a 400 nm (*sección 5.2*).

Radiactividad Emisión espontánea de radiación que acompaña a una reacción nuclear (*sección 22.2*).

Radioisótopo Isótopo radiactivo (*sección 22.2*).

Radionúclido Núcleo radiactivo (*sección 22.2*).

Rayo catódico Brillo visible emitido cuando se aplica un potencial eléctrico entre dos electrodos dentro de una cámara al vacío (*sección 2.3*).

Rayo cósmico Haz de partículas energéticas, principalmente protones, que proceden del espacio interestelar (*sección 22.8)*.

Rayos X Radiación electromagnética con longitudes de onda en el intervalo de 0.01 a 10 nm (*sección 5.2*).

Reacción bimolecular Reacción elemental, resultado de una colisión entre dos moléculas de reactivo (*sección 12.8*).

Reacción de adición Reacción orgánica en la que un reactivo se adiciona al enlace múltiple de otro reactivo no saturado, con lo que se forma un producto saturado (*sección 23.10*).

Reacción de desplazamiento de agua-gas Método para preparación industrial de H_2 por reacción de CO con H_2O (*sección 18.3*).

Reacción de desplazamiento de gas Reacción de CO con H_2O para producir hidrógeno (*sección 18.3*).

Reacción de dismutación Reacción en la que una misma sustancia se oxida y también se reduce (*sección 18.10*).

Reacción de neutralización *véase* Reacción de neutralización ácido-base (*secciones 4.5, 15.1*).

Reacción de neutralización ácido-base Proceso en el que un ácido reacciona con una base para formar agua más un compuesto iónico llamado sal (*secciones 4.5, 15.1*).

Reacción de orden cero Reacción cuya velocidad permanece constante y es independiente de las concentraciones de los reactivos (*sección 12.7*).

Reacción de oxidación-reducción (redox) Proceso en el que uno o más electrones se transfieren entre los participantes de la reacción (*secciones 4.1, 4.6*).

Reacción de precipitación Reacción en la que se forma un precipitado sólido insoluble y se separa de la disolución (*sección 4.4*).

Reacción de primer orden Reacción cuya velocidad depende de la concentración de un solo reactivo elevada a la primera potencia (*sección 12.4*).

Reacción de segundo orden Reacción cuya velocidad depende de la concentración de un solo reactivo elevada al cuadrado, o a las concentraciones de dos reactivos diferentes, cada una elevada a la primera potencia (*sección 12.6*).

Reacción de sustitución Reacción orgánica en la que un grupo es sustituido por otro, en especial en anillos aromáticos (*sección 23.11*).

Reacción elemental Etapa química individual en un mecanismo de reacción (*sección 12.8*).

Reacción en cadena Reacción autosostenida cuyo producto inicia otras reacciones (*sección 22.6*).

Reacción nuclear Reacción que cambia a un núcleo atómico (*sección 22.1*).

Reacción química Transformación de una sustancia en otra (*sección 2.7*).

Reacción redox Reacción de oxidación-reducción (*sección 4.6*).

Reacción secundaria Proceso de transferencia de protones distinto al principal en una reacción ácido-base (*sección 14.9*).

Reacción termolecular Reacción elemental que resulta de choques entre tres moléculas de reactivo (*sección 12.8*).

Reacción unimolecular Reacción elemental que implica a una sola molécula de reactivo (*sección 12.8*).

Reactivo limitante Reactivo que está presente en una cantidad que controla hasta dónde se completa una reacción (*sección 3.6*).

Redondeo Eliminación de dígitos para conservar sólo la cantidad correcta de cifras significativas en un cálculo (*sección 1.12*).

Reducción Ganancia de uno o más electrones por una sustancia (*sección 4.6*).

Reductor Sustancia que causa una reducción al donar un electrón (*sección 4.7*).

Refinación de zona Técnica de purificación en la que un calentador funde una zona angosta en la parte superior de una barra de algún material y después baja lentamente por la barra arrastrando con ella las impurezas (*sección 19.7*).

Regla de Hund Si están disponibles dos o más orbitales degenerados, un electrón entra en cada uno hasta que todos están a medio llenar (*sección 5.12*).

Regla del octeto Los elementos de los grupos representativos tienden a participar en reacciones que los dejan con ocho electrones de valencia (*sección 6.8*).

Rendimiento Cantidad de producto formada en una reacción (*sección 3.5*).

Rendimiento porcentual Cantidad de producto que en realidad se forma en una reacción, dividida entre la cantidad teóricamente posible y multiplicada por 100% (*sección 3.5*).

Replicación Proceso por el cual se obtienen copias idénticas de ADN (*sección 24.13*).

Respiración Proceso de aspirar y usar oxígeno para reacciones redox biológicas (*sección 4.12*).

Sal Compuesto iónico formado en una reacción de neutralización ácido-base (*sección 4.1*).

Saponificación Hidrólisis de un éster, catalizada por una base, para formar un ácido carboxílico y un alcohol (*sección 23.14*).

Segunda ley de la termodinámica En cualquier proceso espontáneo, la entropía total de un sistema y de sus alrededores siempre aumenta (*sección 16.6*).

Semiconductor Material cuya conductividad eléctrica es intermedia entre la de un metal y la de un aislante (*sección 21.5*).

Semiconductor tipo *n* Semiconductor dopado con una impureza que tenga más electrones que los necesarios para enlazarse (*sección 21.5*).

Semiconductor tipo *p* Semiconductor dopado con una impureza que tiene menos electrones que los necesarios para enlazarse (*sección 21.5*).

Semimetal Elemento adyacente a la línea escalonada entre metales y no metales (*sección 1.4*).

Serie de actividades Lista de elementos en orden de la capacidad reductora en disolución acuosa (*sección 4.8*).

Serie espectroquímica Lista de ligantes por orden creciente de desdoblamiento del campo cristalino (*sección 20.12*).

Serie radiactiva Secuencia de desintegraciones nucleares que llevan, en último término, a un producto no radiactivo (*sección 22.4*).

Silicato Compuesto iónico que contiene oxoaniones de silicio y cationes como Na^+, K^+, Mg^{2+} o Ca^{2+} (*sección 19.7*).

Sinterización Proceso en el que las partículas de un polvo se "sueldan" entre sí sin fusionarse por completo (*sección 21.8*).

Sistema internacional de unidades (SI) Las siete unidades básicas, junto con otras derivadas de ellas, que se usan en todas las mediciones científicas (*sección 1.5)*.

Sitio activo Pequeña región tridimensional de una enzima con la forma específica necesaria para unirse al sustrato y catalizar la reacción apropiada (*Interludio del capítulo 12*).

Sobrevoltaje Voltaje adicional al calculado para una reacción electrolítica (*sección 17.12*).

Sólido amorfo Sólido cuyas partículas constitutivas están dispuestas al azar; no tiene estructura ordenada de largo alcance (*sección 10.6*).

Sólido cristalino Sólido cuyos átomos, iones o moléculas tienen un arreglo ordena-

do que se extiende a gran distancia (*sección 10.6*).

Sólido de red covalente Sólido cuyos átomos están unidos entre sí por enlaces covalentes en un arreglo tridimensional gigantesco (*secciones 10.6, 10.10*).

Sólido iónico Sólido cuyas partículas componentes son iones ordenados en un arreglo tridimensional regular unidos por enlaces iónicos (*secciones 2.8, 6.6*).

Sólido metálico Sólido formado por átomos de un metal, cuyos cristales tienen propiedades metálicas tales como conductividad eléctrica (*sección 10.6*).

Sólido molecular Sólido donde las partículas que lo forman son moléculas unidas por fuerzas intermoleculares (*sección 10.6*).

Solubilidad Cantidad de una sustancia que se disuelve en un volumen dado de disolvente a determinada temperatura (*secciones 4.4, 11.4*).

Soluto Sustancia disuelta en una disolución (*sección 11.1*).

STM Microscopio de barrido y filtración cuántica que se usa para obtener imágenes de superficies con resolución atómica (*Interludio del capítulo 2*).

Subnivel Agrupamiento de orbitales por el mismo juego de números cuánticos y momentos angulares (*sección 5.7*).

Sublimación Conversión directa de un sólido a un vapor sin que intervenga un estado líquido (*secciones 8.7 y 10.4*).

Superconductor Material que pierde toda resistencia eléctrica por debajo de cierta temperatura (*sección 21.7*).

Superóxido Compuesto binario con oxígeno en el estado de oxidación $-1/2$ (*sección 18.10*).

Suspensión Mezcla homogénea que contiene partículas mayores que unos 1000 nm de diámetro, visibles con un microscopio de poco aumento (*sección 11.1*).

Sustrato Compuesto sobre el que actúa una enzima (*Interludio del capítulo 12*).

Tabla periódica Tabla de los elementos ordenados por número atómico creciente, de manera que los elementos en determinado grupo tengan propiedades químicas semejantes (*sección 1.3*).

Temperatura Medida de la energía cinética del movimiento molecular (*sección 8.2*).

Temperatura de transición de superconducción (T_c) Temperatura por debajo de la cual un superconductor pierde toda su resistencia eléctrica (*sección 21.7*).

Temperatura y presión estándar $T = 273.15$ K y $P = 1$ atm (*sección 9.3*).

Tensión superficial Resistencia de un líquido a extenderse y a aumentar el área de su superficie (*sección 10.3*).

Teoría Explicación consistente de observaciones conocidas (*sección 1.1*).

Teoría cinético-molecular Teoría que describe el comportamiento cuantitativo de los gases (*sección 9.6*).

Teoría de bandas Teoría de orbitales moleculares aplicada a los metales (*sección 21.4*).

Teoría de las colisiones Modelo de acuerdo con el cual las reacciones bimoleculares suceden cuando dos moléculas de reactivo, orientadas en forma adecuada, se unen en una colisión suficientemente energética (*sección 12.11*).

Teoría de orbitales moleculares Descripción mecánico-cuántica de los enlaces, en la que los electrones ocupan orbitales moleculares que pertenecen a toda la molécula, no a un átomo individual (*sección 7.13*).

Teoría del campo cristalino Modelo que considera que los enlaces en los complejos metálicos se deben a las interacciones electrostáticas, además de considerar el efecto de las cargas de ligantes sobre las energías de los orbitales *d* del ion metálico (*sección 20.12*).

Teoría del enlace valencia Descripción mecánico-cuántica de los enlaces, que representa la formación de un enlace covalente como el traslape de dos orbitales atómicos, cada uno de los cuales contiene un electrón (*sección 7.10*).

Tercera ley de la termodinámica La entropía de una sustancia cristalina perfectamente ordenada a 0 K es cero (*sección 16.4*).

Termodinámica Estudio de la interconversión de calor y otras formas de energía (capítulo *16*).

Termoquímica Estudio de los cambios de energía en forma de calor que se efectúan durante las reacciones (capítulo *8*).

Termosfera La región de la atmósfera de 85 a 120 km sobre la superficie terrestre (*sección 9.9*).

Titulación Procedimiento para determinar la concentración de una disolución (*sección 3.10*).

Titulación redox Procedimiento para determinar la concentración de un agente oxidante o reductor (*sección 4.11*).

Tostación Proceso metalúrgico que consiste en calentar un mineral en aire (*sección 21.2*).

Trabajo (w) Producto de la distancia (d) recorrida por la fuerza (F) que se opone al movimiento (*sección 8.4*).

Traducción Proceso por el que el ARN forma las proteínas (*sección 24.13*).

Transcripción Proceso por el cual se transfiere la información en el ADN hacia el ARN, y éste la decodifica (*sección 24.13*).

Transistor Dispositivo semiconductor que controla y amplifica señales eléctricas (*sección 21.6*).

Transmutación nuclear Transformación de un elemento en otro por una reacción nuclear (*sección 22.7*).

Triacilglicerol Triéster de glicerol (1,2,3-propanotriol) con una cadena larga de ácidos carboxílicos (*sección 24.10*).

Triple enlace Enlace covalente formado cuando se comparten seis electrones entre átomos (*sección 7.5*).

Troposfera Región de la atmósfera de 0 a 20 km por encima de la superficie terrestre (*sección 10.11*).

Unidad fórmula Unidad (átomo, ion o molécula) que corresponde a determinada fórmula (*sección 3.1*).

Unidad de masa atómica (uma) Unidad conveniente de masa; 1/12 de la masa de un átomo de $^{12}_{6}C$ (*sección 2.6*).

Velocidad de reacción Aumento de concentración de un producto por unidad de tiempo, o la disminución de concentración de un reactivo por unidad de tiempo (*sección 12.1*).

Velocidad inicial Velocidad instantánea al principio de una reacción (*sección 12.1*).

Velocidad instantánea Velocidad de una reacción en un momento determinado (*sección 12.1*).

Vida media ($t_{1/2}$) Tiempo necesario para que la concentración de un reactivo disminuya a la mitad de su valor inicial (*sección 12.5*).

Viscosidad Medida de la resistencia de un líquido a fluir (*sección 10.3*).

Voltaje de celda *véase* Fuerza electromotriz (*sección 17.3*).

Volumen Cantidad de espacio que ocupa un objeto (*sección 1.9*).

Volumen molar estándar Volumen de un mol de un gas a 0 °C y un atm de presión; 22.414 L (*sección 9.2*).

Índice

Las referencias que aparecen en negritas corresponden a las páginas donde se definen los términos en cuestión.

A

Absorbencia, 845
Aceites, 998-1000
Acero, 867
  producción de, 748, 870-872
Acetaldehído (etanal), 962
Acetamida, 241
Acetaminofeno, 67, 266, 965
Acetato, 57, 112
  de etilo, 311, 392, 435, 492
  de pentilo, 964
  isopentílico, 103
Acetil coenzima A (acetil CoA), 981
Acetileno (etino), 308, 683, 954
  calor estándar de formación, 292, 294
  energía libre estándar de formación, 667
  enlaces entre carbonos, 938-939
  entropía molar estándar, 658
  hibridación *sp*, 255
Acetona (propanona), 359, 397, 435, 774, 961-962
Acetonitrilo, 490
Ácido(s), **52**, 543. *Véase también* pH
  acético (ácido etanoico), 115, 249, 543, 558, 965
    como ácido débil, 547, 594
    disociación de, 109
    energía libre estándar de formación, 667
    entropía molar estándar, 658
    estructura del, 63, 393, 536, 564, 963
  acetilsalicílico, 558
  acuosos, 822-823
  ascórbico (vitamina C), 92, 269, 543, 558, 639, 970
  aspártico, 984
  benzoico, 434, 558, 682, 963
  binarios, 577
  bórico, 640
  bromhídrico, 59, 115-116, 547, 559
  butanoico, 963
  caproico, 95
  carbónico, 565-566, 577, 780
  carboxílicos, 951, 961-**963**
  cianhídrico, 558
  cítrico, 93, 313, 543, 644
    ciclo del, 981
  clorhídrico, 52, 59, 85-86, 115, 547
    en el jugo gástrico, 543
    usos del, 212
clórico, 59
cloroso, 59, 802
comunes, 108, 115
conjugado, **544**
de Arrhenius, 543-545
de Brønsted-Lowry, 543-546
de Lewis, 579-581, 776
débiles, **114**, **547**, 548, 772
  equilibrios en disoluciones de, 557-564
  porcentaje de disociación, 564-565, 605
desoxirribonucleico (ADN), 361, **1001**-1003
  apareamiento de bases en el, 1004-1005
  dactiloscopia, 1008
  replicación del, 1005-1006
  transcripción del, 1006
difosfórico, 795
diprótico, **555**
  cálculo del pH y concentraciones en equilibrio, en una disolución de, 566
elaídico, 1000
esteárico, 963, 999
etanoico. *Véase* Ácido acético
fluorhídrico, 115, 547, 558-559
fórmico, 558, 640
fosfórico, 52, 59, 115, 565, 770, 794-795
fosforoso, 794
fuertes, **114**, **547**-548
  pH en disoluciones, 555-557
fuerza de un, 546-549
  factores que afectan la, 576-579
glutámico, 984
grasos, 981, **998**-999
hálico, 802
haloso, 802
hipocloroso, 59, 558, 577
hipohaloso, 802
-ico, 58-59
láctico, 65, 502, 588
linoleico, 999-1000
linolénico, 999
metaperyódico, 802-803
mirístico, 999
monopróticos, **555**
muriático, 114
muy débiles, 548
nítrico, 52, 115, 482, 547, 788, 790-791
  calor estándar de formación, 292
  contaminación atmosférica y, 339, 530, 582-583
  estructura del, 577
  lluvia ácida y, 582
  oxianión, 59
nitroso, 59, 545, 547, 788, 790
nomenclatura de los, 58-59
nucleicos, **1001**-1003
  ADN, **1001**-1005
  ARN, **1001**-1003
  herencia y, 1005-1007
-oico, 951
oleico, 999
ortofosfórico, 795
-oso, 58
oxálico, 104, 134, 520, 565, 588
oxaloacético, 269
palmítico, 999
paraperyódico, 802-803
perclórico, 59, 115, 547, 802
perhálico, 802
pirofosfórico, 795
polifosfóricos, **795**-796
polimetafosfórico, 795
polipróticos, **565**-568
reacciones de neutralización y, 114-116
ribonucleico (ARN), **1001**-1003
  mensajero, 1007
  traducción y, 1005, 1007
  transcripción y, 1005-1006
  transferencia, 1007
sales y, 572-576
succínico, 145
sulfúrico, 52, 547
  como producto químico, 770
  constante de disociación, 565
  disociación, 114-115
  estructura del, 567, 577
  lluvia ácida, 339, 800-801, 868-869
  obtención del, 797
  oxianión, 59
sulfuroso, 59, 565
trifosfórico, 795
yodhídrico, 547
yódico, 802
Acrilán, 967
Acrilonitrilo, 268
Actínidos, 5-6, 813
Actinio, 813
Adenina, 1001
Adenosín
  difosfato (ADP), 981
  trifosfato (ATP), 376, 981-982
ADN. *Véase* Ácido desoxirribonucleico
Adrenalina, 49

Adsorción, 481
Aducto de ácido-base, 580
Afinidad electrónica (E_{ae}), **192**-194
  de elementos del grupo 7A, 210
  electronegatividad y, 228
Agua
  adición de alquenos, 955
  calor específico del, 287
  calor estándar de formación, 292
  calores de fusión y de vaporización, 368
  capacidad calorífica molar, 287
  como fuente de hidrógeno, 740
  congelación del, 300-301, 366
  constante
    de producto iónico para el, **550**
    molal de disminución del punto de congelación, 421
    molal de elevación del punto de ebullición, 421
  curva de calentamiento para el, 366-367
  de mar, 759
  densidad del, 16
  diagrama de fases, 386
  disociación del, 549-551
  dura, 760
  electrólisis del, 718
  energías libres estándar de formación, 667
  enlaces de, 252-253, 362
  entalpía y, 300-301
  entropía molar estándar, 658
  estructura del, 47, 70, 243, 744, 758-760
  forma de la molécula de, 244-245
  metales alcalinos y, 203-204
  metales alcalinotérreos y, 208
  momento dipolar, 355
  potable, purificación del, 759
  presión de vapor del, 370
  propiedades del, 739
  punto de ebullición del, 370-371
  reactividad del, 760-761
  regia, 791
  tensión superficial del, 364
  viscosidad del, 364
Aire
  abundancia de elementos del grupo 8A en el, 214
  calor específico del, 287
  capacidad calorífica molar, 287
  composición del, 316
  densidad del, 16
Aislantes eléctricos, 875, 885
-al, 951, 961
Alanina, 63, 615, 983-984, 986-987
Alcalino, 204
Alcanfor, 421
Alcanos, **939**-941, 951
  de cadena ramificada, **940**, 944-445
  de cadena recta, **940**, 944
  nomenclatura de los, 944-947
  reacciones de los, 949-950
Alcohol(es), 951, **958**-959
  de grano, 959
  de madera, 958-959
  etílico, 17, 25, 48, 81, 296, 346, 400, 421, 941
  isopropílico, 65, 311, 959
Aldehídos, 951, **961**-962
Aldosas, 993
Aleaciones, **867**
Aleno, 256
Almidón, 996-997
Alótropos, **384**, 798
Alqueno(s), 951-954
  polímeros de, 967
  reacciones de los, 954-955
Alquinos, 951-954
  reacciones de los, 954-955
Alrededores, 276
Altitud, respiración a gran, 532
Alto horno, **870**-871
Alúmina, 887-888, 890
Aluminio, 208-210, 771, 774, 865
  calor específico del, 287
  capacidad calorífica molar, 287
  cloruro de, 53
  configuración electrónica del, 171
  ductilidad del, 872
  energías de ionización del, 191
  estado de oxidación del, 820
  hidróxido de, 620, 628-629
  óxido de, 720-721
    anodizado, 725
  primeras tablas periódicas y, 148
  producción de, 720-721, 751-752, 870
  propiedades del, 209
  reactividad del, 209
  símbolo del, 3
Aluminosilicatos, **783**, 866
Aluminotermia, 69
Amatista, 373
Americio *241*, 922
-amida, 951
Amida, 204, 951
  enlaces de, 983
Amidas, 961-962, **964**-965
Amilasa, 484
Amilopectina, 997
Amilosa, 997
-amina, 951, 960
Aminas, 390, 568, 572, 951, **960**
Aminoácidos, 981, **983**-986
  ácidos, 984
  alfa, 983
  básicos, 984
  C-terminal, **988**
  esenciales, 984-985
  lateralidad y, 986-988
  neutros, 984
  N-terminal, **988**
Amina, 832
Amoniaco, 115, 543, 770
  aminas y, 960
  calor
    de fusión del, 368
    de vaporización del, 368
    estándar de formación, 292
  como hidruro covalente, 744
  constante de disociación básica del, 568
  energías libres estándar de formación, 667
  enlaces de, 252-253
  entropía molar estándar, 658
  estructura del, 47, 243
  forma del, 244-245
  metales alcalinos que reaccionan con el, 204-205
  momento dipolar de, 355
  proceso Haber y producción de, 289, 516-519, 521-522, 524-525, 527, 648, 665, 741, 788-789
Amonio, 57
  ion, 51, 56, 112
    cargas formales, 241
  perclorato de, 802
Ampere (A), 10
Amplitud, 150-**151**
Anabolismo, **980**-982
Análisis
  cualitativo, 632-633
  de errores, 20
  de proteína, electroforesis, 634-635
  elemental, 93-96
Anestésico, inhalado, 342-343
Anfoterismo, solubilidad y, 628-629
Anfótero(s), **629**
  hidróxidos, 751
  óxidos, 751
Angiotensina II, 988-989
Anhídrido(s), 751
  básicos, 751
  de ácido, 751
  fosfórico, 981
Anilina, 568, 588, 639, 960
Anión(es), **50**
  básicos, 575-576
  carboxilato, **963**
  -cationes de no metales de los grupos representativos, 53
  celdas galvánicas y, 690
  hidróxido, 52
  metalato, 833

no metales de los grupos representativos, 53
solubilidad y, 112
Anisol, 240
-ano, 944, 951
Anodizado, 725
Ánodo, 37, **689**-690
baterías de litio y, 712
corrosión y, 714
de sacrificio, 716
lodo anódico, 722
Antimonio, 4, 9, 771, 787, 912
Antiprotón, 676
Apatitas, 791
Aquiral, **841**
Arco iris, 152
Arena, 385-386
Areno (aromático), 951
Arginina, 984
Argón, 8, 213
configuración electrónica del, 171
descubrimiento del, 149
electrones de valencia, 815
propiedades del, 214
reacción del, 215
símbolo del, 3
usos del, 214
Aristóteles, 33
ARN. *Véase* Ácido ribonucleico
de transferencia (tARN), 1007
mensajero (mARN), 1007
Aromático, **956**
Arrabio, 871
Arreglos de empaquetamiento, 376-382
Arrhenius, Svante, 114
Arsénico, 4, 9, 771, 787
trióxido de, 25
Arte electroquímico, 725
Asbesto, 783-784
Asparagina, 984
Aspartame, 270, 1011
Aspirina, 25, 79, 271, 956, 964
Ástato (o astato), 8-9, 210-211, 771, 911
Atmósfera (atm), **317**
terrestre, 338-341
-ato, 56, 58, 833
Átomo(s), 33, **35**
cálculo del número de, en una celda unitaria, 380
configuraciones electrónicas, 169-172
asignación, 174
identificación, 174-175
donadores, **827**
estructura de un, 37-39
electrones, 37-39
protones y neutrones, 39-41
métodos de visualización, 60-61
modelo de un, 156, 158-159
niveles orbitales de energía, 168-169
números de oxidación de los, 118
símbolos químicos y, 72-73
Aurora boreal, 463
Azúcar invertido, 996
Azufre, 2, 771, 797-801
combustión del, 37, 750
compuestos de, 799-801
dióxido de, 243-244, 339, 582-583, 799-800
hexafluoruro de, 247
propiedades del, 796
rómbico, 798
símbolo del, 3-4, 9
tetrafluoruro de, 55, 236, 246
tetróxido de, 269
trióxido de, 582, 799
Azul de bromotimol, 553

B

Balances, 12
Balard, A. J., 211
Balmer, Johann, 153
Banda(s)
de conducción, 877
prohibidas, 877-878
Bario, 3-4, 7, 206-207
carbonato de, 620
cloruro de, 383
hidróxido de, 52, 115-116
nitrato de, 56
sulfato de, 621
Barómetro, 317-318
Barras de control, 920
Báscula romana, 12
Base(s), **52**, 543. *Véase también* pH
comunes, 108, 115
conjugada, **544**
de Arrhenius, 543-545
débiles, **115**
equilibrios en desoluciones de, 568-570
de Brønsted-Lowry, 543-546
de Lewis, 579-581
fuertes, **115**
pH en disoluciones de, 555-557
fuerza de las, 546-549
muy débiles, 548
reacciones de neutralización y, 114-116
sales y, 572-576
Baterías, 136, 687-692, 708-712
acumulador de plomo, 709-710
de litio y de ion litio, 711-712
de níquel-cadmio, 711
de níquel-hidruro metálico (NiMH), 711
pila seca, 710
Bauxita, 209
Becquerel (Bq), 924-925
Bednorz, J. Georg, 884-885
-benceno, 956
Benceno, 956-957
calor
de fusión del, 368
de vaporización del, 368
constante molar
de disminución del punto de congelación, 421
de elevación del punto de ebullición, 421
estructura del, 269, 310, 418, 683
forma de resonancia del, 956
fuerzas intermoleculares y, 359, 363
presión de vapor del, 427-428
tensión superficial del, 364
viscosidad del, 364
Bencina, 270
Benzaldehído, 956
Benzocaína, 964
Benzoquinona, 732
Berilia, 887-888
Berilio, 5, 7, 121, 170, 189-190, 206
Berilo, 206, 783
Berthelot, Marcellin, 649
Bi-, 57
Bicarbonatos, 780
Biocombustibles, 305-306
Biodiesel, 139, 305-306
Bioquímica, **979**
Bis-, 833
Bismuto, 787
Blanqueador doméstico, 78
Blanqueo, **136**
Bohr, Niels, 156
Boltzmann, Ludwig, 653
Bomba calorimétrica, 285-286
Boracina, 270
Boro, 9, 148, 170, 771-772, 774-776
carburo de, 888
compuestos de, 775-776
energía de ionización del, 189-190
en semiconductores, 879
halogenuros de, 775-776
hidruros de (boranos), 776
propiedades del, 209
símbolo del, 3
trifluoruro de, 580
Boyle, Robert, 33
Bragg, William H., 375-376
Bragg, William L., 375-376
Bromo, 4-5, 8-9, 117, 761, 950
abundancia y usos del, 211
adición a alquenos, 955
como molécula diatómica, 48
pentafluoruro de, 249
propiedades del, 210
símbolo del, 3

trifluoruro de, 235
vapor de, 369
1-butanol, 404
2-butanona, 962
Bromobenceno, 956
Bromometano, 465-466
Bronce, 867
Brønsted, Johannes, 544
Bureta, 15, 89
Butano, 225, 298, 311, 359, 940-941, 946
Butanotiol, 104
Buteno, 952-953
Butilo, 946
sec-butilo, 946
ter-butilo, 946
cloruro de, 540
Butino, 954

C

Cadenas laterales, 983-984
Cadmio, 813
Cafeína, 102
Cal, 555, 770
Calcio, 4-5, 7, 815
abundancia y usos del, 207
bromuro de, 53
carbonato de, 339, 506-507, 582-583, 620, 624, 658, 667
carburo de, 781
configuración electrónica del, 171
fluoruro de, 619
hidróxido de, 115
hidruro de, 743
oxalato de, 618
óxido de, 658, 667
propiedades del, 206
símbolo del, 3
sulfito de, 583
Calculadoras, 19
Cálculos
conversión de una unidad a otra, 21-24
estimación del resultado de los, 22
Calentamiento
curva de, 366-367
global, 339-340
Caliza, 330, 870
Calor, **275**
de combustión, **296**-298
de disolución, **402**-403
de fusión, 283, 367, 368
de reacción, **281**, 284
de sublimación, 284
de vaporización, 283, 367, 368
ecuación de Clausius-Clapeyron y, 372
para un disolvente puro, 415, 421
específico, **287**-288
estándar de formación, **292**-294
Caloría (Cal), 274
Calorimetría, 285-286, 288
Calorímetro, 285-286
Cambio(s)
de energía, 274-278
afinidad electrónica y, 192-193
durante reacciones nucleares, 915-918
enlaces iónicos y, 195
libre, **301**, 365, 401, 659, 663-667, 669-671, 694-695, 706, 716, 981-982
medición de, 277
netos, 195
proceso de disolución y, 400-404
de entalpía, **281**-283
calor estándar de formación y, 292-294
ley de Hess y, 289-291
de estado, 364-368
físico, entalpías del, 283-284
químico, entalpías del, 284
Candela (cd), 10
Cantidad
de gas, volumen y, 322-324
de sustancia, 10
Capacidad
calorífica (*C*), **286**-289, 657
molar (C_m), **287**, 366
reguladora, 603-**604**
Carbohidratos, **993**-994
disacáricos, 996-997
lateralidad de, 994-995
monosacáridos, **993**, 995
nomenclatura de los, 53
polisacáridos, **993**, 996-997
Carbón, 297
gasificación del, 583
vegetal, 778
Carbonatos, 57, 780-781, 867
Carbonilo, 832
grupos, **961**
Carbono, 3-5, 9, 148, 384-385, 771, 776
átomos de, 41-42
carbonatos, 780-781
carburos, 781
catorce, 904, 908, 926-927
compuestos de, 779-781
dióxido de, 55, 779-780
atmosférico, 340
calor estándar de formación, 292
carbonatación, 412
diagrama de fases del, 387-388
en aire, 315
energía libre estándar de formación, 667
entropía molar estándar, 658
estructura del, 233
forma del, 243
momentos dipolares y, 355
disulfuro de, 395
fibra de, 892
masa atómica del, 43-44
monóxido de, 55, 292, 654, 667, 779
nanotubos de, 778
negro de humo, 778
óxidos de, 779-780
química orgánica y, 937
símbolo del, 3
tetravalente, 937
Carboxihemoglobina, 779
Carga(s)
formales, **240**-242
nuclear (*Z*)
efectiva (Z_{ef}), 169, 177, 187, 771, 815, 818
parciales, 226-227
Carnalita, 202
Carvona, 263-264
Catabolismo, **980**-982
Catálisis, 477-481
enzimática, 484-485
Catalizador, **477**
efecto, sobre el equilibrio, 526-528
heterogéneo, **481**-483
homogéneo, **481**-483
Catión(es), **50**
ácidos, 575-576
alilo, 269
celdas galvánicas y, 690
del grupo 1A, 187
del grupo 2A, 187
del grupo I, 632
del grupo II, 632-633
del grupo III, 633
del grupo IV, 633
del grupo V, 633
de metales de los grupos representativos, 53
metálicos, 632-633
solubilidad y, 112
Cátodo, 37, **689**-690
corrosión y, 714
Cavendish, Henry, 737
Celda(s)
cúbica, **378**-380, 873
de combustible, 712-713
Downs, 719, 722
electrolíticas, **687**, 716
electroquímicas, 687
fotovoltaicas (solares), 880, 883-884
galvánicas (voltaicas), 687-699, 708-712
unitarias, en sólidos cristalinos, **378**-382
Celulosa, 996
Cemento, 506
Centi-, 11
Centímetro (cm), **12**
cúbico (cm^3), **15**
Cerámica(s), 885, **887**-891
avanzada, 865-866, **887**

óxidos cerámicos, 887-888
no óxidas, 887-888
Cero absoluto, 12, 322
Cesio, 7, 201-204
Cetonas, 951, **961**-962, 993
Cetosas, 993
Chalcopirita, 825
Chip de microprocesador, 884
Cianuro, 57, 780-781
Cicloalcanos, **947**-949
Ciclo Born-Haber, **196**-197, 205-206
Ciclobutano, 948
Ciclohexano, 268, 948
Ciclohexanol, 958
Ciclohexanona, 962
Ciclopentano, 948
Ciclopropano, 454, 541, 948
Cifras significativas, **18**-19
cálculos usando, 20-21
conversión de unidades usando, 23-24
Cinabrio, 866, 869
Cinamaldehído, 269
Cinc (o zinc), 813, 814, 815
configuración electrónica del, 171
estado de oxidación del, 821
galvanizado y, 715
propiedades del, 816-817
reducción del, 869
símbolo del, 3, 5
sulfuro de, 393
Cinética química, **439**
catálisis, 477-481
catalizadores, homogéneos y heterogéneos, 481-483
enzima, 484-485
ecuación de Arrhenius, **474**
uso de la, 475-477
equilibrio químico y, 528-530
leyes de velocidad, 444-446
determinación experimental de las, 446-451
para reacciones, 464-470
mecanismos de reacción, 461-464
orden de reacción, 444-446
reacciones de orden cero, 460-461
reacciones de primer orden, 451-457
ley de velocidad integrada, 451-454
vida media de, 455-457
reacciones de segundo orden, 457-460
velocidades de reacción, 439-444
temperatura y, 471-474
Circón, 782
Cisplatino, 82, 827, 837
Cisteína, 101, 984
Citosina, 100-101, 235, 1001
Clorato, 56-57, 59
sales de, 802
Clorito, 56-57, 59
Cloro, 4-5, 8, 50, 771
abundancia y usos del, 210-211
adición a alquenos, 955
agua y, 760
como molécula diatómica, 48
configuración electrónica del, 171
molécula del, 48, 227
producción de, 719-720, 770
propiedades del, 210
reacción con el sodio, 185-186
símbolo del, 3
Clorobenceno, 957
Cloroformo, 25, 211, 342, 347, 421
Clorofluorocarbonos (CFC), 340-341
Clorometano, 265, 354-355, 537, 938
Cloruro, 867
de etilo, 73-74, 309
de metileno, 211, 291
de trietilamonio, 960
férrico, 54
ferroso, 54
Cobalto, 814-816
60, 908, 922, 928
Cobre, 4-5, 813-815, 817, 825-826
calor específico del, 287
capacidad calorífica molar, 287
cloruro de, (I), 382-383
electrorrefinación y, 721-722
oxidación del, 819
producción de, 869
propiedades del, 816
reacción redox del, 122-123
refinación del, 870
símbolo del, 3
sulfato de, (II), pentahidratado, 826
superconductores cerámicos de óxido de, 887
usos del, 865
Cocaína, 973
Cociente de reacción Q_c, **509**-510, 630, 648, 702
estado de equilibrio y, 499
temperatura y, 471-474
Codeína, 569
Coeficientes, **70**
Coenzima A, 981
Colágeno, 989
Colesterol, 998, 1000-1001
Coloides, **399**
Color
de complejos de metales de transición, 844-846, 852
puntos cuánticos y, 893
Combustible(s)
biocombustibles, 305-306
biodiesel, 139, 305-306
celdas de, 687, **712**-713, 762
eficiencia de los, 296-298
fósiles, 296-298
nucleares, 336
Combustión, 34, **136,** 285-286
análisis de, 93-95
calor de, **296**-298
entalpía de, 296-298
Complejo(s)
activado, 472
cuadrados planos, 836-838, 846-848, 853-854
de alto espín, **847**
de bajo espín, **847**
de metales. *Véase* Compuestos coordinados
de metales de transición
color, 844-846
enlaces, 846-849
teoría del campo cristalino y, 849-854
lineal(es), 847
metálico
cuadrado plano, 827-828
octaédrico, 827-828
octaédricos, 837-838, 846-853
tetraédrico(s), 847, 853-854
de metal, 827-828
Composición porcentual, 90-93
Compuestos
aromáticos, 956-958
de coordinación (complejos de metales), 814, 827-828. *Véase también* Isómeros
color de, 844-846
enlaces en, 846-849
formas de, 827-828
ligantes, **827,** 829-831
nomenclatura de los, 831-835
teoría del campo cristalino y, 849-854
entre halógenos, 212-213
hidrogenados, estructuras electrónicas de puntos de, 232-235
inorgánicos, 779
iónicos binarios, 53-55
precipitación de, 629-631
moleculares binarios, nomenclatura, 55-56
no estequiométricos, **744**
orgánicos, 779
químicos, 44-**45**
composición de, 91
nomenclatura, 53-59
paso de nombres a fórmulas, 55
Concentración
alveolar mínima (CAM), **343**
de iones en disolución, 109
de líquido puro, 506, 618
de sólido puro, 506, 618
durante la descomposición térmica, 440-441
ecuaciones de equilibrio y, 506

efecto del ion común y, 598-599
en disoluciones, 84-86, 135
en mezclas en equilibrio, 518-521
equilibrio, 500, 511-516
unidades de, 404-409
voltaje de celda y cambios de, 703
Condensación, 365, 650
Condiciones de estado estándar, **664**
Conductividad eléctrica
de las disoluciones acuosas, 108-109
de los semiconductores, 878-879
Conductores metálicos, 875
Configuración
electrónica, **169**
anómala, 173
capa de valencia, 173-175
de átomos con varios electrones, 169-172
de estado basal, **170**-172, 174-175
de estado excitado, 251
de gas noble, 185-186, 199
de iones, 185-187
elementos de transición, 814-816
energías de ionización y, 189-192
propiedades periódicas y, 175-177
tabla periódica y, 173-175
Congelación, 365, 650
Constante
de disociación
de ácido (K_a), **557**-558, 565, 568, 574, 794
de base, **568,** 570-571
del agua, 739
de estabilidad, **625**
de Faraday, **694**
de formación (K_f), **625**
de Planck, 155, 157
de protonación de base, **568**
de Rydberg, 153
de velocidad, **444**
ley de velocidad y, 444, 447
método gráfico para determinar la, 452, 458
del producto iónico del agua (K_w), **550**
molal de depresión de punto de congelación, **420**-421
molal de elevación de punto de ebullición, **420**-421
Contador
de centelleo, 924
de Geiger, 923-924
Contaminación
del aire, 339, 498
lluvia ácida y, 582
térmica, 410
Contracción lantánida, **818**
Conversión de moles a gramos, 77, 91, 94
Convertidores catalíticos, 483
Coque, 136, 778
Corcho, densidad del, 16
Corriente eléctrica, 10
Corrosión, 107, **136, 714**-716
prevención de la, 715-716
Coulombs (C), 38
Criolita, 720-721
Cromato, 57
ion, 824
Cromo, 173, 813, 821-824, 869
51, 928
hidróxido de, (III), 823
Cromosomas, **1005**
Cuantizado, 155-156
Cuanto, **156**
Cuarzo, 373, 385, 783-784, 887
arena de, 46
vidrio de, 386
Cuerpo humano
abundancia relativa de los elementos en el, 4
densidad de grasa en el, 16
densidad de los músculos en el, 16
efectos de la radiación sobre el, 925-926
elementos de los grupos representativos en el, 769
fósforo en el, 791
hierro en el, 824
Curie (Ci), 924-925
Curie, Marie, 207
Curie, Pierre, 207
Curl, Robert F., Jr., 778
Curvas de pH de titulación, **607**-608

D

Dacrón, 969
Dalton (Da), 43
Dalton, John, 35
Daniell, John Frederick, 689
Danlos, Henri, 928
Datación
con radiocarbono, 494, 926-927
con radioisótopos, 926-927
Davy, Humphrey, 114
DDT, 25
De Broglie, Louis, 157
Debye (D), 354
Deca, 11
Deca-, 56
Decaimiento
constantes de, **907**-909
series de, **914**
Deci-, 11
Decímetro cúbico (dm^3), **15**
Degenerado, **170**
Demócrito, 33
Densidad
cálculo de la, 17, 381
del agua, 739
de las cerámicas, 888
de los elementos
de transición, 818-819
del grupo 2A, 206
del grupo 3A, 209
del grupo 4A, 777
del grupo 7A, 210
de los gases, 328-329
de los metales alcalinos, 201
medición de la, 16-17
para calcular el volumen, 17
para convertir molalidad a molaridad, 408
temperatura y, 16
unidades de, 14
Deposición, 365
química del vapor, 882
Desalación, 425-426
Descomposición térmica, 440, 457, 477
Desflurano, 342-343
Destilación, 297
fraccionada, 427-429
1,2-dicloroetano, 683, 955
2,2-dimetilpropano, 360-361, 940
Deuterio, 42, 738-739
Dextrometorfán, 263-264
Di-, 56, 832, 945
Diálisis, 430
Diamagnético, **259**-261
Diamante, 384-385, 658, 667, 777, 877
Dianión ciclooctatetraeno, 272
Diastereoisómeros, 835-839, 843
Diazepam (Valium), 957
Diborano, 744, 776
Diclorodifluorometano, 397
Diclorometano, 81
Dicromato, 57
ion, 824
Dietzeíta, 211
Difracción, **375**
Difusión, **335**
cálculo de velocidades de, 336-337
Digestión, 981
Digitalis purpurea, 1000
Digitoxigenina, 1000
Dimetilamina, 568-569, 588, 960
Dinitrógeno
pentaóxido de, 440-443
tetraóxido de, 55, 498-499, 658, 667
Diodo(s), 880-881
emisores de luz (LED), 865, 880-883
láseres de, 880, 883
Diópsido, 783
Dioxígeno, 747
Dipéptido, 983
Dipolo(s), **354**
fuerzas entre, 357-359, 363, 654

fuerzas ion-, 357-**358,** 363, 401
moleculares, 354
Disacáridos, 996-997
Disociación
del agua, 549-551
porcentual, **564**
de ácidos débiles, 605
efecto del ion común y, 599-600
en disoluciones de ácidos débiles, 564-565
Disolución(es), 84, **399**-400
ácidas, sales que las producen, 572-574
ácido poliprótico, 566-568
acuosas, 107
electrolitos en, 108-110
reacciones, 107-108, 112-121, 125-137
serie de actividad de los elementos, 122-124
básicas, sales que las producen, 574-575
calor de, **402**-403
cambios de energía y, 400-404
clases de, 400
concentradas, dilución, 86-87
con solutos, 413-419
de ácido débil, 557-565
de ácido fuerte, 555-557
de base débil, 568-570
de base fuerte, 555-557
de sales 594, 611
destilación fraccionada, 427-429
diálisis, 430
disminución de la presión de vapor, 413-419
disminución del punto de congelación, 419-423
elevación del punto de ebullición, 419-423
entropía, **402**
escritura de ecuaciones de equilibrio para reacciones en, 502
ley de Raoult, 413-419
neutras, sales que las producen, 572
ósmosis/presión osmótica y, **423**-425
propiedades coligativas, **413**
usos de, 425-427
reguladoras, 601-606
saturadas, **409**
sobresaturadas, **409**-410
solubilidad y pH, 624
titulación, 88-90
valorada, 89
Disolvente, 84, **400**
División del campo cristalino, **850**
D-Manosa, 1012
Döbereiner, Johann, 4
Doble hélice, 1004
Dobles enlaces, **231,** 254, 385
en la molécula de oxígeno, 747
Dolomita, 207
Dopado, **879**

E

Ecuación(es)
de Arrhenius, **474**, 529
uso de la, 475-477
de Balmer-Rydberg, **153**-154, 166-167
de Bragg, **376**
de Clausius-Clapeyron, **370**-372, 427
de concentración-tiempo, 451, 458
de De Broglie, 157-158
de disociación, 108
de equilibrio, 500
para equilibrios heterogéneos, 507
de Henderson-Hasselbalch, 604-607
de Nernst, **702**-704
determinación de pH y, 704-706
de onda de Schrödinger, 251
de Van der Waals, **338**
nuclear, **905**
químicas, **45**
balanceadas, 69-72
iónicas, 110-**111**, 116
moleculares, **110**-111
Efecto
cinético-isotópico, 739
del ion común, 596-600
solubilidad y, 622-623
fotoeléctrico, 154-155
invernadero, 339
Meissner, 886
Efusión, **335**
Einstein, Albert, 154-155, 157, 915
Electrodos, 37, **689**-690
de calomel, 705
de hidrógeno estándar, **696**
vidrio, 705
Electroforesis, 634-635
Electrólisis, 202, 207, 209, 211, **716**-719
aplicaciones comerciales de la, 719-722
electrorrefinación, **721**-722
galvanoplastia, **722**
obtención industrial de aluminio, 720-721
obtención industrial de cloro, 719-720
obtención industrial de sodio, 719-720
aspectos cuantitativos de la, 722-724
del agua, 718
del cloruro de sodio, 716-718
purificación de cobre, 825
reducción de metales y, 870
separación de isótopos de hidrógeno por, 739
Electrolitos, 547
débiles, **109**-110
en disolución acuosa, **108**-110
fuertes, **109**-110
Electrón(es), **37**-40
cadena de transporte de, 981
configuración de los, 169-172
espín del, 168
filtración cuántica de, 60
internos, **189**
origen de, 930
repulsiones entre, 168-169
volt (eV), 916
Electronegatividad (EN), **227**-228
fuerza ácida y, 576-578
Electroquímica, **687**
baterías, 687, 708-712
cambios de energía libre para reacciones de celda, 694-695
celdas de combustible, 687-692, 712-713
corrosión, 714-716
determinación del pH, 704-706
ecuación de Nernst, 701-704
electrólisis, 716-719
notación abreviada para, 692-694
potenciales, 694-699, 701-704, 706-708
uso de la, 699-701
Electrorrefinación, **721**-722
Elemento(s), **2**-4, 33
112, 813
abundancia de los, 4
como moléculas, 48
comunes, 3
configuraciones electrónicas del estado basal de nivel externo, 172
de los bloques
d, **173**-174
f, **173**-174, 813
p, **173**-174, 209
s, **173**-174, 769
de los grupos
1A (metales alcalinos), 5, 7, 53, 121, 124, 173, 186-187, 189, 199, 201-203, 205, 227, 760
2A (metales alcalinotérreos), 5, 7, 53, 121, 124 173, 186, 187, 194, 199, 205-208, 760
3A, 53, 173, 199, 208-210, 230-231, 774-776
4A, 230-231, 362, 776-781, 785-786, 878
5A, 230-231, 362, 786-796
6A, 186, 230-231, 362, 796-801
7A (halógenos), 5, 8, 119, 121,186, 188, 193-194, 199, 203, 209-213, 227, 230-231, 360, 362, 801-803
8A (gases nobles), 8, 189, 193-194, 199, 213-215, 230-231
p, 769
principal, 173, 185-186, 200, 769-772
de transición, 813
cobre, 825-826
configuraciones electrónicas, 814-816

cromo, 822-824
densidades, 818-819
energías de ionización y potenciales de oxidación, 819-820
estados de oxidación, 820-821
formación de iones, 186
hierro, 824-825
iones de, 54
propiedades, 816, 817-820
propiedades metálicas, 817
radios atómicos, 817-818
del segundo renglón, propiedades distintivas, 772-774
metálicos, fuentes de, 866-867
origen de los, 930
propiedades químicas de los, 7-9
serie de actividades, **122**-124
símbolos de los, 3
tabla periódica y, 4-6
transuránicos, **911**
Elevación del punto de ebullición de disoluciones, 419-423
Emisores alfa, 925
Empaquetamiento
arreglos de, 376-382
Enantiómeros, 835-836, **841**-844, 987
carbohidratos, 994
Encefalina, 1013
Endorfinas, 1013
Energía(s), **273**-274
bioquímica, 979-983
calor, **292**-294, **296**-298
calorimetría, 285-286, 288
capacidad calorífica, **286**-289
cinética (E_c), 6, 55, **273**, 275, 655
conservación de la, **274**-276
de activación (E_a), 472
catalizadores y, 479, 526-527
ecuación de Arrhenius y, 529
procesos espontáneos y, 648
reacción nuclear, 915
de biocombustibles, 305-306
de combustibles fósiles, 296-298
de disociación de enlace (D), 225, 294-296
de enlace, **915**-917
de ionización (E_i), 183, **188**-191
de los elementos del grupo 1A, 201
de los elementos del grupo 2A, 206
de los elementos del grupo 3A, 209
de los elementos del grupo 8A, 214
de los elementos de transición, 819-820
electronegatividad y, 228
superior, 191-192
de red (U), **197**-199, 226, 403, 752
desprendida durante una reacción nuclear, 919
electromagnética, **149**-150
espectro atómico de líneas y, 152-154
propiedades corpusculares de, 154-157
entalpía y, 280-**281**
de cambios físicos y químicos, 283-285
entropía, **298**-300
estado estándar termodinámico, **282**-283
interna (E), **276**-278
ley de Hess, **289**-291
libre (G), 301-304, **662**-664
equilibrio químico y, 671-675
estándar de formación, **667**-669
potenciales de reducción estándar y, 699
potencial (E_P), **273**-274, 275
química, 275
térmica, 275
trabajo de expansión y, 278-280
unidades de, 14
Enlace(s)
ángulos de, **243**
con dos electrones y tres centros, **776**
covalentes, **46**-50, **223**-224
comparados con iónicos, 226
coordinados, 232, 624
elementos del segundo periodo y, 772
en moléculas orgánicas, 938
estructuras electrónicas de puntos, 229-242
fuerzas de, 224-225
polares, **226**-229, 354-357, 938
teoría de enlace de valencia y, 250
dipolos de, 354
doblado, 792-793
dobles, 231, 254, 385, 747
en complejos de metales de transición, 846-849
en fósforo blanco, 792-793
en metales, 872-877
H-A, 576-577
iónicos, 50-51, 194-197, **195**, 226, 358
longitud de, **224**
orden de, 231, 258-259, 261
par de, **229**
peptídico, **983**
pi (π), **254**, 749-750, 773, 778
polaridad de, electronegatividad y, 228
químicos **46**-51
en metales, 872-877
sencillo, **231**
sigma (σ), **250**
triples, **231**, 255
-eno, 951-952
Entalpía (H), 280-**281**
de combustión, 296-298
de disolución, 402-403
de fusión, 283, 367-368
de reacción estándar, **282**
de sublimación, 283-284
de un cambio físico, 283-284
de un cambio químico, 284
de vaporización, 283, 367-368
estándar de formación, 696
procesos espontáneos y, 649-653
signos de, 663
Entropía(s), **298**-300, **650**, 676-677
absolutas, 657
cambio de, 299
de disolución, **402**
de posición, 654
de reacción estándar, **658**-659
de vaporización, 415
para disolvente puro, 415-416
molar estándar ($S°$), **657**-659
probabilidad y, 653-655
procesos espontáneos y, 649-653
reacciones bioquímicas y, 981
segunda ley de la termodinámica y, 659-661
signos de, 663
temperatura y, 656-657
Enzimas, 439, 478, 484-485, 634, **983**
Equilibrio(s). *Véase* Equilibrio químico
acuosos. *Véase también* Ácidos; Bases
análisis cualitativo, 632-633
curvas de pH de titulación, 607-608
dsoluciones reguladoras, 601-604
ecuación de Henderson-Hasselbalch, 604-607
efecto del ion común, 596-600
electroforesis, 634-635
equilibrios de solubilidad, 618-619
medición del producto de solubilidad, 619-622
precipitación de compuestos iónicos, 629-631
precipitación selectiva, 631-632
reacciones de neutralización, 593-596
solubilidad, factores que afectan a la, 622-629
cambio de energía libre estándar y, 673
constantes de equilibrio,
K_c, 499-503, 505, 508-516
K_P, 503-506
de disociación de ácido, 544, 547
ecuación de la constante de equilibrio, 500
heterogéneos, **506**-508
homogéneos, **506**-508
líquido-vapor, 468
potenciales de celda estándar y, 706-708
químico 109, **497**
cálculo de concentraciones, 511-516
cambios de concentración y, 518-521
cambios de presión y volumen y, 521-523

cambios de temperatura y, 524-526
cinética química y, 528-530
efecto de catalizador, 526-528
en disoluciones de ácidos débiles, 557-559, 559-564
en disoluciones de bases débiles, 568-570
energía libre y, 671-675
estado de, 498-499
heterogéneos, 506-508
principio de Le Châtelier y, 516-518
solubilidad y, 618-619
transporte de oxígeno y, 531-532
Equipo de laboratorio para medir volúmenes, 15
Escala
de temperatura Rankine, 351
Fahrenheit, 12-13
conversiones de y a Celsius, 13-14
Escandio, 171, 813, 815-816
Escoria, **871**
Esfalerita, 868
Esmeralda, 206, 783
Esmog, 339, 498
Espectro(s)
atómicos de líneas, 152-154, 156, 202
complejos de metales de transición y, 845
luces fluorescentes compactas y, 178
mecánica cuántica y, 166-167
origen de los, 166
de absorción, **845**
de complejos octaédricos, 851
electromagnético, **149**-151
regiones visibles e invisibles del, 152-153
Espectroscopia fotoelectrónica, 171
Espontaneidad de la reacción, 663
Esqueleto, proteína, 988
Estabilidad nuclear, 911-914
Estado
de equilibrio, 498-499
de transición, 472
termodinámico estándar, **282**-283, 501
Estaño, 4, 771, 776-777, 785-786, 912
Estequiometría, **77**-79
disolución, 87-88
Estereoisómeros, 835-837
Ésteres, 951, 961-964
metílicos de cadena larga, 306
Esteroides, **1000**-1001
Estireno, 310
Estradiol, 436, 956
Estratosfera, 339
Estricnina, 25, 570
Estrona, 973
Estroncio, 4, 7, 206-207
Estructura(s)
cíclicas de monosacáridos, 995
condensada, 941-942
de Lewis, **229**-232
electrónica de puntos, **229**-232
cargas formales, **240**-242
de moléculas poliatómicas, 232-238
resonancia y, 238-240
orgánicas, dibujo, 941-942
Estudio DASH-Sodium, 216
Etano, 225, 232-233, 249, 776, 938, 940, 952
Etanol, 958-959
calor de fusión, 368
calor de vaporización, 368
calor estándar de formación, 292
como combustible alternativo, 298, 305
energías libres estándar de formación, 667
entropía molar estándar, 658
estructura del, 535, 682
presión de vapor, 370-371
producción de, 955
propiedades termoquímicas del, 296
tensión superficial, 364
viscosidad del, 364
Etapa elemental de reacción, **461**, 528
leyes de velocidad para la, 464-466
Eteno. *Véase* Etileno
Éteres, 370-371, 951, **960**
dietílico, 80, 309, 421, 535, 960
dimetílico, 941
metil *tert*-butil (MTBE), 80, 310, 351, 502
Etilamina, 589
Etilendiamina, 829-830
ion etilendiamintetraacetato, 829-830
Etilenglicol, 63, 81-82, 408, 434, 535, 959
Etileno (eteno), 770, 952, 955
calor estándar de formación, 292
cloruro de, 103
dicloruro de, 211, 770
energías libres estándar de formación, 667
enlaces, 938-939
entropía molar estándar, 658
estructura del, 682
forma del, 249
hibridación, 253
hidrogenación catalítica del, 481-482
óxido de, 535, 683
Etino. *Véase* Acetileno
Eutrofización, 795
Evaporación, 365-366, 368-372, 650
calor de, 367, 368, 372
entalpía de, 283
entropía y, 415
Exactitud, 17-**18**
Exceso de reactivo, 82-83
Experimentación, 1-2
medición y, 10-11
Experimento de la gota de aceite, 38

F

Factor
de conversión, **21**-22
de frecuencia, **474**
de Van't Hoff, **415**
estérico, **473**
Faraday, Michael, 694, 722
Fase(s), **365**
cambios de, 364-368
condensadas, 400
diagramas de, **386**-389
Feldespatos, 783
Fenilalanina, 984
Fenol, 588, 959
Fenolftaleína, 89-90, 553
Fermentación, 293
Fibroína, 991-992
Fisión nuclear, **918**-919
reactores nucleares, 919-921
Flotación, **868**
Fluido(s)
supercrítico, **387**
dióxido de carbono como, 780
Flúor, 5, 8, 171, 319, 771
abundancia y usos del, 210
como molécula diatómica, 48
fluorita, 210
propiedades del, 210
reactividad del, 212
reducción del, 760
símbolo del, 3
Fluorapatita, 210, 791
Fluoxetina (Prozac), 101
Forma
cuadrada, 247-248
curvada, 243-245, 248
de caballete, 246, 248
de octaedro, 247-248, 573
de proteínas, 989
molecular, **91,** 242-250, 255
de moléculas orgánicas, 938-939, 942-943
determinación de la, 94-95
efecto sobre fuerzas de dispersión de London, 360-361
en forma de T, 246, 248
hibridación y, 255, 847
lateralidad y, 263-264
lineal, 243, 248, 255
tetraédrica, 244-245, 248, 255, 580
trigonal, 243-246, 248-249, 580
Formaldehído, 237, 244, 959, 961-962
Formalina (formol), 961

Fórmula(s)
condensada, **45**
composición porcentual y, 91-93
de Boltzmann, 653-656
empíricas, **91**-96
estructural, **47**-49
masa, **74**
molecular, **91**
unidad, 70
Fosfato, 57, 59
Fosfina, 793
Fósforo, 178, 792, 924
32, 908
blanco 769, 792
compuestos de, 793-795
configuración electrónica del, 171
enlaces covalentes y, 772
estados de oxidación, 787
halogenuros de, 793
pentacloruro de, 237, 245-246, 793
reactividad del, 117, 750
rojo, 792
símbolo del, 3
tricloruro de, 55, 793
Fosgeno, 314
Fotoconductor, 804
Fotocopiadoras, 804-805
Fotones, **155**-156
Francio, 3, 201-202, 771, 911
Franklin, Benjamin, 98-99
Frecuencia, **150**, 155
cálculo a partir de la longitud de onda, 151
cálculo de energía de un fotón a partir de su, 156
Fructosa, 993, 996
Fuerza(s), **317**
de dispersión de London, 357, 359-361, 363, 778
de Van der Waals, **357**-363
electromotriz (fem), **694**
intermoleculares, **357**-363
comparación, 363
de sólidos, 374
ecuación de Van der Waals y, 338
en líquidos, 401
entre dipolos, 357, **358**-359, 363
hidrógeno diatómico y, 738
identificación de las, 363
ion-dipolo, 357, **358**, 363
líquidos y, 364
puentes de hidrógeno, 357, 361-363
unidades de, 14
Fullereno, 384-385, 778
superconductores y, 887
Función de estado, **277**-278, 650
reversibilidad, 278, 284
Fusión, 365, 367-368, 650, 663
calor de, 367-368
entalpía de, 283
nuclear, **918**, 921-922

G

Gafete con película fotográfica, 923
Galactosa, 996
Galio, 148-149, 208-209
Galvani, Luigi, 687
Galvanizado, 715
Galvanoplastia, **722**
Ganga, **867**
Gas(es), 315-319, 353
anestésicos inhalados, 342-343
atmósfera terrestre y, 338-341
compresibilidad de los, 315-316
constante del, **324**
cromatógrafo de, 93
de síntesis, 740
difusión de los, 335-337
efusión de los, 335-337
en el punto crítico, 387
energías libres estándar de formación, 667
entropía y, 299, 654-655, 658
ideal, **320**
temperatura y, 655
ley de Dalton de las presiones parciales, 330-333
ley de Graham, **335**-337
mezclas de, 315
nobles. *Véase* Elementos del grupo 8A
presión de, 315-319
reales, comportamiento, 337-338
relación
de volumen y cantidad, 322-324
de volumen y presión, 320-321
de volumen y temperatura, 321-322
estequiométrica con, 327-330
solubilidad, 410, 411-413
teoría cinético-molecular de, **332**-335
Gasolina, 481
Gel, 889
Genes, **1005**
diagnóstico de enfermedades genéticas, 1008
Germanio, 9, 148-149, 771, 776-777, 785-786
Gibbs, I. Willard, 662
Giga-, 11
Gliceraldehído, 994
Glicerina, 139
Glicerol, 363-364, 959
Glicina, 605, 984
Glucógeno, 997
Glucosa, 48, 93, 292, 962, 982, 993-997
6-fosfato, 982
D, 1012
Glutamina, 984
Grado Celsius (°C), **12**-13
conversiones a y de Fahrenheit, 13-14
Grafito, 296, 384-385, 658, 667, 777-778
Graham, Thomas, 335
Gramo (g), **11**
Grasas, 998-1000
Gray (Gy), 924-925
Grupos representativos (tabla periódica), **5**-6
acetilo, 981
alquilo, **945**-946
butilo, 946
de metales de transición interna, **5**-6
etilo, 945
funcionales, **950**-952
metilo, 945
Guanina, 1001
Guldberg, Cato Maximilian, 500

H

Haber, Fritz, 527
Hafnio, 813
Halita, 202, 216
Hall, Charles Martin, 720
Halogenación, **955**, 957
Halógenos. *Véase* Elementos del grupo 7A (halógenos)
Halogenuro(s), 112, 390, 580
de boro. *Véase* Boro
de fósforo. *Véase* Fósforo
sales de, 208
seudohalogenuro, **780**
Halotano, 342-343
Hecto-, 11
Heisenberg, Werner, 158
Hélice alfa (α), **990**-991
Helio, 8, 319
átomos de, 41
calor de fusión, 368
calor de vaporización, 368
densidad del, 16
abundancia del, 214
principio de *aufbau* y, 170
propiedades del, 214
símbolo del, 3
uso del, 214
velocidad promedio del, 334-335
Hematita, 824, 866
Hemings, Sally, 1008
Hemo, 531, 830-831
Hemodiálisis, 430
Hemoglobina, 531-532, 830-831
Hepto-, 56
Herencia, 1005-1007
Heroult, Paul, 720
Herrumbre, 136, 649, 714-716, 825
Hertz (Hz), 151
Hexa-, 56, 832
Hexafluorofosfato, 390

Hidratación, 650, **955**
Hidratado, 401
Hidratos, 270, **761**
Hidrazina, 233, 314, 744, 788-789
Hidro-, 59
Hidrocarburos, 296, **939**
Hidrocortisona, 1000
Hidrofílico, 984
Hidrofóbico, 984
Hidrogenación, **955**
  de grasas y aceites, 999-1000
Hidrógeno, 5, 7, 737-738
  adición a alquenos, 954-955
  átomo del, 41
    modelo del, 156
  carbonato de, 57
  catión (H^+), 52
  celdas de combustible con, 712-713, 762
  cianuro de, 234, 780-781
  cloruro de, 47, 226-227, 292
  como combustible, 296-298, 712-713, 764
  como molécula diatómica, 49
  economía a base de, 762
  energía libre estándar de formación, 667
  entropía molar estándar, 658
  fluoruro de, 55
  fosfato de, 57
  halogenuros de, 744
  ionización del átomo de, 742
  isótopos, 42, 738-739, 912
  metales alcalinos que reaccionan con el, 203
  molécula del, 481-482
    teoría de orbitales moleculares y la, 256-259
  número de oxidación, 118
  peróxido de, 70, 136, 478-479, 744, 755-757
  preparación y usos del, 740-741
  principio de *aufbau* y, 170
  propiedades del, 737-738
  puentes de, 357, 361-363
    elementos del segundo renglón y, 772
    en alcoholes, 958
    en el ADN, 1004
    en la hélice α, 991
  reacción con halógenos, 212
  reactividad del, 741-742
  serie de Lyman, 153
  símbolo del, 3
  sulfato de, 57
  sulfuro de, 565, 799
Hidrólisis, 964
Hidroquinona, 732
Hidróxido, 57
  anión (OH^-), 52
    adición a una disolución reguladora, 601-602
  ion, 51-52
Hidroxilamina, 568, 788
Hidroxiapatita, 618, 624, 791
Hidruro(s), 203
  binarios, **742**-747, 771
    determinación de las fórmulas y propiedades de los, 746
    metálicos, 771
  covalentes, **743**-744
    binarios, 362
  intersticiales, **744**
  iónicos, **743**-745
  metálicos, **744**
Hielo, 372-373
  densidad del, 16
  entalpía y fusión/congelación, 300-301
  fusión del, 366-367
  seco, 388
Hierro, 2, 58, 813-816, 824-825, 922
  58, 922
  arrabio, 871
  calor específico de, 287
  capacidad calorífica molar del, 287
  carburo de, 781
  cloruro de, (II), tetrahidratado, 54
  cloruro de, (III), hexahidratado, 54
  colado, 871
  entropía molar estándar, 658
  galvanización y, 715-716
  oxidación del, 120, 714-715
  óxido de, (III), 292, 658, 667
  producción de, 870-872
  símbolo del, 3-5
  sulfato de, (II), 25
  usos del, 865
Higroscópico, **761**
Hipo-, 57
Hipoclorito, 56-57, 59
Hiponatremia, 25
Hipótesis, **2**
Hipoxia, 532
Histidina, 234, 984

I

Ilmenita, 855
Imágenes de resonancia magnética (IRM), 865, 886, 894, 929
Incrustación de calderas, 760
Indicador, 89
  ácido-base, **553**-554
  universal, 554
Indio, 209, 774, 912
Industria cloro-sosa, 719-720
Iniciador, 967
-ino, 951, 954
Intensidad
  de la luz, 155
  luminosa, 10
Interacciones, 400, 403-404
Intercambio iónico, **760**
Interconversión masa/energía, 916
Interferencia, 375
Intersticios, 744
Ion(es), **50**
  1,3-dialquilimidazolio, 390
  cálculo de concentración en la disolución, 109
  complejos, 624-**625**, 628
  configuraciones electrónicas, 185-187
  espectadores, **111**
  hidronio, **114, 544,** 549
    adición a una disolución reguladora, 603
    cálculo del pH con la concentración de, 552-553
  N-alquilpiridinio, 390
  poliatómicos, **51**
    comunes, 57
    nomenclatura de compuestos con, 56-58
    números de oxidación, 118, 119
  separación por precipitación selectiva, 631-632
Isobutano, 940-941, 946
Isobutileno, 540
Isobutilo, 946
Isoflurano, 342-343
Isoleucina, 984
Isómero(s), **835**-841
  alcanos, 941
  alquenos, 952-953
  alquinos, 954
  cis, 836-**837,** 840
  cis-trans, **953**
  de constitución, 835
  de enlace, **835**
  de ionización, **835**
  de transición, **835**
  diastereoisómeros, 835-839, 843
  enantiómeros, 835-836, **841**-844
  estereoisómeros, 835-837
  geométricos, **836**
  ópticos, 843
  trans, 836-**837**, 840
Isooctano, 312, 351, 973
Isopropilo, 946
Isótopos, **42**-43, 903-904
  efectos isotópicos, **739**
  inestables, 911-912
  no radiactivos, 911-912
  radioisótopos, **905**
  transmutación nuclear y, 922-923
-ito, 56, 58
Itrio, 813

J

Jefferson, Thomas, 1008
Jeringa, 15, 17
Joule (J), 274
Joule, James Prescott, 274

K

Kelvin (K), 10, **12**-13
Kilo-, 10-11
Kilogramo (kg), 10-**11**
Kriptón, 8, 213-215
Kroto, Harold, 778

L

Laboratorios forenses, 1008
Lactosa, 996
Lago Chelan, 287
Lámina plegada beta (β), 990-992
Lantánidos, 5-6, 813
Lantano, 813
Lateralidad, 263-264, 841-844
  aminoácidos y, 986-988
  de carbohidratos, 994-995
Lautarita, 211
Lavoisier, Antoine, 4, 34, 114, 737
Le Châtelier, Henri-Louis, 517
Leche
  azúcar de, 996
  de magnesia, 220, 555
Leclanché, George, 710
Lejía (hidróxido de sodio), 52, 115, 201, 555, 687, 719-720
Leucina, 984
Levometorfán, 263
Lewis, G. N., 59
Ley(es)
  de Avogadro, **322**-325, 333
  de Boyle, **320**-321, 325, 332
  de Charles, **321**-322, 325, 332
  de Coulomb, **197**
  de Dalton de las presiones parciales, **330**-333, 418
  de Graham, **335**-337
  de Henry, 411-413
  de Hess, **289**-291, 293, 295
  de la conservación
    de la energía, **274**-276
    de la masa, **34**, 70
  de la termodinámica
    primera, **276**, 659
    segunda, 647, 659-661, 676
    tercera, **656**
  de las proporciones, **35-36**
  de los gases, 319-324
    representaciones visuales de la, 323
  de Raoult, 413-419, 427
    disoluciones con solutos, 413-419
  de velocidad, **444**-446
    determinación experimental, 446-451
    integrada, **451**-454
    método de velocidades iniciales, 446-451
    para reacciones 464-470
  del gas ideal, **324**-327
Liga, **31**
Ligantes, **827**, **829-831**, **852**
Líneas espectrales de colores, 202
Lípidos, **998**-1001
Líquidos, 315, 353
  cambios de fase, 364-368
  ecuaciones de equilibrio para líquidos puros, 506
  en el punto crítico, 387
  energías libres estándar de formación, 667
  entropías, 299, 658
  evaporación de los, 368-372
  iónicos, 390-391
  presión de vapor, **368**-372
  propiedades de los, 363-364
  puntos de ebullición, 368-372
Lisina, 984
Litio, 4-5, 7, 121
  abundancia y usos del, 201
  baterías de, 711-712
  carbonato de, 390
  fluoruro de, 53
  hidróxido de, 84
  óxido de, 83
  principio de *aufbau* y, 170
  producción de, 870
  propiedades del, 201
  reactividad del, 204
  símbolo del, 3
Litosfera, 747
Litro (L) **15**
Lluvia ácida, 339, 582-583, 800, 868
Longitud, 10
  medición de la, 12
Lowry, Thomas, 544
Lugares repetitivos cortos en tándem (STR), 1008
Luz, 149
  fluorescente compacta, 178
  materia y, 157
  plano-polarizada, 842-843

M

Madera de balsa, 16
Magnesio, 50, 471, 771, 820
  abundancia y usos del, 206-207
  carbonato de, 292
  como conductor metálico, 875
  configuración electrónica del, 171
  energías de ionización, 191
  hidróxido de, 543
  óxido de, 390
  oxígeno y, 750
  producción de, 870
  propiedades del, 206
  reacciones redox y, 117, 121
  símbolo del, 3, 5, 7-8
Magnesita, 207
Magnetismo, complejos de metales y, 848, 852
Magnetita, 824, 868
Manganeso, 3, 820-821, 872
  dióxido de, 136, 477
Manómetro, 318-319, 368
Mapas de potencial electrostático, 227, 354, 576
Mármol, lluvia ácida y, 339
Marte, agua en, 758-759
Masa, 10-**11**
  atómica, 35, 43-44, 73-74
    cálculo de la, 44
    unidad de (uma), **43**
  conservación de la, 33-35
  conversión a moles, 77-78
  conversión de moles a, 78
  crítica, **919**
  defecto de, **915**-917
  del electrón, 38-39
  espectrometría de, 96-97
  fórmula, **74**
  isotópica, 43
  medición, 11-12
  molar, **75**-76
    de gases, 323, 325, 328
  molecular (peso molecular), 73-75, **74**, 359
    cálculo de, 76, 94-97, 426-427
  número de, (*A*), **41**
  peso comparado con, 11-12
  porcentaje de, **405**-407
  uso de cálculos de ley del gas, 328-329
Materia, 11, 33
  clasificación de, 45
  propiedades ondulatorias de la, 157-158
Materiales, 865-866, 891-892
Matraz aforado, 15, 84, 87
Mecanismos de reacción, **461**-464
Medias celdas, 689
Medias reacciones, **129**
  en celdas galvánicas, 698-699
Medicamentos, forma molecular, lateralidad y, 263-264
Medición, 10-11
  cifras significativas en la, 18-19
  conversión entre unidades, 21-24
  de densidad, 16-17
  de longitud, 12
  de masa, 11-12

de temperatura, 12-14
de volumen, 14-15
exactitud y precisión, 17-19
redondeo de números, 19-21
Mega-, 11
Menas, **866**-867
concentración y tratamiento de, 868-869
Mendeleev, Dimitri, 5, 148-149
Mentol, 95
Mercurio, 2, 4, 813, 817
calor de fusión, 368
calor de vaporización, 368
calor específico, 287
capacidad calorífica molar, 287
presión de vapor, 674
producción de, 869
símbolo del, 3
tensión superficial, 364
viscosidad del, 364
Mesosfera, 339
Meta-, 957
Metabolismo, **979**-982
Metales, **5**-6, 9, 771, 865
ácidos y, 543
alcalinos. *Véase* Elementos del grupo IA (metales alcalinos)
alcalinotérreos. *Véase* Elementos del grupo 2A (metales alcalinotérreos)
cálculo de la densidad de, 381
como reductores, 121-124
cristalización de, 377
de transición
en la tabla periódica, 5-6
en reacciones redox, 121
del bloque *s*, 867
enlaces en, 872-877
halogenuros de, 211-212
hidróxidos de, 208, 628-629
iones de, 579-580
menas de, **866**
modelo de mar de electrones, **873**
números de oxidación, 118
primeros de transición, 820
propiedades de los, 771
reducción de, 869-870
refinación, 870
sulfuros de, 631
teoría de orbitales moleculares y, 873-875
Metalurgia, **136**, **867**-870
Metanal, 237, 244, 959, 961-962
Metano, 744
calor estándar de formación, 292
combustión, 93, 649
energías libres estándar de formación, 667
enlaces, 252-253, 937
entropía molar estándar, 658
estructura del, 940
forma del, 47, 243, 244, 245
propiedades termoquímicas del, 296
reacciones del, 949-950
Metanol, 465-466
ácido, 558
como combustible alternativo, 298
energías libres estándar de formación, 667
entropía molar estándar, 658
estructura, 394, 537, 673
hidrógeno y síntesis del, 741
propiedades termoquímicas del, 296, 312
2-Metilbutano, 940, 942-943
2-Metilpropano (isobutano), 940-941, 946
Metilamina, 568-569, 640, 960, 965
Metilbenceno, 956
Metilciclohexano, 948
Metilisonitrilo, 490
Metil-litio, 265, 938
Metionina, 49, 76, 984
catión, 617
Método
científico, 1-2
de análisis dimensional, **21**-22
de medias reacciones, 125, **129**-133
sol-gel, **889**
Metro (m), 10, **12**
cúbico (m^3), **14**-15
Mezcla(s), **45**-46, 399. *Véase también* Mezclas en equilibrio
de reacción, 669-671
en equilibrio, **497**. *Véase también* Mezclas
cambios de concentración en las, 518-521
cambios de presión y volumen en las, 521-523
cambios de temperatura y, 524-526
factores que alteran la composición de las, 516-518
heterogéneas, 45-46, 399
homogéneas, 45-**46**, 399
gases y, 315-316
racémica, **843**
Mica, 783-784
Micro-, 11
Microgramo, **11**
Micrómetro, **12**
Microscopio de barrido y filtración cuántica (STM), 60-61
Mili-, 10-11
Milicurie (mCi), 925
Miligramo (mg), **11**
Mililitro (mL), **15**
Milímetro (mm), **12**
de mercurio (mm Hg), **317**
Millas, 31
Millikan, R. A., 38-39
Minerales, **866**
arcillosos, 783
Mioglobina, 992
Mirabilita, 202
Miscible, **410**
Modelo(s)
de esferas y líneas, 47
de llave y cerradura, 484
de mar de electrones, 872-**873**
de Watson-Crick, **1004**-1005
mecánico cuántico, **158**-159
espectros atómicos de líneas y, 166-167
tridimensionales, 47
modelo de repulsión entre pares de electrones en capa de valencia. *Véase* RPECV
Mol(es), 10, **75**-76
cálculo de la cantidad de, en una disolución, 85
conversión a masa, 78
conversión de masa a, 77-78
fracción (X), **331**-332, **405**, 407
por litro-segundo (mol/L·s), 441
Molalidad (m), **407**
cálculo de la, 407, 422
conversión a molaridad, 408
Molar por segundo (M/s), 441
Molaridad (M), **84**-86, **404**-405, 407
cálculo de la, 85, 425
como factor de conversión, 87
conversión de molalidad a, 408
conversión de porcentaje en masa a, 406
uso de la presión osmótica para calcular la, 425
Molecularidad, **462**
Moléculas, **47**
con espín apareado, 259-260
diatómicas, teoría de los orbitales moleculares y, 256-261
en forma de T, 246, 248
orgánicas, 937-939
familias de, 950-952
formas, 942-943
poliatómicas, estructuras electrónicas de puntos, 232-238
símbolos químicos, 72-73
velocidad promedio, 334-335
Molibdeno, 817
Momentos dipolares, **354**-355, 359, 654
cálculo de porcentaje de carácter iónico a partir de, 355
estimación de la presencia de, 356
Mono-, 56
Monómeros, **967**
Monosacáridos, **993**
estructuras cíclicas de, 995
Morfina, 53
Morton, William, 342

Movimiento de traslación, 656
MTBE, 80, 310, 351, 502
Müller, K., Alex, 884, 885
Mylar, 969

N

Naftaleno, 93-94, 96-97, 536, 682
Nalorfina, 434
Nano-, 11
Nanómetro (nm), **12**
Nanopartículas, 865-866
Nanotecnología, 893-894
Nanotubos, 384-385
Neón, 8, 170-171, 185-186, 214
Nernst, Walther, 702
Neutrinos, 930
Neutrones, **40**-41
Newton, **317**
Nicotina, 590
Níquel, 814-816, 870
Nitración, **957**
Nitrato, 57, 59, 112
  de etil-amonio, 390
  ion, 51, 239
Nitrito, 57, 59
  complejo de, 835-836
Nitro, 202
  complejo de nitro, 835-836
Nitrobenceno, 957
Nitrógeno, 5, 787-791
  aluminio y, 209
  como moléculas diatómicas, 48
  como producto químico, 770
  compuestos de, 788-791
  dióxido de, 457, 498-499, 582, 658, 667, 788, 790
  energía de ionización del, 190
  energía libre estándar de formación, 667
  enlaces covalentes y, 772
  entropía molar estándar, 658
  estados de oxidación del, 788
  metales alcalinos que reaccionan con el, 203
  óxidos, 789-790
  óxidos de, 582
  símbolo del, 3
Niveles de energía degenerados, metales y, 874
N-Metilacetamida, 965
No electrolitos, **108**-109
No metales, 6, 9, 771
  números de oxidación, 118
  propiedades de los, 771
  reactivos como agentes oxidantes, 121
No saturado, **952**
Nodo, 163-164
Nona-, 56
Notación científica, **10**, 19
Novocaína, 976
Nubes electrónicas, 243
  cinco, 245-246, 248, 255-256
  cuatro, 244-245, 248
  dos, 243, 248
  seis, 247-248, 255-256
  tres, 243, 248
Nucleidos, **903**
  decaimiento radiactivo y, 914
Núcleo atómico, **39**
Nucleones, **903**
  estabilidad nuclear y, 912-913
Nucleósido, **1001**-1002
Nucleótido, **1001**-1003
Nudos, 31
Número(s)
  atómico (*Z*), 6, **41**-43
    energía de ionización y, 189
    periodicidad del, 147-148
  cuántico, **160**-162
    angular (*l*), **160**-161
    espín (m_s), 168
    magnético (m_l), **161**
    orbitales y, 161-162
    principal (*n*), **160**-161
  de Avogadro, **75**
    Franklin y el, 98-99
  de coordinación, **377**, **827**
  de oxidación (estado de oxidación), **118**
    asignación, 118-119
    de los elementos de transición, 820-821
    de los halógenos, 802
    de los óxidos, 752
    del cromo, 822
    del nitrógeno, 788
    método del, **125**-129
  de reposición, 484
  romanos
    en compuestos coordinados, 833
    en nombres de compuestos, 54
Nylon *66*, 968

O

-oato, 951
Octa-, 56
Octano, 296
Octetos en capa de valencia, estabilidad de, 191-192
-ol, 951
-ona, 951, 961
Onda(s)
  ecuación de, 160
  electromagnéticas, 150
    interferencia de las, 375
  fases de, 163-164
    distintas, 251
  funciones de. *Véase también* Orbitales
  longitud de, 150-**151**
    cálculo de la frecuencia a partir de la, 151
  materia y, 157-158
Onnes, Heike Kamerlingh, 883
Orbitales (ψ), **160**-162
  atómicos, 257
    híbridos, **251**-256, 846-847, 939
  cálculo de la diferencia de energía entre dos, 167
  d, 165
    complejos de metales y, 847, 849
    formas de, 850
  diagramas de llenado de, 171
  espín del electrón y, 168
  f, 165
  formas de, 162-165
  moleculares, **257-258**
    teoría de, 256-259
  niveles de energía de los, en átomos con varios electrones, 168-169
  números cuánticos y, 161-162
  orden de llenado, 170-171
  p, 164
    del oxígeno, 749-750
    enlaces *p* y, 773
  s, 162-164
Orden de reacción, **444**-446
  determinación gráfica, 459-460
  ley de velocidad y, 445-447
Orlón, 967
Oro, 2, 4-5, 16, 124, 287, 868, 869
Orto-, 957
Ortoclasa, 783-784
-osa, 993
Osmio, 821, 913
Ósmosis, 413, **423**-425
  inversa, 425-426
  presión osmótica, 399, **423**-425
Oxidación, **117**, 688
  del cobre, 825-826
  del hierro, 824-825
Oxidantes, 117, **120**-121, 689
  identificación de los, 121
Óxido(s), 203, 208, **750**-753, 771
  ácidos, 751
  básicos, 751
  covalentes, 749
  del azufre, 799-801
  del carbono, 779-780
  del fósforo, 794-795
  determinación de fórmulas y propiedades, 753
  iónicos, 749
  nítrico, 788-790
  nitroso, 240, 343, 788-790
    cargas formales, 241-242
  usos de los, 753
Oxígeno, 747

combustión y, 34
como molécula diatómica, 48
como producto químico, 770
configuración electrónica del, 171
diatómico, 754-755
energía de ionización del, 190
entropía molar estándar, 658
metales alcalinos que reaccionan con el, 203
número de oxidación del, 118
preparación y usos del, 748-749
producción de, 737
propiedades del, 796
reactividad del, 749-750
símbolo del, 3, 5
Oxihemoglobina, 779
Oxoácidos (u oxiácidos), **58,** 577-579, 801-803
comunes, 59
del azufre, 799-801
del fósforo, 794-796
sales de, 801-803
Oxoaniones comunes, 59
Ozono, 757-758
capa de, 340-341, 530
contaminación atmosférica y, 339
descomposición del, 462, 464
en la atmósfera superior, 340, 481
estructura electrónica de puntos, 238-239
propiedades oxidantes del, 758
teoría del enlace de valencia y, 262

P

Paladio, 744
Para-, 957
Paramagnético, **259**-261
Pares
de ácido-base conjugados, **544,** 548
de electrones, ácidos y bases de Lewis, 579
de no enlace, 229
solitarios, **229**
Parhelio, 152
Partes
por miles de millón (ppb), **405**
por millón (ppm), **405**
Pascal (Pa), **317**
Pauli, Wolfgang, 168
Pauling, Linus, 251
Penta-, 56, 832
Pentano, 360-361, 363-364, 404, 940
Péptidos, 983-986
Per-, 57
Perclorato, 56-57, 59, 112
ion, 803
Periodicidad, 147-148
afinidades electrónicas, 193
energía de ionización, 189
Periodos (tabla periódica), 5-6
Perlón, 968
Permanganato, 57
Perovskita, 393
Peróxidos, 57, 118, 203, **750**, 754-755
Peso
comparación con masa, 11-12
y gravedad, 11
Petróleo, 297, 305
refinación del, 427-429
PGF_{2a}, 998
pH, **552**
cálculo del, 553-554
en disoluciones, 566-567, 574-575
para titulación de ácido diprótico-base fuerte, 617
de la sangre humana, 593, 601
determinación electroquímica del, 704-706
disociación porcentual de ácidos débiles y, 605
efecto del ion común y, 599-600
en disoluciones de ácidos fuertes y bases fuertes, 555-557
escala de, 552-553
medidor de, 554
solubilidad y disolución, 624
Pico-, 11
Picómetro (pm), **12**
Piedra, **29**
Pila(s)
de Daniell, 689, 692, 707
de Leclanché, 710
seca, 710
voltaicas. *Véase* Celdas galvánicas
Piperidina, 571
Pipeta, 86
Piridina, 571, 589
Pirita, 797
Plano de simetría, **841**-842
Plata, 2-4, 817, 869
cloruro de, 7, 620, 625-626
sulfato de, 620
Platino, 869
Platón, 33
Plomo, 3-4, 771, 776-777, 785-786
acumulador de, 709-710
cloruro de, (II), 620
cromato de, (II), 620
Plutonio
239, 918
241, 922
Polarímetro, 843
Polarizabilidad, 360
Polarización, 881
Poliacrilonitrilo, 892
Poliamidas, 968
Poliésteres, 968-969
Poliestireno, 967
Polietileno, 967
Polimerización, 967-968
Polímeros, **967**-969
Polipéptidos, **983**
Polipropileno, 967-968
Polisacáridos, **993**, 996-997
Polivinilo, cloruro de, (PVC), 210, 687, 720, 955, 967
Polonio, 377, 796
Porcentaje
de rendimiento, **79**
cálculo del, 80-81
de saturación de oxígeno transportado por hemoglobina, 532
Porfirina, 830
Posiciones, 245
Positrón, 676
emisión de, **906**
Potasa, 202
cáustica (hidróxido de potasio), 52, 115, 202, 555
Potasio, 4-5, 7, 815
abundancia y usos del, 202
clorato de, 71, 477, 802
cloruro de, 109
configuración electrónica del, 171
cromato de, 633
dicromato de, 129
ensayo a la llama, 633
hidróxido de, 52, 115, 202, 555
permanganato de, 116-117, 125, 127, 133
propiedades del, 201
reactividad del, 204
símbolo del, 3
superóxido de, 203
Potencial(es)
de celda (E), **694**-695, 706-708
cambios de energía libre y, 716
composición de la mezcla de reacción y, 701-704
ecuación de Nernst y, 702-704
estándar, 706-708
de electrodo estándar, **698**
de oxidación de los elementos de transición, 819-820
de reducción estándar, 695-701
Precisión, 17-**18**
Prefijos
numéricos para nombres de compuestos, 55-56
unidades del SI y, 10-11
Presión (P), **316**-317
atmosférica, 317-319, 371
cambios, en mezcla en equilibrio, 521-523
de vapor, **368**-372, 413

cálculo a partir del cambio de energía libre, 674
cálculo en disolución, 416
curvas de, 417, 419
disoluciones y, 413-419
origen, 369
parcial
cálculo de, a partir de las iniciales, 515-516
de oxígeno en pulmones humanos, 531-532
ecuaciones de equilibrio y, 503-504
ley de Dalton, **330**-332
solubilidad y, 411-413
unidades de, 14
conversión entre, 318-319
volumen y, 320-321
Priestley, Joseph, 34, 747
Primera ley de la termodinámica, **276**, 659
Principio(s)
de *aufbau*, **170**, 185
de exclusión de Pauli, **168,** 170
de incertidumbre de Heisenberg, **158**-159
de Le Châtelier, 516-518
cambios de concentración y, 518-521
cambios de presión y volumen y, 521-523
cambios de temperatura y, 524-525
efecto del ion común y, 598
formación de costras de calderas y, 760
Probabilidad, entropía y, 653-655
Probeta graduada, 15
Procedimientos
de imagenología, 928-929
con resonancia magnética, 868, 886, 894, 929
radiactivos *in vivo*, 928
terapéuticos, 928
Proceso(s)
básico con oxígeno, **872**
Bayer, **751**-752, 868
de contacto, **800**
de decaimiento radiactivo, 904-906
de reformación de hidrocarburo con vapor de agua, **740**
endotérmicos espontáneos, 649-650
espontáneos, **298**-299, 301-302, **647**-649
energía libre y, 662
entalpía y, 649-653
entropía y, 649-653, 660-661
exotérmicos espontáneos, 649
Haber, 289
cambio de energía libre y, 665
catalizador y, 527
hidrógeno y, 741
nitrógeno en, 788
principio de Le Châtelier y, 516-519, 521-522, 524-525
procesos espontáneos y, 648
Hall-Heroult, **720**-722
Mond, **870**
no espontáneo, 298-299, 301
Ostwald, **791**
Producción
de acero, 748
de aluminio, 720-721, 751-752, 870
de amoniaco, 289, 516-519, 521-522, 524-525, 527, 648, 665, 741, 788-789
de cloro, 719-720, 770
de cloruro de sodio, 216
de cobre, 869
de etanol, 955
de halógenos, 211
de hidróxido de sodio, 719-720
de hierro, 870-872
de litio, 870
de magnesio, 870
de mercurio, 869
de metales, 202-203, 207
de oxígeno, 737
Producto(s)
de reacciones químicas, 45
intermedio de reacción, **462**
iónico, 630
naturales, 970
químicos
diez más importantes, 770
sintéticos, 970
Prolina, 984
Prometio, 911
Propano, 49, 71, 225, 330, 940, 946, 949, 986-987
Propanona (acetona), 359, 397, 435, 774, 961-962
Propeno, 311, 454, 541
Propiedad(es), 7
coligativas, **413**
usos de, 425-427
extensivas, 7
capacidad calorífica y, 287
potenciales de reducción estándar y, 699
físicas, 7
del cloruro de hidrógeno, 226
del cloruro de sodio, 226
teoría de bandas y, 876-877
intensivas, 7
magnéticas del oxígeno diatómico, 754
metálicas de los elementos de transición, 817
periódicas, configuración electrónica y, 175-177
químicas, 7-9
termoquímicas, 296
Propilenglicol, 139
Propileno, 770, 952
Propilo, 946
Propino, 954
Protección catódica, **715**-716
Proteínas, **983**, 988-990
biosíntesis de, 1007
estructura de las, 990-993
fibrosas, 989
funciones biológicas de las, 989
globulares, 989
Protio, 42, 738
Protones, **40**-41
definición de ácido y, 544-547, 549
hidratados, 549
Proust, Joseph, 35
Pruebas a la llama, 633
Puentes
de disulfuro, 993
salinos, **689**-690, 993
Punto(s)
crítico, **387**
cuánticos, 893-894
de congelación, 413
de disolución, 422
de ebullición, 359, 368-372, 413
de disolución, 421
de elementos, 201, 206, 209-210, 214, 360, 777, 786
de hidruros binarios covalentes, 362
del agua, 739
del hidrógeno, 738-739
normal, **371**
de equivalencia, **607**-608, 610-611, 614, 616-617
de fusión
de las cerámicas, 888
de los elementos, 201, 206, 209-210, 214, 360, 777, 786, 817
del agua, 739
del cloruro de sodio, 14
del hidrógeno, 738, 739
de los hidruros, 743
de los metales de transición, 875
de los óxidos, 752
normal, **387**
teoría de bandas y, 875-876
isoeléctrico, 616
triple, **387**
Púrpura de Tiro, 970
Pyrex, 386

Q

Quelatos, **830**
Queratina, 983, 989-991
Queroseno, 949
Química, **1**
de coordinación, isómeros, **835**-841
inorgánica, 937
nuclear, **903**

aplicaciones, 926-929
radiactividad, 904-911, 923-925
orgánica, 48, **937**
ácidos carboxílicos, 962-**963**
alcanos, **939**-941, 944-947, 949-950
alcoholes, 951, **958**-959
aldehídos, 951, **961**-962
alquenos, **952**-955
alquinos, **952**-955
amidas, 962, **964**-965
aminas, **960**
cetonas, **961**-962
cicloalcanos, **947**-949
compuestos aromáticos, 956-958
ésteres, 962-964
estructuras orgánicas, 941-942
éteres, **960**
grupos funcionales, **950**-952
moléculas orgánicas, 937-939, 942-943
polímeros sintéticos, 967-970
verde, 138-139
Quirales, **841**
aminoácidos, 986-988

R

RAD (dosis absorbida de radiación), 924-925
Radiación
alfa, 39-40, **904**-906, 923
beta, 904-906, 913, 923, 925
efectos biológicos de la, 925-926
gamma, 904, **906**, 925, 928
ionizante, **923**, 925
Radiactividad, 904-907
detección y medición de la, 923-925
usos médicos de la, 928-929
Radiactivo, **904**
Radio, 7, 206-207
atómico, 175-177, 382
cálculo del, 380-381
de los elementos, 206, 209-210, 817-818
de los metales alcalinos, 201
enlaces covalentes y, 224
periodicidad del, 147-148
iónico, 187-188
de los elementos, 201, 206, 209-210
Radioisótopos, **905**
vidas medias, 908
Radón, 8, 214
Rayo(s)
catódicos, 37
tubos de, 37
cósmicos, **923**, 926
X, 923, 925
cristalografía de, 374-376
difractómetros de, 376
Reacción(es)
acuosas, 110-111
bimolecular, **463**, 466
de adición, **954**-955
de desplazamiento agua-gas, **741**
de dismutación, 755
de disociación, 544
de hidrólisis de sal, 573
de neutralización, 89, 108, 114-116, 593-596
de orden cero, **460**-461
de oxidación-reducción (redox), 107-**108**, 116-133, 136-137, 687-692
de precipitación, **107**, 112-114
determinación del producto de, 112
en compuestos iónicos, 629-631
identificación, 113
para preparar una sustancia, 112-113
selectiva, separación de iones, 631-632
de sustitución, **957**
en cadena, 341, **918**
en fase gaseosa; formulación de ecuaciones de equilibrio para, 501
endotérmicas, **284**, 788
exotérmicas, **284**
nucleares, **903**-904
cambios de energía durante, 915-918
comparación con reacciones químicas, 904
radiactividad y, 904-907
principal, **560**
químicas, 36, **45**
cambios de energía en, 276-277
comparación con reacciones nucleares, 904
con cantidades limitantes de reactivos, 81-84
de los gases nobles, 215
de los halógenos, 211-213
de los metales alcalinos, 203-205
de los metales alcalinotérreos, 207-208
de orden cero, **460**-461
de primer orden, 451-458, 907
de segundo orden, **457**-460
determinación de la dirección de las, 509-511
en estudios de mecanismos de reacción, 468-470
en varios pasos, 466-470
entalpía y, 280-281
evaluación del grado de las, 508-509
mecanismos de las, **461**-464
orden de las, **444**-446
rendimientos de las, **79**-81
trabajo de expansión en las, 278-280
velocidad de las, 439-444, **440**
secundarias, 79
subsidiarias, **560**
termolecular, **463**, 466
unimolecular, **462**, 464, 466
Reactivo(s), 45
concentraciones en una disolución, 84-86
exceso de, 82-83
limitante, **82**
Reactores nucleares, 919-921
Rectificador, 881
Redondeo, 19-21
Reducción, **117**, 688
de metales, 869-870
Reductores, **120**-121, 201, 689
Refinación, 870
por zona, **781**-782
Región
del infrarrojo, 150, 153
del ultravioleta, 153
Regla
de Hund, **170**-171, 815, 847
del octeto, **199**-200
estabilidad nuclear y, 913
estructuras electrónicas de puntos y, 230
Relación(es)
de carga a masa (e/m), 38-39
entre masas, 73-74
estequiométricas con gases, 327-330
molar, composición porcentual y, 91
neutrones/protones, estabilidad nuclear y, 913
Rem (*roentgen equivalent for man*), 924-925
Rendimiento, **79**-81
Renio, 913
óxido de, 383
Replicación, **1005**-1006
Residuos, 988, 993
Resonancia, estructuras electrónicas de puntos y, 238-240
estructuras de, 758
dibujo, 239-240
flecha de, 239
híbrido de, **239**
Respiración, **137**
transporte de oxígeno y, 531-532
Retinal (vitamina A), 973
RPECV (modelo de repulsión entre pares de electrones en capa de valencia), **243**-250
moléculas orgánicas y el, 938-939
ozono y el, 758
Ribonucleótidos, 1006
Ribosa, 96, 993
Ribosomas, 1007
Riesgo, sustancias químicas y, 25
Rubí, 209, 813
Rubidio, 7, 201-202, 204
fulleruro de, 385
Rutenio, 821

Rutherford, Ernest, 39, 904, 922
Rutilo, 855, 866
Rydberg, Johannes, 153

S

Sacarosa, 76-77, 108-109, 996
Sacudida, 29
Sal(es), **107**, 390, 543
  básica, 617
  clorato, 802
  compuesto de coordinación, 827
  de oxoácido, 801-803
  hidratada, 761
  nomenclatura de compuestos coordinados, 832
  pH y solubilidad de la, 624
  propiedades ácido-base de la, 572-576, 576
  que contienen cationes ácidos y aniones básicos, 575-576
  que producen disoluciones ácidas, 572-575
Sangre
  como disolución reguladora, 601
  pH de la, 593, 601
Saponificación, 964
Saturado, **409**, **952**
Scheele, Karl Wilhelm, 747
Schrödinger, Erwin, 158
Sec-, 946
Segunda ley de la termodinámica, 647, 659-661, 676
Segundo(s), 10
Seguridad pasiva, reactores nucleares y, 920
Selenio, 9, 796-797
  fotocopiadoras y, 804
  propiedades del, 796
Semiconductores, **9**, 744, 865, **877**-880
  aplicaciones de los, 880-884
  dopados, 879
  nanopartículas y, 893
  tipo *n*, **879**, 881
  tipo *p*, **879**, 881
  usados en LED, 882
Semimetales, 6, 9, 771
Semipermeable, 423
Serie
  de actividades, **122**-124, 202, 741
  de Balmer, 167
  de Brackett, 153
  de Lyman, 153-154, 167
  de Paschen, 153
  de Pfund, 153
  espectroquímica, **852**
Serina, 984
Sevoflurano, 342-343
Sievert (Sv), 924-925
Silicatos, **782**-784, 866-867
Sílice, 385-386, 783
Silicio, 9, 148, 771, 776-777, 781-785
  carburo de, 887-888, 891
  configuración electrónica del, 171
  en celdas solares, 884
  energías de ionización, 191
  nitruro de, 887-888
  silicatos, **782**-784
  símbolo del, 3
  tetracloruro de, 395
Silvita, 202
Símbolos
  elementos, 3
  isótopos, 42-43
  químicos, 72-73
Sinterización, 889
Sistema, 276
Sistema de Índice Combinado de ADN (CODIS), 1008
Sistema Internacional de Unidades (SI), *10*
Sitio activo, 484
Smalley, Richard E., 778
Sobrevoltaje, **717**
Sodio, 4-5, 8, 121, 771
  acuoso
    hipoclorito de, 802
  azida de, 327
  bromuro de, 125
  carbonato de, 780
  ciclamato de, 25
  cloruro de, 7, 53, 227, 390
    calor específico y capacidad calorífica molar, 287
  celda unitaria, 382
  disolución del, 108, 109, 401, 650-651
  electrólisis del, 716-718
  enlaces iónicos, 50-51
  formación del, 195-196
  producción de, 216
  propiedades físicas del, 226
  punto de fusión, 14
  configuración electrónica del, 171
  detección a la llama, 633
  energías de ionización, 191
  estado de oxidación del, 820
  hidróxido de, 52, 115, 201, 555, 687
    obtención industrial del, 719-720
  abundancia y usos del, 201-202
  perclorato de, 802
  preparación industrial del, 719, 870
  propiedades del, 201
  reacción con cloro, 185-186
  reactividad del, 204
  símbolo del, 3
  sulfito de, 127
  trifosfato de, 795
Sólido(s), 315, 353
  amorfo, **372**
  clases de, 372-374
  cristalino, **372**
    celdas unitarias, **378**-382
    empaquetamiento de esferas en, 376-378
    iónico, **50**, 194-199, **372**, 374, 382-383
    metálico, **373**-374
    molecular, **372**, 374
    red covalente, **372**-374, 384-386
  cristalografía con rayos X, 374-376
  energías libres estándar de formación, 667
  entropía y, 299
  entropías molares estándar, 658
  propiedades de equilibrio, 506
  solubilidad, 410-411
Solubilidad, **112**, **410**
  anfoterismo y, 628-629
  constante de producto de, **618**
  efecto del ion común, 622-623
  equilibrios de, 618-619
  estructura química y, 404
  factores que afectan la, 409-413
  formación de iones complejos, 624-628
  lineamientos, 112-114
  pH de disoluciones, 624
  presión y, 411-413
  producto de, (K_{ps}), **618**
    cálculo de cambio de energía libre a partir de, 675
    cálculo de la, a partir del, 619-622
    en ácido, 631
    medición, 619-622
  temperatura y, 410-411
Soluto, 84, **400**
  no volátil, 413-417
  volátil, 418-419
Solvatado, 401
Sosa
  cáustica (hidróxido de sodio), 52, 115, 201, 555, 687, 719-720
  de lavandería, 780
Sublimación, 196, **283**, 365
  entalpía, 283-284
Subniveles, **160**
Sulfato, 57, 59, 112
  de metilo, 390
  ion, 51
Sulfito, 57, 59
Superconductores, 865, **883**-887
  aplicaciones de los, 886-887
  imanes y, 886
Superfosfato triple, 795
Supernova, 930
Superóxidos, 203, **750**, 754-755
Suspensiones, 399
Sustrato, **484**

T

Tabla periódica, **3**-6, 147
  configuración electrónica y, 173-175
  desarrollo de la, 148-149
  elementos
    del bloque *d*, **173**-174
    del bloque *f*, **173**-174
    del bloque *p*, **173**-174
    del bloque *s*, **173**-174
    de transición, 814
  metales, 867
  tendencias
    de electronegatividad en la, 227-228
    en los elementos de los grupos representativos, 770-772
Talco, 783
Talidomida, 266
Talio, 209, 774
Tecnecio, 911
  99m, 908, 928-929
Teflón, 210
Teluro, 9, 771, 796-797
Temperatura, 10, **275**
  cambios
    de fase y, 366
    en mezclas en equilibrio, 524-526
  constantes de equilibrio y, 529
  de transición superconductora (T_c), **883**
  densidad y, 16
  efectos sobre el azufre, 798
  energía
    cinética y, 336
    del gas ideal y, 655
    libre y, 301-302
  entropía y, 656-657
  fuerzas intermoleculares en líquidos y, 364
  medición de la, 1, 12-14
  molalidad y, 407
  presión
    atmosférica y, 338
    de vapor y, 370-371
    normal (TPE) y, **325**
  solubilidad y, 410-411
  teoría cinético-molecular de los gases, 333-334
  velocidades de reacción y, 471-474
  volumen y, 321-322
  y presión normales (TPE), **325**
Tensión superficial, **364**
Teoría, 2
  atómica, 35-37
  cinético-molecular, **332**-335, 472
    evaporación y, 368-369
  de bandas, 873-875
  de campo cristalino, **849**-854
  de colisiones, **471**
  de la relatividad especial, 157
  de orbitales moleculares, 239, **257**, 872-875
    molécula de hidrógeno, 256-259
    otras moléculas diatómicas, 259-261
    peróxidos y, 754
    semiconductores y, 878
    teoría del enlace de valencia y, 262
  del enlace de valencia, **250**-251, 846-850
Ter-, 946
Terapia de radiación interna, 928
Termistores, 774
Termodinámica, **647**, 649-653
  cambios de energía libre, 664-667, 669-671
  energía libre, 662-664, 667-669
    equilibrio químico y, 671-675
  entropía, 649-653, **658**-659, 676-677
    probabilidad y, 653-655
    temperatura y, 656-657
  primera ley de la, 659
  procesos espontáneos, **647**-653
  segunda ley de la, 647, 659-661, 676
  tercera ley de la, **656**
Termómetro, 1
Termoquímica, **273**
Termosfera, 339
Testosterona, 962
Tetra-, 56, 832, 945
Tetracloruro de carbono, 355
Tetrafluoroborato, 390
Tetrakis-, 833
Thomson, J. J., 37
Tiempo, 10
Tierra
  abundancia de elementos en la, 4, 201, 206, 209-210
  agua en la, 758-759
  atmósfera, 338-341
  azufre en la corteza de la, 797
  densidad de la, 16
  elementos de grupos representativos en la corteza de la, 769
  hidrógeno y, 738
  oxígeno y, 747
  titanio en la corteza de la, 855
Timina, 1001
Tiosulfato, 57
Tirosina, 984
Titanio, 121, 715, 813, 816, 855, 865
  anodizado de, 725
  etóxido de, 889
Titulación(es), 88-90, 405
  ácido
    -base, 89-90
    débil-base fuerte, 610-613
    diprótico-base fuerte, 615-617
    fuerte-base débil, 613-615
    fuerte-base fuerte, 608-610, 612
    poliprótico-base fuerte, 615-618
  curvas de pH de titulación, **607**-608
  redox, **133**-135
Tolueno, 296, 418, 427-428, 956
Tóner, 805
Torio *234*, 905
Tornasol, 543
Torr, 317
Torricelli, Evangelista, 317
Tostación, **868**
Toxicidad, 25
Trabajo (w), **278**
  de expansión, 278-280
  de presión-volumen, 278-280
Traducción, **1005**, 1007
Transcripción, **1005**-1006
Transistores, 880, 884
Transmutación nuclear, **922**-923
Trayectoria libre media, 335
Tremolita, 783
Treonina, 984
Tri-, 832, 945
Triacilgliceroles, **998**
Trifluorometanosulfonato, 390
Trimetilamina, 569, 960
Trimetilgalio, 882
Trinitrotolueno (TNT). 283, 957
Tripéptido, 983
Triple enlace, **231**, 255
Triptófano, 984
Tris-, 833
Trisenox, 25
Tritio, 42, 738, 908
Trona, 202
Troposfera, 339-340
Tungsteno, 869, 913

U

Unidad(es)
  conversión entre, 21-24
  de aceleración, 14
  de área, 14
  de concentración, 404-409
  derivadas, 14-15
    para medir densidad, 16-17
    para medir volumen, 14-15
  fórmula, **70**
  Sistema Internacional de, **10**
Unión(es)
  n-p-n, 884
  p-n, 880-881, 883
  p-n-p, 884
Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, 832, 944
Universo
  entropía creciente del, 676-677
  hidrógeno en el, 738

origen de los elementos químicos y el, 930
Uracilo, 1001
Uranio, 336, 920
233, 918
235, 42, 908, 918-921
238, 905, 914, 919-920
Urea, 104, 266, 683
-uro, 53, 56

V

Valencia
banda de, **877**
capa de, **173**
configuración electrónica de la, 173-175, 796
Valina, 984
catión, 618
Valor LD_{50}, 25
Van der Waals, Johannes, 357
Vanadio, 816-817, 820-821
Velocidad(es)
de decaimiento radiactivo, 907-911
de la luz, 151
de reacción, 439-444
inicial, *U*
método de la, 446-451, 480
instantánea, 443
molecular, 334-335
paso determinante de la, **466**
promedio, 334-335
unidades de, 14
Vida media, **455**-458
de radioisótopos, 908-910
Vidrio, 386, 887
de borosilicato (Pyrex), 386
electrodo del, 705
Vinilo
cloruro de, 312, 356, 683
monómero de, **967**
Viscosidad, **363**-364
Vitamina
A (retinol), 25, 973
C (ácido ascórbico), 92, 269, 543, 558, 639, 970
Volta, Alessandro, 687
Voltaje de celda, **694**
Volumen
cambios en mezcla en equilibrio, 521-523
cantidad y, 322-324
medición, 14-15
molar estándar, **323**, 325
temperatura y, 321-322
trabajo de expansión y, 278-280
unidades de, 14
uso de densidad para calcularlo, 17
Von Laue, Max, 374

W

Waage, Peter, 500
Werner, Alfred, 827
Winkler, C. A., 786

X

Xenón, 8, 213, 214, 215
tetrafluoruro de, 247
Xerografía, 804

Y

Yeso, 207
Yodo, 4-5, 8-9, 761, 803
123, 908
131, 928
abundancia y usos del, 211
como molécula diatómica, 48
propiedades del, 210
símbolo del, 3

Z

Zafiro, 209
Zeolitas, 783
Zirconia, 887-888
Zirconio, 870

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM SCIENTIARUM PRINCIPIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Créditos de fotografías

(A) = (arriba); **(B)** = (abajo); **(C)** = (centro); **(I)** = (izquierda); **(D)** = (derecha)

Páginas preliminares: vi (I): Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **vi (D):** Getty Images, Inc.; **vii (I):** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **vii (D):** © Christophe Boisvieux/CORBIS, todos los derechos reservados; **viii (I):** © Jose Fuste Raga/CORBIS, todos los derechos reservados; **viii (D):** Getty Images, Inc.; **ix (I):** © Carl & Ann Purcell/CORBIS, todos los derechos reservados; **ix (D):** Peter French/PacificStock.com; **x (I):** imagen propiedad de SAI; **x (D):** Getty Images, Inc-Purestock; **xi (I):** Dr. Philippa Uwins, Whistler Research Pty./Photo Researchers, Inc.; **xi (D):** © David A. Northcott/CORBIS, todos los derechos reservados; **xii (I):** Animals Animals/Earth Scenes; **xii (D):** Richard Megna/ Fundamental Photographs, N.Y.; **xiii (I):** Harry Taylor © Dorling Kindersley; **xiii (D):** Joseph De Sciose/AGE Fotostock America, Inc.; **xiv (I):** Alamy Images; **xiv (D):** Art Resource, N.Y.

Capítulo 1: 1, Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **2 (AI),** Art Resource, N.Y.; **2 (AD),** Getty Images, Inc.; **2 (B),** McCracken Photographers, Inc./Pearson Education/PH College; **5,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **7,** McCracken Photographers, Inc./Pearson Education/ PH College; **8 (AD),** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **8 (AD),** Stephen Frisch/Stock Boston; **8 (BI),** McCracken Photographers, Inc./Pearson Education/PH College; **8 (BD),** Stephen St. John/National Geographic Image Collection; **9 (AI),** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **9 (AD),** McCracken Photographers, Inc./Pearson Education/PH College; **9 (B),** © David Bathgate/CORBIS, todos los derechos reservados; **11,** Alamy Images Royalty Free; **12 (A),** McCracken Photographers, Inc./Pearson Education/PH College; **12 (B),** Dr. Tony Brain/Science Photo Library/Photo Researchers, Inc.; **14,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **15,** McCracken Photographers, Inc./Pearson Education/ PH College; **16 (A),** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **16 (B),** Faint, Grant V./Getty Images Inc./Image Bank; **17,** McCracken Photographers, Inc./Pearson Education/PH College; **18,** McCracken Photographers, Inc./Pearson Education/PH College; **19,** McCracken Photographers, Inc./Pearson Education/PH College; **21,** Getty Images, Inc.; **22,** Dennis Kunkel/Phototake N.Y.; **23,** Mario Anzuon/Corbis/Reuters America LLC; **25,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.

Capítulo 2: 33, Getty Images, Inc.; **34,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **35 (A),** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **35 (B),** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **36,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **37 (A),** Dr. E.R. Degginger/Color-Pic, Inc.; **37 (B),** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **40,** Jerry Driendl/Image Bank/Getty Images; **42,** Fred Morris/Gnu Images/ Corbis/Stock Market; **46,** Tom Till/Alamy Images; **47,** UPI/Corbis-Bettmann; **50,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **51,** Richard M. Busch; **53,** Martin Harvey/DRK Photo; **54,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **60,** Hewlett-Packard Laboratories/Photo Researchers, Inc.

Capítulo 3: 69, Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **71 (A),** Gregg Adams/Getty Images Inc.-Stone Allstock; **71 (B),** Corbis Digital Stock; **73,** Jean Marc Barey/Agence Vandystadt/Photo Researchers, Inc.; **74,** Phil Degginger/Color-Pic, Inc.; **75,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **78,** David Young-Wolff/PhotoEdit Inc.; **85,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **86,** Tony Freeman/PhotoEdit Inc.; **87,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **88,** Richard Megna/ Fundamental Photographs, N.Y.; **90,** Ed Degginger/Color-Pic, Inc.; **98 (A),** Library of Congress; **98 (B),** Science Photo Library/Photo Researchers, Inc.

Capítulo 4: 107 (A), H.W. Hesselmann/Alamy Images; **107 (B),** McCracken Photographers, Inc./Pearson Education/PH College; **109,** Richard Megna/ Fundamental Photographs, N.Y.; **111,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **112,** McCracken Photographers, Inc./Pearson Education/ PH College; **115,** McCracken Photographers, Inc./Pearson Education/ PH College; **117,** McCracken Photographers, Inc./Pearson Education/PH College; **120,** De Agostini Editore Picture Library; **122,** McCracken Photographers, Inc./Pearson Education/PH College; **123 (I),** Peticolas/Megna/ Fundamental Photographs, N.Y.; **123 (D),** Kip Peticolas y Richard Megna/ Fundamental Photographs, N.Y.; **125,** Phil Degginger/Color-Pic, Inc.; **127,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **129,** Tom Pantages; **134,** McCracken Photographers, Inc./Pearson Education/PH College; **135,** Tom Pantages; **136,** Getty Images, Inc.; **138,** Jan Callagan/Phototake N.Y.

Capítulo 5: 147, © F.Le Diascorn/Rapho/Photo Researchers, Inc.; **149,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **150,** Phillip Long/Getty Images Inc.-Stone Allstock; **151,** © Richard Cummins/CORBIS, todos los derechos reservados; **152 (I),** Pictor/ImageState/International Stock Photography Ltd.; **152 (D),** Bates, Littlehales/Animals Animals/Earth Scenes; **153,** Tom Pantages; **156,** © Roger Wood/CORBIS, todos los derechos reservados; **158,** Edward Kinsman/Photo Researchers, Inc.; **164,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **178,** KRT News en Newscom.com/NewsCom

Capítulo 6: 185, © Christophe Boisvieux/CORBIS, todos los derechos reservados; **195 (A),** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **195 (B),** Ed Degginger/ Color-Pic, Inc.; **201 (A),** Phil Degginger/Color-Pic, Inc.; **201 (B),** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **202,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **204,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **205,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **206 (A),** Karl Hartmann/Traudel Sachs/Phototake N.Y.; **206 (B),** E.R. Degginger/Color-Pic, Inc.; **207,** Phil Degginger/Color-Pic, Inc.; **208,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **209 (A),** Alan Schein Photography/ Corbis/Bettmann; **209 (B),** Carey B. Van Loon; **211,** Index Stock Imagery, Inc.; **212,** © Carl & Ann Purcell/CORBIS, todos los derechos reservados; **214,** Jeffrey L. Rotman/Corbis/Bettmann; **216,** Marli Miller

Capítulo 7: 223, © Jose Fuste Raga/CORBIS, todos los derechos reservados; **226,** McCracken Photographers/Pearson Education/PH College; **259,** McCracken Photographers/Pearson Education/PH College; **263,** David Young-Wolff/PhotoEdit Inc.; **264,** Phil Degginger/Color-Pic, Inc.

Capítulo 8: 273, Getty Images, Inc.; **274,** © Dex Images/CORBIS; **275,** © Ashley Cooper/CORBIS, todos los derechos reservados; **277,** Dorian Hanner; **278,** Lori Adamski Peek/Getty Images Inc.-Stone Allstock; **280,** Andrew Douglas/ Masterfile Stock Image Library; **284,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **287,** John E. McMurry; **288,** McCracken Photographers/Pearson Education/ PH College; **293,** Fred Lyon/Fred Lyon Pictures; **294,** Ed Degginger/Color-Pic, Inc.; **297 (A),** David Scott Smith/The Stock Connection; **297 (B),** Spencer Grant/Stock Boston; **298,** Phyllis Picardi/Stock Boston; **299 (I),** D. Van Kirk/Getty Images Inc.-Image Bank; **299 (C),** Frank Spinelli/Getty Images Inc.-Stone Allstock; **299 (D),** Ezio Geneletti/Getty Images Inc.-Image Bank; **301,** Kristen Brochmann/Fundamental Photographs, N.Y.; **305,** Ron Stroud/ Masterfile Stock Image Library

Capítulo 9: 315, © Carl & Ann Purcell/CORBIS, todos los derechos reservados; **316,** Kaz Mori; **317,** NASA Headquarters; **319,** Keren Su/Stock Boston; **321,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **322,** William Johnson/Stock Boston; **326,** E.R. Degginger/Color-Pic, Inc.; **327,** Donald Johnston/Getty Images Inc.-Stone Allstock; **330,** E.R. Degginger/Color-Pic, Inc.; **331,** David B. Fleetman/SeaPics.com; **336,** U.S. Department of Energy/Photo Researchers, Inc.; **339 (A),** David R. Frazier/Photo Researchers, Inc.; **339 (B),** Michael y Barbara Zimmerman/Grant Heilman Photography, Inc.; **341,** NASA/ Goddard Space Flight Center; **342,** © Charlotte Zeepvat

Capítulo 10: 353, © Kevin Schafer/CORBIS, todos los derechos reservados; **357,** David Taylor/Science Photo Library/Photo Researchers, Inc.; **362,** Rick Rusing/ Getty Images Inc.-Stone Allstock; **364 (A),** Hermann Eisenbeiss/Photo Researchers, Inc.; **364 (B),** Tom Pantages; **366 (A),** Rod Kaye Photography L. L. C.; **366 (B),** AP Wide World Photos; **369,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **371,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **373 (I),** Jeffrey A. Scovil Photography; **373 (D),** Ryan McVay/Getty Images, Inc.-Photodisc.; **374,** Pearson Education/PH College; **377,** Tony Mendoza/ Stock Boston; **378,** Tom Servais/Jupiter Images-Stock Connection; **384,** General Electric Corporate Research & Development Center; **385,** Eric Gaillard/Landov LLC; **386 (I),** Hunter, Jeff/Getty Images Inc.-Image Bank; **386 (D),** Linda Whitwam © Dorling Kindersley; **387,** Richard Megna/ Fundamental Photographs, N.Y.; **388,** Paul Silverman/ Fundamental Photographs, N.Y.; **390,** Peg Williams/United States Air Force Academy Department of Chemistry Research Center

Capítulo 11: 399, Peter French/PacificStock.com; **400,** © Judith Miller/ Dorling Kindersley/Lyon y Turnbull Ltd.; **401,** John Gaps III/AP Wide World Photos; **403,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **405,** Howard N. Kaplan/HNK Architectural Photography, Inc.; **410,** Charles D. Winters/Timeframe Photography Inc./Photo Researchers, Inc.; **412,** USC Catalina Hyperbaric Chamber; **423,** McCracken Photographers/Pearson Education/PH College; **425,** Jaime Reina/Agence France Presse/Getty Images; **427,** Thomas Kitchin/Tom Stack & Associates, Inc.; **430,** Photo Researchers, Inc.

Capítulo 12: 439, Alesandro Trovati/AP Wide World Photos; **440 (I),** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **440 (D),** Tom Meyers/Photo Researchers, Inc.; **445,** McCracken Photographers/Pearson Education/PH College; **450,** McCracken Photographers/Pearson Education/PH College; **454,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **463,** Robert B. Slobins/ PhotoEdit Inc.; **466,** Jeffry W. Myers; **471,** McCracken Photographers/Pearson Education/PH College; **477,** Tom Pantages; **478,** McCracken Photographers/ Pearson Education/PH College; **484,** Ken Eward/Biografx/Science Source/ Photo Researchers, Inc.

Capítulo 13: 497 (A), imagen propiedad de SAI; **497 (B),** Richard Megna/ Fundamental Photographs, N.Y.; **498,** AP Wide World Photos; **499,** Dennis MacDonald/PhotoEdit Inc.; **502,** Robert W. Ginn/PhotoEdit Inc.; **506,** Dirk Wiersma/Photo Researchers, Inc.; **515,** Keith Dannemiller/Corbis/SABA Press Photos, Inc.; **520,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **525 (A),** Charles D. Winters/Photo Researchers, Inc.; **525 (B),** Tom Pantages; **530,** Supersonic Aerospace International, LLC; **532,** Jon Burbank/The Image Works; **538,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.

Capítulo 14: 543, Getty Images, Inc.-Purestock; **554 (I),** Richard Megna/ Fundamental Photographs, N.Y.; **554 (C),** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **554 (D),** Runk/Schoenberger/Grant Heilman Photography, Inc.; **555,** Jim Strawser/Grant Heilman Photography, Inc.; **559,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **565,** Getty Images, Inc.; **569,** Leonard Lessin/Peter Arnold, Inc.; **572,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **580,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **582 (A),** Ben Osborne/Getty Images Inc.-Stone Allstock; **582 (BI),** Getty Images, Inc.; **582 (BD),** Will McIntyre/Photo Researchers, Inc.

Capítulo 15: 593, Dr. Philippa Uwins, Whistler Research Pty./Photo Researchers, Inc.; **594,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **595,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **598,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **603,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **605,** Donald Clegg y Roxy Wilson/Pearson Education/ PH College; **608,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **618,** Manfred Kage/Peter Arnold, Inc.; **619,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **620,** Ed Degginger/Color-Pic, Inc.; **621,** Photo Researchers, Inc.; **624 (A),** Muench Photography, Inc.; **624 (B),** Corbis Royalty Free; **625,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **628,** Dan McCoy/Rainbow; **629,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **630,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **632,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **633,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **634 (A),** Biology Media/Photo Researchers, Inc.; **634 (B),** Jean-Marc Loubat/Agence Vandystadt/Photo Researchers, Inc.

Capítulo 16: 647, © David A. Northcott/CORBIS, todos los derechos reservados; **649 (A),** Gary Moon/Index Stock Imagery, Inc.; **649 (B),** John Kaprielian/ Photo Researchers, Inc.; **653,** Paul Silverman/Fundamental Photographs, N.Y.; **661 (A),** James H. Karales/Peter Arnold, Inc.; **661 (B),** Nancy Simmerman/Getty Images Inc.-Stone Allstock; **674,** Richard Megna/ Fundamental Photographs, N.Y.; **676,** NASA, ESA y J. Hester y A. Loll (Arizona State University); **677,** U.S. Department of Agriculture

Capítulo 17: 687, Chicago Transit Authority; **688,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **689,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **690,** Ed Degginger/Color-Pic, Inc.; **709,** Liz Strenk/SuperStock, Inc.; **710,** Tony Freeman/ PhotoEdit Inc.; **711,** Michael Dalton/Fundamental Photographs, N.Y.; **712,** © CORBIS, todos los derechos reservados; **714 (A),** Porter Gifford/Getty Images, Inc.-Liaison; **714 (B),** Zandria Muench Beraldo/ Muench Photography, Inc.; **715,** Courtesy of Seven Cycles, www.sevencycles .com; **721,** Science VU-AMAX/ Visuals Unlimited; **722,** Bill Gallery/Stock Boston; **725 (A),** Ed Degginger/Color-Pic, Inc.; **725 (B),** Bill Seeley/Reactive Metals Studio, Inc.; **729,** E.R. Degginger/Color-Pic, Inc.; **731,** Richard Megna/ Fundamental Photographs, N.Y.; **733,** Jim Varney/Photo Researchers, Inc.

Capítulo 18: 737, Animals Animals/Earth Scenes; **738,** National Optical Astronomy Observatories; **739,** Runk/Schoenberger/Grant Heilman Photography, Inc.; 742, SuperStock, Inc.; **743,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; 747, Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **748,** Getty Images, Inc.; **750 (I),** McCracken Photographers/Pearson Education/PH College; **750 (C**), Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **750 (D),** Tom Bochsler/Pearson Education/PH College; **753,** Dennis O'Clair/Getty Images Inc.-Stone Allstock; **754,** Richard Megna/ Fundamental Photographs, N.Y.; **756,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **757,** Richard Megna/Funda-mental Photographs, N.Y.; **758,** Paul Silverman/Fundamental Photographs, N.Y.; **760,** Sheila Terry/Photo Researchers, Inc.; 761, Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **762,** Robert Galbraith/Landov LLC

Capítulo 19: 769, Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **774 (I),** Paul Silverman/Fundamental Photographs, N.Y.; **774 (D),** Hank Morgan/ Science Source/Photo Researchers, Inc.; 775, U.S. Borax Inc.; **778,** Michael J. Bronikowski, California Institute of Technology/Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA.; **780,** © Peter Turnley/CORBIS; **781,** Robert Semeniuk/ Corbis/Stock Market; **782 (A),** Photo Courtesy of Texas Instruments Incorporated; **782 (B),** Jeffrey A. Scovil/Jeffrey A. Scovil Photography; **783,** Jeffrey A. Scovil/Jeffrey A. Scovil Photography; **784 (AD),** Runk/Schoenberger/ Grant Heilman Photography, Inc.; **784 (AD),** Barry L. Runk/Grant Heilman Photography, Inc.; **784 (BI),** Roberto de Gugliemo/Science Photo Library/ Photo Researchers, Inc.; **784 (BD),** E.R. Degginger/Color-Pic, Inc.; 786 **(A),** Barry L. Runk/Grant Heilman Photography, Inc.; **786 (BI),** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **786 (BC),** Stephen Frisch; **786 (BD),** Stephen Frisch; **787 (IA),** Harry Taylor © Dorling Kindersley; **787 (IB),** Russ Lappa/Science Source/Photo Researchers, Inc.; 787 **(D),** Paul Silverman/Fundamental Photographs, N.Y.; **790 (I),** Donald Clegg y Roxy Wilson/Pearson Education/PH College; **790 (C),** Donald Clegg y Roxy Wilson/ Pearson Education/PH College; **790 (D),** Richard Megna/ Fundamental Photographs, N.Y.; **791,** Kristen Brochmann/Fundamental Photographs, N.Y.; **792,** Tom Bochsler/Pearson Education/PH College; **793,** Richard Megna/Fundamen-tal Photographs, N.Y.; **794,** Richard Megna/ Fundamental Photographs, N.Y.; **795,** U.S. Department of Agriculture; **796,** Kent Knudson; **797 (A),** Stephen Frisch; **797 (B),** Specimen from North Museum, Franklin y Marshall College. Fotografía de Runk/Schoenberger/ Grant Heilman Photography, Inc.; **798 (A),** Manfred Kage/Peter Arnold, Inc.; **798 (B),** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **799,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.

Capítulo 20: 813, Harry Taylor © Dorling Kindersley; **817,** Paul Silverman/ Fundamental Photographs, N.Y.; **820,** Richard Megna/ Fundamental Photographs, N.Y.; **822,** Jason Seley (1919-1983), Hércules en Itaca I, 1980–81. Escultura, acero soldado, 342.9 cm., obsequio del artista, Herbert F. Johnson Museum of Art, Cornell University. Fotografía de Robert Barker, Director, Cornell University Photography; **823 (A),** Donald Clegg y Roxy Wilson/Pearson Education/PH College; **823 (B),** Richard Megna/ Fundamental Photographs, N.Y.; **824,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **825 (A),** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **825 (B),** Dale Boyer/Photo Researchers, Inc.; **826,** Paul Silverman/

Fundamental Photographs, N.Y.; **833,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **834,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **836,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **844 (I),** Richard Megna/ Fundamental Photographs, N.Y.; **845,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.; **855,** Ed Kashi/Phototake N.Y.; **860,** Phil Degginger/ Color-Pic, Inc.; **861,** Richard Megna/Fundamental Photographs, N.Y.

Capítulo 21: 865 (A), Joseph De Sciose/AGE Fotostock America, Inc.; **865 (B),** Dan McCoy/Rainbow; **866 (I),** Barry L. Runk/Grant Heilman Photography, Inc.; **866 (C),** Karl Hartmann/Traudel Sachs/Phototake N.Y.; **866 (D),** Jeffrey A. Scovil/Jeffrey A. Scovil Photography; **868,** Paul Silverman/ Fundamental Photographs, N.Y.; **869,** Runk/Schoenberger/Grant Heilman Photography, Inc.; **870,** Erich Hartmann/Magnum Photos, Inc.; **872 (A),** Science VU/Visuals Unlimited; **872 (B),** Peter Poulides/Getty Images Inc.-Stone Allstock; **883,** PhotoLink/Getty Images-Photodisc; **884,** Intel Corporation Pressroom Photo Archives; **885,** Chemical Design Ltd./Science Photo Library/Photo Researchers, Inc.; **886 (A),** Phil Degginger/Color-Pic, Inc.; **886 (B),** © Paul Souders/CORBIS, todos los derechos reservados; **888,** GTE Laboratories Incorporated; **889,** Corning Incorporated; **891,** Northrop Grumman Corporation/Military Aircraft Systems Division; **893 (AI),** Dr Mathias Brust; **893 (AD),** © OZ Productions/Westlight/ CORBIS, todos los derechos reservados; **893 (B),** S. Asokan, K.M. Krueger, A. Alkhawaldeh, A.R. Carreon, Z. Mu, V.L. Colvin, N.V. Mantzaris, y M.S. Wong, "The Use of Heat Transfer Fluids in the Synthesis of Highquality CdSe Quantum Dots, Core/Shell Quantum Dots, and Quantum Rods", Nanotechnology 16, 2000–2011 (2005). Subashini Asokan y Michael Wong/Rice University; **894,** Dr. Raoul Kopelman

Capítulo 22: 903, Joe Cavaretta/AP Wide World Photos; **908,** David Parker/Photo Researchers, Inc.; **910,** Inga Spence/Index Stock Imagery, Inc.; **919,** Olivier Blaise/Gamma Press USA, Inc.; **920,** Joseph Sohm/Photo Researchers, Inc.; **922,** Fermilab Visual Media Services; **923,** Yoav Levy/ Phototake N.Y.; **924 (A),** Rennie Van Munchow/Phototake N.Y.; **924 (B),** PerkinElmer, Inc.; **926,** Eurelios/ Phototake N.Y.; **928 (A),** Keith Brofsky/Getty Images Inc.- PhotoDisc; **928 (B),** Martin Dohrn/Science Photo Library/Photo Researchers, Inc.; **929 (I),** Roger Tully/Getty Images Inc.-Stone Allstock; **929 (D),** Scott Camazine/Photo Researchers, Inc.; **930 (A),** NASA, ESA, M. Robberto (Space Telescope Science Institute/ ESA) y the Hubble Space Telescope Orion Treasury Project Team; **930 (B),** NASA/Marshall Space Flight Center

Capítulo 23: 937, Alamy Images; **939,** Gary Holscher/Getty Images Inc.- Stone Allstock; **949,** Jeremy Hardie/Getty Images Inc.-Stone Allstock; **956,** Lance Nelson/Corbis/Stock Market; **957,** Anna Clopet/Corbis/ Bettmann; **960,** Grant Faith/Getty Images Inc.-Photographer's Choice Royalty Free; **964,** Richard Weiss/Silver Burdett Ginn; **968 (A),** Richard Pasley/Stock Boston; **968 (B),** Hughes Martin/Corbis/Bettmann; **970,** Paul S. Howell/Getty Images, Inc.-Liaison

Capítulo 24: 979 (A), Art Resource, N.Y.; **979 (B),** © Kevin Fleming/CORBIS, todos los derechos reservados; **983,** George D. Lepp/Corbis/Bettmann; **985,** Mark Gibson/Alamy Images; **991 (A),** Gregory G. Dimijian/Photo Researchers, Inc.; **991 (B),** Leander/Alamy Images; **997,** Jim Anderson/Woodfin Camp & Associates; **1000,** Darrell Gulin/Getty Images Inc.-Stone Allstock; **1005,** Michael Freeman/Phototake N.Y.; **1008,** The Maryland Historical Society, Baltimore, Maryland

FUNDADA EN 1620 QUITO

FACTORES DE CONVERSIÓN Y RELACIONES ÚTILES

Longitud

Unidad del SI: metro (m)

1 km = 10^3 m = 0.621 37 mi
1 mi = 5280 ft = 1760 yd = 1.6093 km
1 m = 10^2 cm = 1.0936 yd
1 in = 2.54 cm (exactamente)
1 cm = 0.393 70 in
1 Å = 10^{-10} m = 100 pm

Masa

Unidad del SI: kilogramo (kg)

1 kg = 10^3 g = 2.2046 lb
1 lb = 16 oz = 453.59 g
1 oz = 28.35 g
1 ton = 2000 lb = 907.185 kg
1 tonelada métrica = 10^3 kg = 1.102 tons
1 uma = 1.660 54 × 10^{227} kg

Temperatura

Unidad del SI: kelvin (K)

0 K = −273.15 °C = −459.67 °F
K = °C + 273.15
$°C = \frac{5}{9}(°F - 32)$
$°F = \frac{9}{5}(°C) + 32$

Energía (derivada)

Unidad del SI: joule (J)

1 J = 1 (kg · m^2)/s^2 = 0.239 01 cal
= 1 C × 1 V
1 cal = 4.184 J (exactamente)
1 eV = 1.602 176 × 10^{-19} J
1 MeV = 1.602 176 × 10^{-13} J
1 kWh = 3.600 × 10^6 J
1 Btu = 1055 J

Presión (derivada)

Unidad del SI: pascal (Pa)

1 Pa = 1 N/m^2 = 1 kg/(m · s^2)
1 atm = 101,325 Pa = 1.013 25 bar
= 760 mm Hg (torr)
= 14.70 lb/in^2
1 bar = 10^5 Pa

Volumen (derivada)

Unidad del SI: metro cúbico (m^3)

1 L = 10^{-3} m^3 = 1 dm^3 = 10^3 cm^3
= 1.0567 qt
1 gal = 4 qt = 3.7854 L
1 cm^3 = 1 mL
1 in^3 = 16.4 cm^3

CONSTANTES FUNDAMENTALES

Unidad de masa atómica	1 uma	= 1.660 539 × 10^{-27} kg
	1 g	= 6.022 142 × 10^{23} uma
Número de Avogadro	N_A	= 6.022 142 × 10^{23}/mol
Constante de Boltzmann	k	= 1.380 650 × 10^{-23} J/K
Carga elemental	e	= 1.602 176 × 10^{-19} C
Carga del electrón	$-e$	= −1.602 176 × 10^{-19} C
Relación de carga a masa del electrón	$-e/m_e$	= −1.758 820 × 10^{11} C/kg
Masa del electrón	m_e	= 5.48= 799 × 10^{-4} uma
		= 9.109 382 × 10^{-31} kg
Constante de Faraday	F	= 9.648 534 × 10^4 C/mol
Constante del gas	R	= 8.314 472 J/(mol · K)
		= 0.082 0582 (L · atm)/(mol · K)
Masa del neutrón	m_n	= 1.008 66= uma
		= 1.674 927 × 10^{-27} kg
Pi	π	= 3.141 592 6536
Constante de Planck	h	= 6.626 069 × 10^{-34} J · s
Masa del protón	m_p	= 1.007 276 uma
		= 1.672 622 × 10^{-27} kg
Constante de Rydberg	R	= 1.097 373 × 10^7/m
Rapidez de la luz	c	= 2.997 924 58 × 10^8 m/s

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIA SAPIENTIA
FUNDADA EN 1826
QUITO

ÍNDICE DE LA INFORMACIÓN IMPORTANTE

Tema	Tabla/figura	Página
Abundancia de los elementos	Figura 19.1	769
Afinidades electrónicas	Figura 6.5	193
Aniones y cationes de grupos representativos	Figura 2.11	53
Componentes del agua de mar	Tabla 18.3	759
Composición del aire	Tabla 9.1	316
Configuraciones electrónicas	Figura 5.17	172
Constantes de disociación de ácido para cationes metálicos hidratados	Tabla C.2	A-15
Constantes de disociación de ácidos débiles	Tabla C.1	A-14
Constantes de formación para iones complejos	Tabla C.6	A-17
Constantes de producto de solubilidad (K_{ps})	Tabla C.4	A-16
Constantes de disociación de bases	Tabla C.3	A-15
Constantes de disociación para ácidos polipróticos	Tabla 14.3	565
Constantes de producto de solubilidad en ácido (K_{psa})	Tabla C.5	A-17
Densidad del agua a distintas temperaturas	Figura 1.7	16
Energía molecular y RPECV	Tabla 7.4	248
Energías de ionización	Figura 6.3	189
Energías de ionización (mayores)	Tabla 6.2	191
Energías de disociación de enlace	Tabla 7.1	225
Energías de red	Tabla 6.3	198
Electronegatividades	Figura 7.4	228
Esquema de clasificación de estereoisómeros	Figura 20.16	835
Estructuras de aminoácidos	Figura 24.2	984
Fuentes minerales de metales	Figura 21.2	867
Grupos funcionales en moléculas orgánicas	Tabla 23.2	951
Hidruros binarios de elementos de los grupos representativos	Figura 18.2	743
Iones de metales de transición	Figura 2.12	54
Iones poliatómicos	Tabla 2.3	57
Óxidos de elementos de grupos representativos	Figura 18.6	751
Potenciales de reducción estándar	Apéndice D	A-18, A-19
Prefijos de múltiplos de unidades del SI	Tabla 1.4	11
Presión de vapor de agua a varias temperaturas	Tabla 10.8	370
Principales 10 productos químicos (producción de EUA en 2004)	Tabla 19.1	770
Procesos de decaimiento radiactivo	Tabla 22.1	906
Propiedades del agua	Apéndice E	A-20
Propiedades termodinámicas de sustancias inorgánicas	Tabla B.1	A-9, A-12
Propiedades termodinámicas de sustancias orgánicas	Tabla B.2	A-13
Radios atómicos	Figura 5.29	176
Separación de cationes metálicos en análisis cualitativo	Figura 15.18	632
Serie de actividad de los elementos	Tabla 4.3	123
Valores de pH de algunas sustancias comunes	Figura 14.3	552

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SCIENTIARUM
FUNDADA EN 1620
QUITO